



*Российская Академия Наук*

# ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

2/2021 (12)

**ХИМИЯ И  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

выпуск 5

Апатиты  
2021

0+

2/2021(12)  
издается с декабря 2010 г.

УДК 54  
ISSN 2307-5252

*Российская Академия Наук*

0+

# ТРУДЫ

Кольского научного центра

## ХИМИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

выпуск 5

Доклады

XV Всероссийской научно-технической конференции  
молодых ученых, специалистов и студентов вузов  
«Научно-практические проблемы в области химии  
и химических технологий», 21–23 апреля 2021 г.

### 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 02.06.2021.  
Дата выхода в свет 13.12.2021.  
Формат бумаги 60×84 1/8.  
Усл. печ. л. 35,1. Заказ № 13. Тираж 500 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

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Абдурахмонов О. Э., Алисултанов М. Э., Юртов Е. В.	11
Абдурахмонов О. Э., Вертаева Д. А., Юртов Е. В.	14
Авазбекова А. А., Джураев Х. Б.	17
Агафонов Д. Г., Садыхов Г. Б., Копьев Д. Ю., Анисонян К. Г.	21
Атмаджиди А. С., Гончаров К. В.	24
Бозоров А. Н., Сафаров А. Р.	26
Бочарова И. В., Куншина Г. Б.	30
Быков П. А., Калашников И. Е., Кобелева Л. И., Колмаков А. Г., Михеев Р. С.	36
Веляев Ю. О., Майоров Д. В.	42
Веляев Ю. О., Майоров Д. В.	48
Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Кометиани И. Б.	54
Ветрова Д. А., Кузнецов С. А.	60
Виноградов В. Ю., Калинкин А. М., Кузнецов В. Я.	66
Воробьев Д. А., Сидорова О. В., Палатников М. Н., Кадетова А. В.	72

Грязнова Д. В., Калашникова Г. О., Дворникова А. М., Касиков А. Г.	Армбрустерит как перспективный материал для современного материаловедения.....	77
	Изучение возможности селективной экстракции рения смесью алифатических спирта и кетона из кислых растворов переработки ренийсодержащих отходов.....	83
Евстропова П. Е.	Влияние структуры фосфатов титана на сорбционные свойства.....	87
Железнова М. В., Дьякова Л. В., Касиков А. Г.	Получение сульфата никеля из полупродуктов Кольской ГМК.....	92
Жилякова Е. А., Халипова О. С., Козик В. В.	Получение сфер на основе NiO с использованием катионитов с гелевой и макропористой структурами.....	97
Загоскин П. С., Широких С. А., Фенин А. А., Королёва М. Ю.	Изучение влияния параметров процесса получения на структуру высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола.....	103
Захаров К. В., Андреев Д. Е., Юхвид В. И., Хоменко Н. Ю.	Синтез композиционных материалов на кобальтовой и никелевой основе методом центробежной СВС-металлургии.....	107
Имидеев В. А., Бербенев А. О., Александров П. В.	Комбинированный способ переработки молибденитовых концентратов на основе обжига с карбонатом натрия.....	111
Кадетова А. В., Палатников М. Н., Сидорова О. В., Воробьев Д. А.	Рентгенографические исследования сегнетоэлектрических кристаллов ниобата лития, легированных редкоземельными элементами.....	114
Киселев Ю. Г., Щукина Е. С.	Утилизация стоков солянокислотной переработки сфенового концентрата.....	120
Козерожец И. В., Панасюк Г. П.	Синтез, свойства, применение наноразмерных порошков оксидов и гидроксидов. Кластерная модель состояния воды на их поверхности.....	125
Колмакова А. А., Баранчиков А. Е.	Изучение влияния различных растворителей на свойства гидрофобных кремнеземных ксерогелей .....	129
Крысанова В. А., Беликов М. Л., Сафарян С. А.	Мо-модифицированный диоксид титана как перспективный фотокаталитически активный материал.....	131
Кузина Т. Д., Короткова Г. В., Касиков А. Г.	Определение состава органических примесей в растворах кобальтового производства с применением газовой хромато-масс-спектрометрии.....	136
Кузнецова Е. В.	Изучение поверхностных свойств глауконита.....	142
Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А.	Получение микродисперсного железо-никелевого порошка в процессе электрохимической переработки тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖ.....	148
Кузьменков О. А., Калинкин А. М.	Твердофазный синтез цирконата иттербия с применением механоактивации.....	154



Лунева С. О., Долматов В. С., Мальшева М. Б., Бернадская Д. С., Рощин Е. В., Елизарова И. Р.	Синтез и свойства композиционного материала «Mo <sub>2</sub> C — углеродное волокно».....	159
Маркович С. И., Попова А. В., Семушин В. В., Кузнецов С. А.	Электрохимический синтез интерметаллических соединений кобальта с неодимом в хлоридных расплавах.....	169
Мищенко Е. В., Тимофеева Е. Е., Артамонов А. С., Королёва М. Ю.	Изучение стабильности липидных наноэмульсий на основе олеиновой кислоты.....	174
Молоканова О. К., Широких С. А., Вайнерман Е. С., Королёва М. Ю.	Изучение влияния параметров получения пористого коллагенового материала на его сорбционные свойства.....	177
Нецвет Д. Д., Нелюбова В. В.	Реологические характеристики вяжущего для пенобетона с комплексом минеральных модификаторов.....	180
Никитина В. А., Радушев А. В., Чеканова Л. Г.	Селективность экстракции редкоземельных металлов из сернокислых сред гидразидами неокарбоновых кислот.....	185
Оболкина Т. О., Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Антонова О. А.	Низкотемпературная керамика системы 3Y-TZP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , содержащая спекающие добавки.....	188
Окунев М. А., Кузнецов С. А.	Электродные процессы при электроосаждении, электрополировке и окислении ниобия.....	192
Оськин К. И., Яковлева Н. М., Чухахина Е. А., Степанова К. В., Кокатев А. Н.	Изучение окрашенных анодированных покрытий на алюминиевом сплаве методом электрохимической импедансной спектроскопии .....	197
Полевой Л. А., Баранчиков А. Е., Иванов В. К.	Бинарные аэрогели Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> : синтез с использованием эпоксид-индуцированного золь-гель перехода.....	205
Сапрыкин Р. В., Семенов С. А.	Получение и изучение свойств кобальт- и никельсодержащих нанокмозитов с помощью термолиза и с использованием в качестве предшественников насыщенных карбоксилатов.....	207
Сафарян С. А., Беликов М. Л., Крысанова В. А.	Диоксид титана, модифицированный марганцем: физико-химические и фотокаталитические свойства.....	214
Свиридова Е. А., Цветков Т. В., Ткаченко В. М., Лимановский А. И., Саяпин В. Н., Васильев С. В., Ткач В. И.	Структура и механические свойства быстроохлажденных сплавов на основе алюминия, консолидированных методом кручения под высоким давлением.....	219

Сенета А. А., Манакова Н. К.	Теплоизоляционные материалы на жидкостекольном связующем....	226
Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Пикулев В. Б.	Фотолюминесценция в ближней ИК-области кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса.....	234
Смирнов С. В., Малютин К. В., Проценко П. В., Оболкина Т. О., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Кочанов Г. П., Хайрутдинова Д. Р., Баринов С. М.	Технология получения керамических изделий сложной формы из ZRO <sub>2</sub> посредством DLP 3D-печати.....	239
Соколов А. Ю., Касиков А. Г.	Влияние однозарядных высаливателей на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами.....	243
Тарасенко Т. Н., Сиваченко Т. С., Решидова И. Ю., Бурховецкий В. В., Мазур А. С.	Синтез, микроструктура и влияние высокого давления на транспортные свойства GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> .....	247
Тимощик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г., Брюханова М.В.	Сорбция ванадия (V) и никеля (II) на аморфных кремнеземах.....	253
Титов Р. А.	Влияние комплексообразующей способности катионов В <sup>3+</sup> в составе флюса В <sub>2</sub> О <sub>3</sub> на характеристики кристаллов LiNbO <sub>3</sub> :В.....	261
Хошимхонова М. А., Бозоров А. Н.	Анализ химического состава и технологического процесса переработки золошлаковых отходов ТЭЦ.....	268
Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В.	Оценка фотокаталитической активности титаносиликатных порошков синтетического происхождения.....	273
Шевцов С. В., Ковалев И. А., Чернявский А. С.	Высокотемпературная нитридизация циркония, получение керамических и металлокерамических тугоплавких структур.....	279
Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В.	Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, стабилизированные стеаратом иттрия.....	282
Шнайдемиллер А. А., Федоришин Д. А., Коротченко Н. М.	Изучение биологической активности образцов медь-модифицированного гидроксипатита.....	285
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Изучение фазообразования при гетерогенном синтезе гидроксокарбоната алюминия-аммония.....	291
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Адсорбция фосфат-ионов из водных растворов слоистым двойным гидроксидом магния и алюминия, полученным методом твердофазного синтеза.....	296

*Russian Academy of Sciences*

0+

**2/2021**(12)

Published since 2010

UDC 54  
ISSN 2307-5252

TRANSACTIONS

**Kola Science Centre**

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

Deputy Editor-in-Chief:  
V. K. Zhiron, Cor. 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 5

Proceedings of the XV All-Russian Scientific  
and Technical Conference of Young Scientists,  
Specialists and Students "Scientific and Practical  
Approaches in Chemistry and Technology",  
21–23 April 2021

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia  
Tel.: (81555) 79380. Fax: (81555) 76425  
E-mail: [ksc@ksc.ru](mailto:ksc@ksc.ru). [www.ksc.ru](http://www.ksc.ru)

CONTENTS

	Page
Abdurakhmonov O. E., Alisultanov M. E., Yurtov E. V.	Chemical synthesis of nanostructured magnetic hardened alloy of the Nd-Fe-B system..... 11
Abdurakhmonov O. E., Vertaeva D. A., Yurtov E. V.	Chemical synthesis of nanopowder Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> BaSiO <sub>2</sub> of the nucleus-shell type..... 14
Avazbekova A. A., Juraev Kh. B.	Studying the mineral composition of gold mining waste..... 17
Agafonov D. G., Sadykhov G. B., Kop'yev D. Y., Anisonyan K. G.	Behavior of niobium, manganese and phosphorus during reducing roasting of rare earth-rare metal ore of the Chuktukon deposit..... 21
Atmadzhidi A. S., Goncharov K. V.	The complex processing of titanomagnetite concentrates of the Gremyakh-vyrmes deposit with extraction of vanadium and titanium..... 24
Bozorov A. N., Safarov A. R.	Hydrometallurgical processing of molybdenum-containing raw materials and waste of molybdenum production..... 26
Bocharova I. V., Kunshina G. B.	Study of lithium-conducting ceramics Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> with the nasicon structure ..... 30
Bykov P. A., Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I., Kolmakov A. G., Mikheev R. S.	Investigation of wear conditions of a composite material based on an anti-friction alloy AO20-1 reinforced with Ti particles..... 36
Velyaev Yu. O., Maiorov D. V.	The study of phosphate ions sorption from silicon dioxide solutions obtained by using acid decomposition of nepheline..... 42
Velyaev Yu. O., Maiorov D. V.	Physico-chemical properties of silicon dioxides obtained by extraction from sulfuric acid solutions from acid decomposition of nepheline..... 48
Velyaev Yu. O., Maiorov D. V., Kometiani I. B.	Preparation of silicon and aluminosilicic aerogels based on the decomposition of nepheline with an alcoholic solution of sulfuric acid..... 54
Vetrova D. A., Kuznetsov S. A.	Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in chloride-fluoride melts with the different cationic composition..... 60
Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M., Kuznetsov V. Ya.	Using of mechanoactivation for preparation of cerium-containing solid solutions based on zircon..... 66
Vorobev D. A., Sidorova O. V., Palatnikov M. N., Kadetova A. V.	Calculation of nonlinear optical properties of lithium niobate crystals ..... 72

Gryaznova D. V., Kalashnikova G. O.	Ambrusterite as an advanced material for modern science of materials.....	77
Dvornikova A. M., Kasikov A. G., Kremenetskaya I. P.	The study of the selective rhenium solvent extraction possibility with the mixture of aliphatic alcohol and ketone from acid solutions of rhenium-containing wastes processing.....	83
Evstropova P. E.	Influence of the structure of titanium phosphate on sorption properties.....	87
Jeleznova M. V., Diakova L. V., Kasikov A. G.	Production of nickel sulfate from semi-finished products of Kola MMC.....	92
Zhilyakova E. A., Khalipova O. S., Kozik V. V.	Preparation of spheres based on NiO using cation with gel and macroporous structure.....	103
Zagoskin P. S., Shirokikh S. A., Fenin A. A., Koroleva M. Y.	Study of the influence of the parameters of the preparation process on the structure of a highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene...	107
Zakharov K. V., Andreev D. E., Yukhvid V. I., Khomenko N. Yu.	Synthesis of composite materials on cobalt and nickel bases via centrifugal SHS-metallurgy.....	97
Imideev V. A., Berbenev A. O., Aleksandrov P. V.	Combined method for processing molybdenite concentrates based on firing with sodium carbonate.....	111
Kadetova A. V., Palatnikov M. N., Sidorova O. V., Vorobyov D. A.	X-RAY studies of ferroelectric lithium niobate crystals doped with rare earth elements.....	114
Kiselev Yu. G., Shchukina E. S.	Utilization of effluents from hydrochloric acid processing of sphene concentrate.....	120
Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P.	Synthesis, properties, application of nanosized powders of oxides and hydroxides. Cluster model of water state on their surface.....	125
Kolmakova A. A., Baranchikov A. E.	Study of the influence of various solvents on the properties of hydrophobic silica xerogels.....	129
Krysanova V. A., Belikov M. L., Safaryan S. A.	Mo-modified titanium dioxide as a promising photocatalytically active material.....	131
Kuzina T. D., Korotkova G. V., Kasikov A. G.	Determination of organic impurities in cobalt production solutions using gas chromatography-mass spectrometry.....	136
Kuznetsova E. V.	Study of the surface properties of glauconite.....	142
Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A.	Obtaining microdispersed iron-nickel powder in the process of electrochemical processing of VNZh type heavy tungsten alloys.....	148
Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M.	Solid-phase synthesis of ytterbium zirconate using mechanical activation.....	154

Luneva S. O., Dolmatov V. S.	Synthesis and properties of composite material "Mo <sub>2</sub> C — carbon fiber".....	145
Malysheva M. B., Bernadskaia D. S., Roshchin E. B., Elizarova I. R.	Effect of silicon on elemental composition determination of mineral samples.....	164
Markovich S. I., Popova A. V., Semushin V. V., Kuznetsov S. A.	Electrochemical synthesis of intermetallic compounds of cobalt and neodymium in chloride melts.....	169
Mishchenko E. V., Timofeeva E. E., Artamonov A. S., Koroleva M. Yu.	Study of the stability of lipid nanoemulsions with oleic acid.....	174
Molokanova O. K., Shirokikh S. A., Vainerman E. S., Koroleva M. Yu.	Study of the influence of preparation parameters on sorption properties of porous collagen material.....	177
Netsvet D. D., Nelubova V. V.	Rheological characteristics of the binder for foam concrete with a complex of mineral modifiers.....	180
Nikitina V. A., Radushev A. V., Chekanova L. G.	Selectivity of extraction of rare earth metals from sulfuric acid media by neocarboxylic acid hydrazides.....	185
Obolkina T. O., Goldberg M. A., Smirnov S. V., Antonova O. A.	Low-temperature ceramics of the 3Y-TZP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system, containing sintering additives.....	188
Okunev M. A., Kuznetsov S. A.	Electrode processes during electrodeposition, electropolishing and oxidation of niobium.....	192
Oskin K. I., Yakovleva N. M., Chupakhina E. A., Stepanova K. V., Kokatev A. N.	Study of coloured anodized coatings on aluminum alloy by electrochemical impedance spectroscopy.....	197
Polevoy L. A., Baranchikov A. Ye., Ivanov V. K.	A new epoxide-mediated route for binary Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> aerogels.....	205
Saprykin R. V., Semenov S. A.	Obtaining and studying the properties of cobalt- and nickel-containing nanocomposites by thermolysis, using saturated carboxylates as precursors.....	207
Safaryan S. A., Belikov M. L., Krysanova V. A.	Titanium dioxide modified with manganese: physicochemical and photocatalytic properties.....	214
Svyrydova K. A., Tsvetkov T. V., Tkachenko V. M., Limanovskii A. I., Sayapin V. N., Vasiliev S. V., Tkatch V. I.	Structure and mechanical properties of rapidly cooled al-based alloys consolidated by high pressure torsion technique.....	219

Seneta A. A., Manakova N. K.	Thermal insulating materials on liquid glass binder.....	226
Smirnov M. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Pikulev V. B.	Photoluminescence in near ir-region of lithium niobate crystals of different composition and genesis.....	234
Smirnov S. V., Malyutin K. V., Protsenko P. V., Obolkina T. O., Antonova O. S., Goldberg M. A., Kochanov G. P., Khairutdinova D. R., Barinov S. M.	Ceramic technology of complex shape from ZrO <sub>2</sub> by DLP 3D printing.....	239
Sokolov A. Y., Kasikov A. G.	Influence of single charge salting-out agents on solvent extraction of iron (III) from chloride solutions with oxygen-containing extractants.....	243
Tarasenko T. N., Sivachenko T. S., Reshidova I. Yu., Burkhovetskii V. V., Mazur A. S.	Synthesis, microstructure and effect of high pressures on transport properties of GdBaCo <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub> .....	247
Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G., Bryukhanova M. V.	Sorption of vanadium (V) and nickel (II) on amorphous silica.....	253
Titov R. A.	Influence of the complexing ability of b <sup>3+</sup> cations in the composition of B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> flux on the characteristics of LiNbO <sub>3</sub> :b crystals.....	261
Khoshimkhonova M. A., Bozorov A. N.	Analysis of the chemical composition and technological process of processing ash and slag waste from chpp.....	268
Tsyrlyatieva A. V., Tyukavkina V. V.	Evaluation of photocatalytic activity of titanosilicate powders of synthetic origin.....	273
Shevtsov S. V., Kovalev I. A., Chernyavskii A. S.	High-temperature nitridization of zirconium, production of ceramic and metal-ceramic refractory structures.....	279
Shirokikh A. D., Koroleva M. Y., Yurtov E. V.	Solid lipid nanoparticles with stearic acid stabilized with yttrium stearate.....	282
Shnajdmiller A. A., Fedorishin D. A., Korotchenko N. M.	Research of the biological activity of cooper-doped hydroxyapatite samples.....	285
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	Study of phase formation in heterogeneous synthesis of aluminum-ammonium hydroxocarbonate.....	291
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	Adsorption of phosphate ions from aqueous solutions by layered magnesium and aluminum double hydroxide obtained by solid-phase synthesis.....	296

Научная статья  
УДК 544.032.53  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.001

## ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Nd-Fe-B

**Одилжон Эшмухаммад угли Абдурахмонов<sup>1✉</sup>, Марат Эхсанович Алисултанов<sup>2</sup>, Евгений Васильевич Юртов<sup>3</sup>**

*1, 2, 3Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru*

*<sup>2</sup>alisultanov.marat@mail.ru*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Аннотация

Из смеси оксидов Nd, Fe и Fe-B с CaH<sub>2</sub> в атмосфере водорода при температуре 800 °С восстановительно-диффузионным процессом были синтезированы магнитотвердые нанопорошки сплава Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub>. Оксиды Nd, Fe, Fe-B синтезировали методом химического осаждения. Полученные частицы имели гранулированную форму со средним размером, нм: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 50, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 95, Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> — 57. Размер частиц сплава Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> составил 45–140 нм. Показано, что предложенный метод пригоден для получения нанопорошков магнитотвердых сплавов системы Nd-Fe-B.

### Ключевые слова:

химический синтез, Nd-Fe-B, неодимовые магниты, магнитные нанопорошки, магнитотвердый сплав, наноструктурирование

Original article

## CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MAGNETIC HARDENED ALLOY OF THE Nd-Fe-B SYSTEM

**Odilzhon Esh. Ugli Abdurakhmonov<sup>1✉</sup>, Marat E. Alisultanov<sup>2</sup>, Evgeny V. Yurtov<sup>3</sup>**

*1, 2, 3D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru*

*<sup>2</sup>alisultanov.marat@mail.ru*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Abstract

Hard magnetic nanopowders of the Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> alloy were synthesized from mixtures of Nd, Fe and Fe-B oxides with CaH<sub>2</sub> in a hydrogen atmosphere at 800 °C by a reduction-diffusion process. Nd, Fe, Fe-B oxides were synthesized by chemical deposition. The resulting particles had a granular shape with an average size: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 50 nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 95 nm, Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> — 57 nm. The particle size of the Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> alloy was 45–140 nm. It is shown that the proposed method is suitable for obtaining nanopowders of hard magnetic alloys of the Nd-Fe-B system.

### Keywords:

chemical synthesis, Nd-Fe-B, neodymium magnets, magnetic nanopowders, hard magnetic alloy, nanostructuring

Данная работа посвящена химическому синтезу магнитотвердого сплава системы Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub>. Существует ограниченный диапазон соединений, пригодных для постоянных магнитов, что делает необходимым изучение и использование магнитного наноструктурирования. Наноструктурирование может улучшить энергетическую эффективность получаемого продукта, в постоянных магнитах проявляются наноразмерные эффекты, которые, в свою очередь, влияют на коэрцитивную силу и остаточную магнитную энергию. Также магниты часто используются при температуре выше комнатной, что делает важным понимание тепловых эффектов в наноструктурах [1].

Для изготовления этих магнитов в промышленности используют физические методы. У физических методов есть ряд недостатков: широкий гранулометрический состав, длительное время обработки, требующее дополнительной энергии, металлы высокой чистоты и т. д., — которые приводят в конечном итоге к ухудшению магнитных свойств и увеличению цен на продукт [2].



Химический синтез имеет преимущества перед существующими металлургическими методами получения неодимовых магнитов, такие, например, как меньшее потребление энергии, более однородная морфология получаемых частиц, контролируемый размер частиц, короткое время получения и более низкая стоимость исходных материалов [2].

### **Экспериментальная часть**

Магнитотвердый сплав системы  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  был получен из наночастиц оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ . Весь процесс разделили на три этапа [2]:

- 1) химический синтез наночастиц:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ ;
- 2) смешивание полученных наночастиц воздействием ультразвука;
- 3) получение нанопорошков магнитотвердого сплава  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$ .

#### **1-й этап. Химический синтез наночастиц $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_3\text{BO}_6$**

##### ***Синтез наночастиц $\text{Nd}_2\text{O}_3$***

Для синтеза наночастиц  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в стереохимическом соотношении использовали два раствора:  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Раствор гидроксида натрия прикапывали к раствору нитрата неодима при постоянном перемешивании, при этом поддерживали температуру  $80^\circ\text{C}$ . Полученный осадок центрифугировали и промывали бидистиллированной водой три раза. Далее сушили и прокаливали при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

##### ***Синтез наночастиц $\text{Fe}_2\text{O}_3$***

Для синтеза наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  использовали два раствора:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При постоянном перемешивании к раствору хлорида железа (III) прикапывали раствор гидроксида аммония. Полученный коричневый осадок центрифугировали, промывали бидистиллированной водой три раза, и сушили в вакуумной камере в течение четырех часов. Для получения оксида железа осадок прокаливали при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 часов [2, 3].

##### ***Синтез наночастиц $\text{Fe}_3\text{BO}_6$***

Синтез наночастиц  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  производили используя соли  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaBH}_4$ . Раствор хлорида железа (III) перемешивали и нагревали до  $50^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Затем к раствору хлорида железа (III) при непрерывном перемешивании добавляли 200 мл раствора борогидрида натрия. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры, после чего с помощью магнита отделяли полученный осадок и несколько раз промывали этанолом. Осадок сушили в вакуумной камере, а затем прокаливали при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

Наночастицы  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , синтезированные методом осаждения имеют гранулированную форму. Частицы порошка оксида неодима имеют довольно однородное распределение по размерам, со средним размером около 60 нм. Порошки оксида железа имеют неравномерное распределение, со средним размером частиц оксида железа приблизительно равным 95 нм. Порошок бората железа имеет средний размер 57 нм [2].

#### **2-й этап. Смешивание полученных наночастиц воздействием ультразвука**

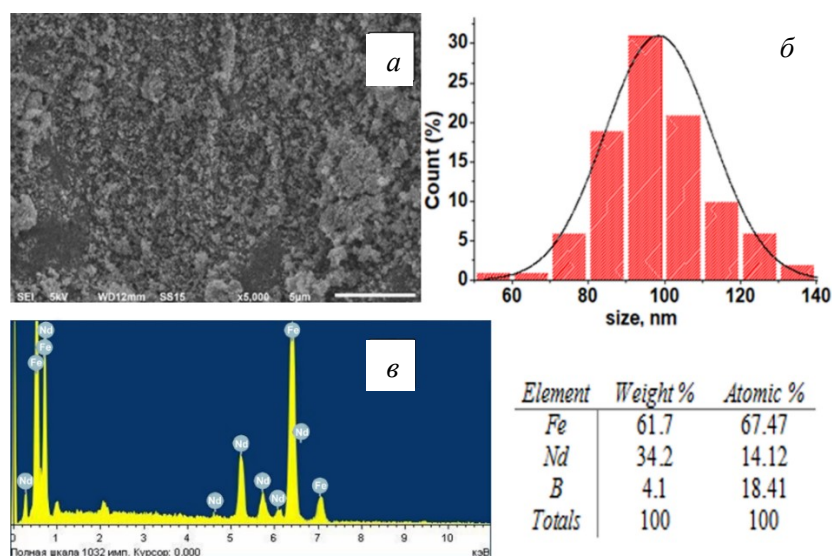
Смешали в стехиометрическом соотношении синтезированные порошки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  с гидридом кальция в толуоле. Для обеспечения однородности смеси порошки в толуоле диспергировали воздействием ультразвука. Далее смесь оксидов нагревали до полного испарения толуола.

#### **3-й этап. Получение нанопорошков магнитотвердого сплава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$**

Смесь порошков восстанавливали с помощью восстановительно-диффузионного процесса, нагревая до температуры  $800^\circ\text{C}$  в постоянном потоке водорода. Полученный порошок из смеси оксидов Nd, Fe и B смешивали с порошком  $\text{CaH}_2$  ( $\geq 95\%$ ) в соотношении 1:1,4 мас. % и прессовали в компактные таблетки, а затем отправляли в вакуумную трубчатую печь. Печь вакуумировали до остаточного давления менее  $5 \cdot 10^{-3}$  Па, заполняли ее аргоном высокой чистоты и нагревали до  $900^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, после чего естественным образом охлаждали до комнатной температуры. После этого полученные порошки промывали 200 мл деионизированной воды и уксусной кислоты для удаления CaO.

Полученные порошки сплава  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  (рис. (а, б)) имеют гранулированную форму с широким гранулометрическим составом, со средним размером частиц приблизительно 90–100 нм.

Данный метод получения пригоден для синтеза нанопорошков магнитотвердого сплава  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$ .



СЭМ-изображение сплава номинального состава Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> (а); гистограмма распределения частиц по размерам (б); результаты EDS-анализа (в): спектр и элементный состав смеси порошков сплава Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub>

### Список источников

1. Skomski R. Permanent Magnets: History, Current Research, and Outlook // Novel Functional Magnetic Materials / edited by A. Zhukov. 2016.
2. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> / O. E. Abdurakhmonov [et al.] // J. Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1688.
3. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method / A. G. Muradova [et al.] // Colloids surf a Physicochem Eng Asp. 2016. Vol. 509. P. 229–234.
4. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids / N. V. Lukashova [et al.] // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 586. P. 298–300.

### References

1. Skomski R. Permanent Magnets: History, Current Research, and Outlook. Novel Functional Magnetic Materials, 2016.
2. Abdurakhmonov O. E., Yurtov E. V., Savchenko E. S., Savchenko A. G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub>. Journal of Physics: Conference Series, 2020, Vol. 1688.
3. Muradova A. G., Zaytseva M. P., Sharapaev A. I., Yurtov E. V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method. Colloids Surf a Physicochem Eng Asp., 2016, Vol. 509, pp. 229–234.
4. Lukashova N. V., Savchenko A. G., Yagodkin Yu. D., Muradova A. G., Yurtov E. V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids. Journal of Alloys Compd., 2014, Vol. 586, pp. 298–300.

### Информация об авторах

**О. Э. угли Абдурахмонов** — аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**М. Э. Алисултанов** — студент 4-го курса бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**Е. В. Юртов** — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии.

### Information about the authors

**O. Esh. ugli Abdurakhmonov** — third-year Postgraduate Student of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;  
**M. E. Alisultanov** — fourth-year Undergraduate Student of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;  
**E. V. Yurtov** — Corresponding Member RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology.

Статья поступила в редакцию 28.02.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 28.02.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.032.53  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.002

## ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BaSiO}_2$ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА

**Одилжон Эшмухаммад угли Абдурахмонов<sup>1✉</sup>, Дарья Алексеевна Вертаева<sup>2</sup>,  
Евгений Васильевич Юртов<sup>3</sup>**

*1, 2, 3Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru*

*<sup>2</sup>verda1408@mail.ru*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Аннотация

Наночастицы сплава составом Nd-Fe-B сформировались химическим методом соосадительного восстановления, с использованием восстановителя борогидрид натрия. Размер наночастиц составил 35–95 нм. Покрытие из диоксида кремния было нанесено после стабилизации наночастиц с помощью APTMS. Ядро наночастиц сплава Nd-Fe-B, покрытое оболочкой  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BaSiO}_2$  размер частиц составил 35–125 нм с шириной оболочки 8–15 нм.

### Ключевые слова:

частицы железо-неодим-бор, магнитные наночастицы, частицы, покрытые диоксидом кремния

Original article

## CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOPOWDER $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BaSiO}_2$ OF THE NUCLEUS-SHELL TYPE

**Odilzhon Esh. ugli Abdurakhmonov<sup>1✉</sup>, Daria A. Vertaeva<sup>2</sup>, Evgeny V. Yurtov<sup>3</sup>**

*1, 2, 3D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru*

*<sup>2</sup>verda1408@mail.ru*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Abstract

Nanoparticles of the alloy with the composition Nd-Fe-B were formed by the chemical method of co-precipitation reduction using a reducing agent sodium borohydride. The nanoparticle size was 35–95 nm. The silica coating was applied after stabilizing the nanoparticles with APTMS. The core of Nd-Fe-B alloy nanoparticles covered with a  $\text{SiO}_2$  shell,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BaSiO}_2$ , the particle size was 35–125 nm with a shell width of 8–15 nm.

### Keywords:

iron-neodymium-boron particles, magnetic nanoparticles, particles coated with silicon dioxide

Редкоземельные магниты на основе Nd-Fe-B имеют огромный спектр применения, в основном связанный с высокими физическими характеристиками, такими как коэрцитивная сила и намагниченность. Но у магнитных материалов на данной основе также присутствуют недостатки, одним из которых является быстрое окисление в атмосфере [1].

Процессы получения сплавов с данным составом можно разделить на два вида: физический — самый распространенный при получении магнитных материалов и химический — относительно новый и перспективный. В данной работе мы рассмотрели один из вариантов химического синтеза — метод соосаждения солей — и предложили метод возможного сохранения получаемой системы от окисления [2].

В качестве основных реагентов были использованы соли неодима ( $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). Для дальнейшей модификации результата и получения необходимого типа ядро-оболочка также использованы следующие реагенты: гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ), изопропиловый спирт ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), (3-аминопропил) триэтоксисилан ( $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ ), тетраэтилортосиликат ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ) и аргон (Ar) [3, 4].

Работа была разделена на несколько этапов для лучшего понимания протекающих процессов и отслеживания возможных отклонений от заданного направления с последующим решением возникающих проблем.

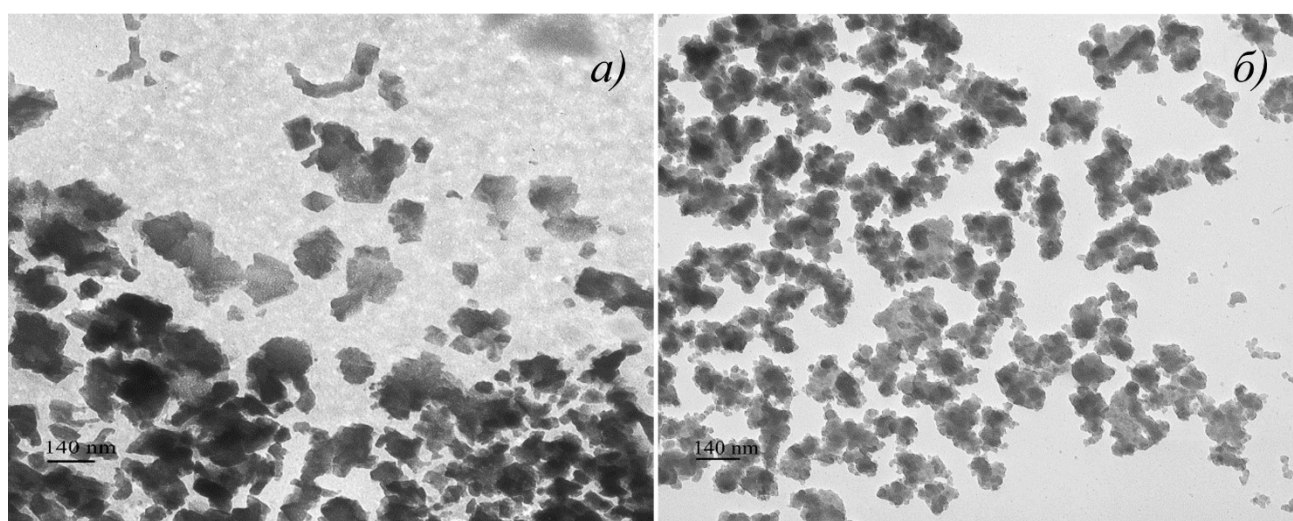
Начальный этап заключался в получении системы Nd-Fe-B как таковой. Метод соосаждения оказался более эффективным в сравнении с физическим методом синтеза благодаря меньшим затратам. Однако, как и при использовании любого способа химического получения, в период соосаждения потребовалось корректирование некоторых параметров.

Так как перед нами стояла задача получить тип ядро-оболочка, возникла необходимость в промежуточном этапе — модификации первично полученных частиц с помощью (3-аминопропил) триметоксисилана, что позволило подготовить частицы к дальнейшему покрытию оболочкой, а также избежать агрегации наночастиц.

Для синтеза оболочки мы обратились к методу Штобера, изменив его под условия эксперимента. Из-за того, что частицы заранее были подготовлены, оболочка смогла образоваться без особых трудностей. Этому способствовали неполярные алкоксильные и полярные аминогруппы, которые способствовали не только лучшему средству TEOS и системы Nd-Fe-B, но и образованию необходимой сетки SiO<sub>2</sub> на поверхности порошка.

Для подтверждения наличия оболочки на поверхности системы образцы были изучены с помощью ТЕМ под различным увеличением. Полученные изображения (*a* и *б*) позволяют говорить об успешной попытке получения оболочки на поверхности системы Nd-Fe-B.

Проведенная работа и полученные результаты указывают на вполне реальное внедрение данного метода получения магнитных материалов сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BaSiO<sub>2</sub>. Нашей научной группой планируется дальнейшее изучение возможных способов улучшения процесса синтеза и увеличения его эффективности.



ТЕМ-изображения: *a* — наночастицы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B; *б* — наночастицы ядро-оболочка Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>BaSiO<sub>2</sub>

#### Список источников

1. Coey J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // Engineering, 2020. Vol. 6, No. 2. P. 119–131.
2. Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process / C. W. Km [et al.] // Physica Scripta. 2007. Vol. 129. P. 321–325.
3. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub> / O. E. Abdurakhmonov // J. Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1688.
4. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method / A. G. Muradova [et al.] // Colloids Surf a Physicochem Eng Asp. 2016. Vol. 509. P. 229–234.

#### References

1. Coey J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering, 2020, Vol. 6, No. 2, pp. 119–131.
2. Km C. W., Km Y. H., Cha H. G., Kang Y. S. Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process. Physica Scripta, 2007, Vol. 129, pp. 321–325.
3. Abdurakhmonov O. E., Yurtov E. V., Savchenko E. S., Savchenko A. G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd<sub>15</sub>Fe<sub>78</sub>B<sub>7</sub>. Journal of Physics: Conference Series, 2020, Vol. 1688.
4. Muradova A. G., Zaytseva M. P., Sharapaev A. I., Yurtov E. V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by ageing method. Colloids Surf a Physicochem Eng Asp., 2016, Vol. 509, pp. 229–234.

*Сведения об авторах*

**О. Э. угли Абдурахмонов** — аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Д. А. Вертаева** — студентка 4-го курса бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

**Е. В. Юртов** — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии.

*Information about the authors*

**O. Esh. Ugli Abdurakhmonov** — third-year Postgraduate Student of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**D. A. Vertaeva** — fourth-year Undergraduate Student of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**E. V. Yurtov** — Corresponding Member RAS, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology.

Статья поступила в редакцию 28.02.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 28.02.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 669.28  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.003

## ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОТХОДОВ ЗОЛОТОДОБЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА

**Азиза Аъзамжоновна Авазбекова<sup>1✉</sup>, Хасан Джураев<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан

<sup>1</sup>amin\_109@inbox.ru

### Аннотация

Экспериментальные исследования и анализ различных технологических схем переработки упорных золотосодержащих руд позволили считать их одной из наиболее перспективных предложенных автоклавно-тиомочевинных и автоклавно-гипохлоритных технологических схем.

### Ключевые слова:

изучение минерального состава, отходы золотодобывающего производства, спекание, концентрат

Original article

## STUDYING THE MINERAL COMPOSITION OF GOLD MINING WASTE

**Aziza A. Avazbekova<sup>1✉</sup>, Khasan B. Juraev<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>National University of Uzbekistan the named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan

<sup>1</sup>amin\_109@inbox.ru

### Abstract

The experimental research and analysis of the various technological schemes for processing of refractory gold ores allowed to be considered one of the most promising proposed autoclave-thiourea and autoclave-hypochlorite technological schemes.

### Keywords:

studying the mineral composition, waste, gold mining, sintering, concentrate

Материал для исследования отбирался с Кокпатаасского и Даугызтауского рудных полей по вещественному составу руд с высоким содержанием углистых веществ. Исходное содержание золота в общей пробе, представленной для проведения лабораторных работ, составляет 1,64 и 3,88 у. е. (табл. 1) По данным микрозондирования в пробах руд и концентратах определены формы нахождения: самородное, установленное в пирите и арсенопирите в виде микронных включений. Золото высокопробное присутствует в виде «невидимых» наночастиц в пирите и арсенопирите (табл. 2), сорбированное — в гидроокислах железа (гидрогетите), глинистых минералах (гидрослоде, хлорите), смектитах (хлорит-монтмориллонит и монтмориллонит).

Упорность руд и золотосодержащих концентратов изучаемых месторождений объясняется сложностью гетерогенной силикатно-алюмосиликатно-карбонатно-оксидно-сульфидно-органогенно-мышьяковистой геохимической системы.

Таблица 1

Содержание элементов в золоторудных рудах месторождений  
по данным масс-спектрометрического анализа, г/т

Даугызтау				Кокпатас			
Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Na, %	0,76	Ag	0,01	Na, %	0,15	Ag	0,01
Mg	0,64	Cd	0,35	Mg	0,47	Cd	0,28
Al	0,85	In	0,06	Al	0,69	In	0,25
S	4,3	Sn	3,82	S	3,5	Sn	2,8

Даугызтау				Кокпатас			
Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
K	2,6	Sb	58	K	1,9	Sb	1417
Ca	0,52	Te	0,30	Ca	0,21	Te	0,10
Ti	0,48	Cs	2,3	Ti	0,41	Cs	3,4
Fe	5,5	Ba	77	Fe	4,2	Ba	48
Li, г/т	7,1	La	35,6	Li	6,7	La	59,6
Be	1,9	Ce	72,2	Be	1,5	Ce	119,8
B	330	Pr	9,0	B	408	Pr	14,6
P	428	Nd	34,5	P	473	Nd	55,1
Sc	12,5	Sm	6,2	Sc	8,9	Sm	9,5
V	113	Eu	1,0	V	136	Eu	1,9
Cr	77	Gd	5,0	Cr	65	Gd	7,4
Mn	241	Tb	0,6	Mn	174	Tb	0,8
Co	66,4	Dy	2,9	Co	59,1	Dy	3,5
Ni	242	Mo	0,54	Ni	207	Mo	0,66
Cu	499	Er	1,6	Cu	578	Er	1,9
Zn	105	Tm	0,2	Zn	1038	Tm	0,3
Ga.	18	Yb	2,01	Ga	14	Yb	2,0
Ge	0,66	Lu	0,4	Ge	0,6	Lu	0,4
As	655	Hf	2,7	As	640	Hf	2,0
Se	3,6	Ta	1,0	Se	2,3	Ta	1,0
Rb	116	W	18,3	Rb	99	W	12,5
Sr	92	Re	0,01	Sr	128	Re	0,013
Y	13,4	Pt	0,01	Y	14,5	Pt	0,01
Zr	90,9	Au	3,88	Zr	70	Au	1,64
Nb	13,2	Tl	1,08	Nb	12,4	Tl	1,16
Mo	4,5	Pb	51	Mo	6,0	Pb	118
Pd	7,06	Bi	1,2	Pd	39,01	Bi	1,4
		Tn	16,7			Tn	18,9
		U	5,8			U	5,6

Таблица 2

Содержание элементов (%) в минералах (концентраты) золоторудных месторождений Кокпатас и Даугызтау по данным микрозондирования

Минерал	Fe	Ca	Ag	Au	S	Co	Ni	Cu	As	Sb	Se
Самородное золото	2,75	0,08	8,99	86,30							
			17,00	83,10							
Арсенопирит	3,48			0,31	21,99	0,12	0,15	0,05	42,85	0,11	
	35,31			0,25	17,00	0,09	0,06	0,13	48,56		
Пирит	45,00			0,17	52,60		0,18		2,19		0,49
	46,30			0,21	51,90	0,08		0,10			

По данным рационального анализа, ведущее место по распространенности и практической значимости в пробах месторождений Кокпатас и Даугызтау принадлежит пириту FeS и арсенопириту FeAsS, которые, согласно данным фазового анализа (табл. 2), находятся в пробе руды в пределах 31,8 и 37,4 % соответственно. Золото в сульфидах существует в коллоидном виде в форме субмикроскопических включений крупностью менее 0,2 мкм.

Свободноцианируемое золото в пробах месторождений Кокпатас и Даугызтау составило 29,5 и 10,5 % соответственно.

Цианирование таких руд сопровождается химической депрессией золота минеральными компонентами-примесями, проявляющими восстановительные, или «цианидные» свойства. Это характеризуется повышенной сорбционной активностью по отношению к растворенным в цианиде благородным металлам из-за наличия сорбционных углистых веществ в руде. В то же время в данной руде встречаются отдельные разновидности графитизированных сланцев, сорбционная активность которых в цианистом процессе выражена значительно слабее.

#### **Исследования по низкотемпературному автоклавному выщелачиванию упорных золотосодержащих концентратов месторождений Кокпотас и Марджанбулак**

В качестве растворителя золота при автоклавировании использовали 9 %-й раствор тиомочевины и 3 %-й раствор серной кислоты. На основе проведенных укрупненно-лабораторных исследований и полупромышленных испытаний бесцианидной технологии извлечения золота из золотосодержащих концентратов месторождений Кокпатас и Марджанбулак с высоким содержанием мышьяка определены оптимальные режимы ведения технологического процесса вскрытия и выщелачивания золота при извлечении золота 87,6–93,6 %, серебра 93,6–94,9 %.

На основании дериватографических исследований руд Кокпатас и Даугызтау, а также продуктов переработки по переделам идентифицированы эндо- и экзотермические эффекты и показано, что:

- окисление пирита протекает не полностью и содержится во всех переделах за исключением огарка обжига хвостов сорбции «Кемикс» и хвостов завода;
- наиболее продуктивными по содержанию минералов концентратов, а следовательно и золота, являются флотоконцентрат (22,4 у. е.), пена с процесса «Биокс» (119,2 у. е.), отмытый биокек (28,4 у. е.) и пена с реакторов сорбции «Кемикс» (9,4 у. е.).

Для интенсификации процесса вскрытия золота из сульфидов по действующей схеме при отмывке биокека от серной кислоты возможно применение окислителей типа тиомочевины или гипохлорит.

#### **Исследования по низкотемпературному автоклавному выщелачиванию упорных золотосодержащих концентратов месторождений Кокпотас и Даугызтау**

Исследовательские лабораторные работы по гидрохлорированию проводились непосредственно в процессе выщелачивания руд и концентратов хлорными растворами, полученными в результате электролиза рассола поваренной соли, имеющего в своем составе такие компоненты, как NaCl, NaClO, NaClO<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub>. Все компоненты оксихлоридного были получены на биполярном бездиафрагменном электролизере КВМС непроточного типа при использовании постоянного тока высокой плотности. Оксихлоридный раствор является сильным растворителем металлов, его окислительно-восстановительный потенциал равен 1,6 В. При подаче в электролизер рассола поваренной соли с концентрацией NaCl 40±5 г/л был получен оксихлоридный раствор с концентрацией активного хлора 8–13 г/л, в качестве окислителя также использовался FeCl<sub>3</sub>, полученный из магнитной фракции.

Результаты исследований по комбинированному автоклавно-гипохлоритному выщелачиванию золота из упорных сульфидных золотосодержащих концентратов 1 и 2 приведены в табл. 3.

*Таблица 3*

Комбинированное автоклавно-гипохлоритное выщелачивание золота из упорных сульфидных золотосодержащих концентратов

Характеристика пробы		Концентрат-1	Концентрат-2
Масса исходной пробы, г		200,0	200
Исходная проба	Содержание Au, г/т	22,46	22,4
	Количество металла (Au) в пробе, мг	4,492	4,48
Масса конечной пробы, г		92,1	74,9
Конечная проба	Содержание Au, г/т	2,6	2,8
	Количество металла (Au) в пробе, мг	0,23946	0,20972
Выход хвостов, %		46,95	37,25
Извлечение Au, %		94,7	95,3



На основании результатов лабораторных работ разработана технологическая схема комплексного извлечения золота, серебра, серы, железа и оксида кремния оксихлоридным выщелачиванием флотоконцентратов и продуктов биоокисления. Извлечение золота составило 94,7–95,3 %.

Сорбцию золота проводили на активированных углях (АУ) марки Norit и марки АУЛ (получено из местного сырья — хлопкового лигнина). Емкость угля по золоту при сорбции для Norit составила 22 мг/г, а для АУЛ — 17,8 мг/г. При достижении высокой концентрации сорбированного золота и серебра на активированных углях происходит их частичное восстановление до металлического состояния — как из цианистых растворов, так и хлоридных золотосодержащих растворов.

Проведенные экспериментальные исследования и анализ различных технологических схем по переработке упорных золотосодержащих руд позволили считать одними из наиболее перспективных предлагаемые автоклавно-тиомочевинную и автоклавно-гипохлоритную технологические схемы.

#### *Сведения об авторах*

**А. А. Авазбекова** — магистрант 2-го курса обучения;

**Х. Б. Джураев** — магистрант 2-го курса обучения.

#### *Information about the authors*

**A. A. Avazbekova** — second-year Master's Student;

**Kh. B. Juraev** — second-year Master's Student.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 622.349.3  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.004

## ПОВЕДЕНИЕ НИОБИЯ, МАРГАНЦА И ФОСФОРА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Дмитрий Геннадьевич Агафонов<sup>1✉</sup>, Гусейн Бахлулович Садыхов<sup>2</sup>, Дмитрий Юрьевич Копьев<sup>3</sup>, Карен Григорьевич Анисонян<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4Институт металлургии и материаловедения им А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>agafonov-1802@mail.ru*

*<sup>2</sup>guseyn.sadykhov@gmail.com*

*<sup>3</sup>dimas1803@mail.ru*

*<sup>4</sup>grikar84@mail.ru*

### Аннотация

В статье рассматриваются результаты исследований по высокотемпературному восстановительному обжигу редкоземельно-редкометалльных руд Чуктуконского месторождения. Было изучено влияние температуры процесса и расхода восстановителя (кокса) на распределение ниобия, марганца и фосфора между металлической и шлаковой фазами. Было показано, что снижение расхода кокса в интервале 15–19 % способствует повышению извлечения ниобия и марганца в шлаковую фазу, в то время как восстановление фосфора в металл повышается при избыточном расходе восстановителя.

### Ключевые слова:

Чуктуконское месторождение, ниобий, редкоземельные металлы, марганец, фосфористый чугун, восстановительный обжиг

Original article

## BEHAVIOR OF NIOBIUM, MANGANESE AND PHOSPHORUS DURING REDUCING ROASTING OF RARE EARTH-RARE METAL ORE OF THE CHUKTUKON DEPOSIT

**Dmitriy G. Agafonov<sup>1✉</sup>, Guseyn B. Sadykhov<sup>2</sup>, Dmitriy Y. Kopyev<sup>3</sup>, Karen G. Anisonyan<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>agafonov-1802@mail.ru*

*<sup>2</sup>guseyn.sadykhov@gmail.com*

*<sup>3</sup>dimas1803@mail.ru*

*<sup>4</sup>grikar84@mail.ru*

### Abstract

The article examines research on high-temperature reducing roasting of rare-earth-rare metal ores of the Chuktukon deposit. The effect of process temperature and consumption of reducing agent (coke) on distribution of niobium, manganese and phosphorus between metal and slag phases was studied. It was shown that a decrease in coke consumption in the range of 15–19 % promotes an increase in the extraction of niobium and manganese into the slag phase, while the reduction of phosphorus to metal increases with an excessive consumption of the reducing agent.

### Keywords:

Chuktukon deposit, niobium, rare earth metals, manganese, phosphorous cast iron, reducing roasting

Рост потребления редких и редкоземельных металлов (РЗМ) непосредственно связан с развитием информационных и авиакосмических технологий, а также обусловлен переходом с традиционных источников энергии на альтернативные (производство электромобилей, ветряных мельниц и др.). Так, если мировое производство РЗМ на 2010 г. составило около 150 тыс. т, то на 2020 г. оно уже превысило 250 тыс. т [1]. Поэтому, исходя из современных тенденций развития мировой редкоземельной промышленности, в дальнейшем спрос на РЗМ-продукцию будет только возрастать.

Россия обладает огромными запасами РЗМ, занимая 2-е место после Китая, однако переработка собственных РЗМ-источников практически отсутствует, что связано с особенностями минерального сырья. Внутреннее потребление РЗМ России (около 2 тыс. т в год) компенсируется за счет импорта из Китая. Поэтому на сегодняшний день проблема разработки собственных руд становится особенно актуальной.

Наиболее привлекательным для разработки может стать уникальное Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд (Красноярский край), преимуществом которого является расположение его в регионе с развитой инфраструктурой. По данным Росгеологии, на 2018 г. его запасы по категории

С1 и С2 оксидов РЗМ оценивают в 2,8 млн т, оксидов ниобия — 440 тыс. т, оксидов скандия — 3,4 тыс. т [2]. Переработка данных руд обеспечит страну собственной продукцией РЗМ и ниобием и тем самым позволит решить проблему импорта ниобия и РЗМ [3].

Однако чукуконские руды практически необогатимы. Присутствие в них большого содержания железа и фосфора не позволяет применять традиционные технологические решения по переработке редкоземельных руд [4], следовательно, для переработки такого вида сырья требуется поиск особого технологического подхода, обеспечивающего комплексность переработки с извлечением всех ценных компонентов.

В Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова разрабатывается новая эффективная пирогидрометаллургическая технология комплексной переработки высокожелезистых ниобий-редкоземельных руд Чукуконского месторождения по схеме «восстановительный обжиг — выщелачивание» [5]. Восстановительный обжиг позволит выделить из руды железо и фосфор, которые затрудняют гидрометаллургическое извлечение ниобия и РЗМ, в виде фосфористого чугуна. Также в процессе восстановления происходит обогащение шлака ниобием, РЗМ и марганцем в 5–6 раз, что позволяет снизить материальные потоки при дальнейшей гидрометаллургической переработке шлака с получением концентратов.

В данной работе рассматривается изучение распределения ниобия, марганца и фосфора между металлической и шлаковой фазами при восстановительном обжиге чукуконской руды. Обжиг проводили в интервале температур 1200–1400 °С и добавками восстановителя (кокса) в количестве 15–19 % от массы руды. Расход кокса рассчитывали исходя из содержания оксидов железа в руде. Результаты опытов показали, что полная коагуляция металлических частиц и максимальное разделение металла и шлака наблюдается при температуре 1400 °С. При этом, с повышением расхода кокса возрастает степень восстановления ниобия, фосфора и марганца в металлическую фазу (табл.).

Химический состав металлических продуктов, полученных при температуре 1400 °С

Расход кокса, %	Содержание элементов, мас. %							
	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Nb
15	2,09	<0,010	0,216	2,31	0,144	0,019	<0,010	0,027
17	2,11	<0,010	0,248	2,42	0,150	0,024	<0,010	0,039
19	2,17	<0,010	0,333	2,69	0,157	0,050	<0,010	0,056

Было определено, что снижение расхода кокса способствует повышению извлечения ниобия и марганца в шлаковую фазу, в то время как восстановление фосфора в металл, наоборот, повышается при избыточном расходе восстановителя. Так, максимальная степень извлечения ниобия и марганца в шлак была достигнута при 15 %-й добавке кокса от массы руды и составила около 98 и 94 % соответственно. С повышением добавки кокса до 19 % извлечение ниобия в шлак снижается до 96 %, а марганца — до 91 %. При количестве 19 % кокса степень восстановления фосфора в металл достигает до 85 %.

Установлено, что степень восстановления ниобия, марганца и фосфора в металлическую фазу повышается с увеличением расхода восстановителя. Дальнейшее повышение температуры и расхода кокса приводит к снижению показателей по извлечению ниобия и марганца в шлак. Таким образом, выбор оптимальных параметров восстановительного обжига должен исходить из условий, обеспечивающих максимальный перевод фосфора в металлическую фазу с одновременным концентрированием ниобия, РЗМ и марганца в шлаке.

#### Список источников

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/> (дата обращения: 12.03.2021).
2. Ключевой объект для промышленности России: эксперты оценили запасы Чукуконского месторождения. URL: <https://riafan.ru/1156713-klyuchevoi-obekt-dlya-promyshlennosti-rossii-eksperty-ocenili-zapasy-chuktukonskogo-mestorozhdeniya> (дата обращения: 12.03.2021).
3. Красноярский кластер — стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России / С. С. Сердюк [и др.] // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2015. № 7. С. 816–834.

4. Кузьмин В. И., Кузьмин Д. В., Жижаев А. М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Журнал Сибир. федер. ун-та. Серия: Химия. Красноярск, 2013. № 3. С. 303–312.
5. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака / Г. Б. Садыхов [и др.] // Металлы. 2020. № 3. С. 3–13.

## References

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020. Available at: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/> (accessed 12.03.2021).
2. Klyuchevoy ob'ekt dlya promyshlennosti Rossii: eksperty ocenili zapasy Chuktukonskogo mestorozhdeniya. [A key object for the Russian industry: experts have estimated the reserves of the Chuktukonskoye field]. (In Russ.). Available at: <https://riafan.ru/1156713-klyuchevoi-obekt-dlya-promyshlennosti-rossii-eksperty-ocenili-zapasy-chuktukonskogo-mestorozhdeniya> (accessed 12.03.2021).
3. Serdyuk S. S., Lomaev V. G., Kuz'min V. G. i dr. Krasnoyarskiy klaster — strategicheskij prioritet razvitiya redkometall'noj promyshlennosti Rossii [Krasnoyarsky cluster — a strategic priority for the development of the rare metal industry in Russia]. *Zhurnal SFU. Tekhnika i tekhnologii* [SFU magazine. Equipment and technologies], 2015, No. 7, pp. 816–834. (In Russ.).
4. Kuz'min V. I., Kuz'min D. V., Zhizhaev A. M. Izuchenie veshchestvennogo sostava i tekhnologicheskikh svoystv redkometall'nyh rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya [The study of the material composition and technological properties of rare metal ores of the Chuktukon deposit]. *Zhurnal Sibir. feder. un-ta, Seriya: Himiya* [Siber Journal. feder. un-ta. Series: Chemistry], Красноярск, 2013, No. 3, pp. 303–312. (In Russ.).
5. Sadykhov G. B., Kop'ev D. Yu., Agafonov D. G. i dr. Issledovaniya po vosstanovitel'nomu obzhigu niobij-redkozemel'nyh rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya s polucheniem fosforistogo chuguna i niobij-redkozemel'nogo shlaka [Studies on the reduction firing of niobium-rare earth ores of the Chuktukon deposit to produce phosphorous cast iron and niobium-rare earth slag]. *Metally* [Metals], 2020, No. 3, pp. 3–13. (In Russ.).

## Сведения об авторах

**Д. Г. Агафонов** — аспирант, младший научный сотрудник;  
**Г. Б. Садыхов** — доктор технических наук, главный научный сотрудник;  
**Д. Ю. Копьев** — научный сотрудник;  
**К. Г. Анисонян** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

## Information about the authors

**D. G. Agafonov** — Graduate Student, Junior Researcher;  
**G. B. Sadykhov** — Doctor of Sciences (Engineering), Chief Researcher;  
**D. Y. Kopyev** — Researcher;  
**K. G. Anisonyan** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 17.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 17.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 669  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.005

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХА-ВЫРМЕС С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ И ТИТАНА

**Александра Ставровна Ахмаджиди<sup>1✉</sup>, Константин Васильевич Гончаров<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

<sup>1</sup>*aatmadzhidi@imet.ac.ru*

<sup>2</sup>*goncharov-imet@mail.ru*

### Аннотация

Титаномагнетиты представляют собой комплексное сырье с высоким содержанием ценных компонентов: железа (35–65 %), ванадия (0,5–1,5 %) и титана (2–14 %). На сегодняшний день переработка титаномагнетитовых концентратов осуществляется по двух способам: доменному (Россия, Китай) и с применением электроплавки (ЮАР). Доменный способ применим только для низкотитанистых титаномагнетитов. В случае использования титаномагнетитовых концентратов с содержанием диоксида титана более 4 % применим способ электроплавки с предварительным восстановлением. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов железа и ванадия, в то время как титан не извлекается. В связи с этим разработана комплексная технология переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и титана является актуальной.

### Ключевые слова:

титаносодержащее сырье, пентаоксид ванадия, титаномагнетит, титан, месторождение Гремяха-Вырмес, восстановление, гранулированный металл, искусственный рутил

Original article

## THE COMPLEX PROCESSING OF TITANOMAGNETITE CONCENTRATES OF THE GREMYAKHA-VYRMES DEPOSIT WITH EXTRACTION OF VANADIUM AND TITANIUM

**Alexandra S. Atmadzhidi<sup>1✉</sup>, Konstantin V. Goncharov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>1</sup>*aatmadzhidi@imet.ac.ru*

<sup>2</sup>*goncharov-imet@mail.ru*

### Abstract

Titanomagnetites are a complex raw material with a high content of valuable components: iron (35–65 %), vanadium (0.5–1.5 %) and titanium (2–14 %). Today, titanium–magnetite concentrates are processed in two ways: blast furnace (Russia, China) and using electric smelting (South Africa). The blast–furnace method is applicable only for low–titanium titanomagnetites. In the case of using titanomagnetite concentrates with a titanium dioxide content of more than 4 %, the method of electric smelting with preliminary reduction is applicable. Both technologies aim to recover the two components iron and vanadium, while titanium is not recovered. In this regard, the development of a complex technology for processing titanomagnetite concentrate to obtain iron in granular form, vanadium pentoxide and titanium is urgent.

### Keywords:

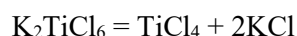
titanium-containing raw materials, vanadium pentoxide, titanomagnetite, titanium, Gremyakh-Vyrmes deposit, reduction, granular metal, synthetic rutile

Титаномагнетиты — это комплексное сырье с высоким содержанием ценных компонентов: железа (35–65 %), ванадия (0,5–1,15 %) и титана (2–14 %) [1]. Переработка титаномагнетитов осуществляется двумя способами: гидро- и пирометаллургическим. Гидрометаллургический способ считается эффективным при содержании ванадия более 1 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в титаномагнетитовом концентрате и при использовании титаносодержащих железистых остатков в качестве железорудного сырья в черной металлургии. Переработка титаномагнетитов пирометаллургическими способами в промышленности осуществляется в основном по двум схемам: по коксодоменной и бескоксовой (электроплавка). Доменная плавка применяется для бедных по титану (3–4 % TiO<sub>2</sub>) титаномагнетитов. При высоких содержаниях титана эффективной считается электроплавка титаномагнетитов в руднотермических печах после предварительного восстановления концентрата во вращающихся печах. Обе схемы включают

выплавку из титаномагнетитового концентрата ванадиевого чугуна, содержащего 0,3–1,0 % V и выше, продувку ванадиевого чугуна в конвертерах или специальных встряхивающихся ковшах кислородом или воздухом с получением ванадиевого шлака, содержащего 10–25 % и более  $V_2O_5$ . Ванадиевый шлак направляется на гидрометаллургическое извлечение ванадия по схеме «окислительный обжиг — выщелачивание» [2]. Обе технологии направлены на извлечение двух компонентов — железа и ванадия, в то время как титан не извлекается. В связи с этим разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа, пентаоксида ванадия и титана является актуальной.

Россия занимает 2-е место после Китая по запасам титаномагнетитов. Одним из крупных титаномагнетитовых месторождений является месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском п-ове в Мурманской обл. [3]. При обогащении руд Юго-Восточного участка данного месторождения получают два концентрата — титаномагнетитовый и ильменитовый. Последний пригоден для дальнейшей переработки на титан и его соединения, при этом получающийся титаномагнетитовый концентрат требует дополнительной переработки.

Черновой титаномагнетитовый концентрат восстанавливают при температуре 1450–1500 °С в печи Таммана в присутствии восстановителя (12–14 %) с добавкой  $CaCO_3$  (3 %) для получения титаносодержащего шлака и металла в гранулированном виде. Металлический продукт является низкокремистым (0,010–0,112 % Si) и высокоуглеродистым (1,59–2,11 % C). Также в нем было обнаружено незначительное количество титана, марганца и никеля. Полученный титаносодержащий шлак (30–35 %  $TiO_2$ ) измельчают и перерабатывают гидрометаллургическим способом. Шлак разлагают в серной кислоте при температуре 180–200 °С, фильтруют и получают раствор, содержащий  $TiO_2$ , который предлагается перерабатывать по известной технологии [4]. При введении хлорида калия в раствор сульфата титаната, насыщенный газообразным хлористым водородом при температуре 0 °С, из раствора выпадают желтые кристаллы комплексной соли  $K_2TiCl_6$ . Выпавшие в осадок кристаллы гексахлортитаната калия стабильны и растворяются в воде без гидролиза. Промытые водой кристаллы при нагревании до 300–500 °С разлагаются на газообразный тетрахлорид титана и твердый хлорид калия:



Полученный таким образом тетрахлорид титана пригоден для производства как металлического титана, так и пигментной двуокиси титана.

#### Список источников

1. Резниченко В. А., Аверин В. В., Олюнина Т. В. Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. 267 с.
2. Резниченко В. А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986. 292 с.
3. Минеральные месторождения Кольского полуострова / Г. И. Горбунов [и др.]. Л.: Наука, 1981. 272 с.
4. Хазин Л. Г. Двуокись титана. Изд. 2-е, пер. и доп. М., Химия, 1970. 176 с.

#### References

1. Reznichenko V. A., Averin V. V., Olyunina T. V. *Titanaty: nauchnye osnovy, tekhnologiya, proizvodstvo* [Titanates: scientific foundations, technology, production]. Moskva, Nauka, 2010, 267 p.
2. Reznichenko V. A. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, himicheskaya tekhnologiya* [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology]. Moskva, Nauka, 1986, 292 p.
3. Gorbunov G. I., Bel'kov I. V., Makievskij S. I. i dr. *Mineral'nye mestorozhdeniya Kol'skogo poluostrova* [Mineral deposits of the Kola Peninsula] Leningrad, Nauka, 1981. 272 p.
4. Hazin L. G. *Dvuoksis' titana*. Izd. 2-e, per. i dop. [Titanium dioxide. Ed. 2nd]. Moskva, Himiya, 1970, 176 p.

#### Сведения об авторах

**А. С. Атмаджиди** — аспирант, младший научный сотрудник;

**К. В. Гончаров** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

#### Information about the authors

**A. S. Atmadzhidi** — Graduate Student, Junior Researcher;

**K. V. Goncharov** — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.01.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 26.01.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 669.28  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.006

## ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ МОЛИБДЕНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Аминжон Нуриллоевич Бозоров<sup>1✉</sup>, Азамат Расул угли Сафаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Фан ва тараккиёт при Ташкентском Государственном техническом Университете им. И. Каримова, Ташкент, Узбекистан, amin\_109@inbox.ru*

<sup>2</sup>*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан*

### Аннотация

Изучены существующие способы гидрометаллургической переработки огарков промпродукта молибдена до получения тетромolibдата аммония, где в отвальных кеках содержится до 7–8 % молибдена. Предложен другой способ переработки огарка методом спекания с содой, после содового выщелачивания содержание молибдена в кеках составило 0,65 %.

### Ключевые слова:

молибден, кек, переработка огарка промпродукта молибдена, спекание, концентрат

Original article

## HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF MOLYBDENUM-CONTAINING RAW MATERIALS AND WASTE OF MOLYBDENUM PRODUCTION

**Aminzhon N. Bozorov<sup>1✉</sup>, Azamat R. Safarov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*State Unitary Enterprise "Fan va tarakkiyot" at Tashkent State Technical University the named after I. Karimov, Tashkent, Uzbekistan, amin\_109@inbox.ru*

<sup>2</sup>*National University of Uzbekistan the named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan*

### Abstract

Studied the existing methods of hydrometallurgical processing of cinders until molybdenum middlings tetromolibdata ammonium, where dump kek molybdenum is up to 7–8 %. A different way of processing cinder by sintering with soda after soda leaching of molybdenum content in kek was 0.65 %.

### Keywords:

molybdenum, cake, cinder middlings molybdenum, sintering, concentrate

Узбекистан обладает огромными запасами полезных ископаемых. По оценке Госкомгеологии и минеральных ресурсов, стоимость минерально-сырьевого потенциала страны оценивается в 5,7 трлн долл. из них более 1 трлн — стоимость уже разведанных запасов и подготовленных месторождений, в то время как территория Узбекистана изучена лишь на 20 % и существует огромный потенциал выявления новых месторождений.

В связи с постепенным истощением запасов ряда природных полезных ископаемых, в целях дальнейшего стабильного обеспечения экономики минерально-сырьевыми ресурсами, повышения инвестиционной привлекательности геологической отрасли, а также с учетом задач, определенных Указом Президента Республики Узбекистан от 07.02.2017 УП № 4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», включая пять приоритетных направлений развития страны в 2017–2021 гг., было принято Постановление Президента Республики Узбекистан от 23.07.2019 № ПП-4401 «О мерах по дальнейшему совершенствованию геологического изучения недр и реализации государственной программы развития и воспроизводства минерально-сырьевой базы на 2020–2021 годы».

В этом документе, наряду с поиском новых месторождений, поставлена задача подготовить конкретные предложения по глубокой переработке и утилизации техногенных отходов и организации на их основе производства востребованной продукции.

В настоящее время молибденовый промпродукт и огарок АГМК перерабатывается гидрометаллургическим способом до получения тетрамolibдата аммония на НПО «ПРМиТС». Из них получают компактные молибденовые заготовки, предназначенные для легирования сталей.

В составе данного материала имеется множество примесей, которые делают технологически невозможным использование его для более глубокой переработки (например, получение прутков, проволоки и других изделий) из-за их повышенного содержания. Получение конкурентоспособной молибденовой проволоки обеспечивается при условии минимального содержания в них вредных примесей, что вынуждает уделять особое внимание чистоте исходного сырья. В практику получения солей молибдена (аммония молибденовокислого) широко внедряется гидрометаллургический способ переработки руд и концентратов, заключающийся в азотно-серноокислотном вскрытии и сорбционном извлечении молибдена из пульпы и растворов.

В результате проведения предварительных исследований были определены пути реализации задач по очистке молибденового промпродукта от неорганических и органических примесей гидрометаллургическим способом. Гидрометаллургические методы позволяют вовлечь в переработку различные отходы молибдена и сплавов на его основе, что требует решения проблем по очистке растворов молибдата аммония от примесей. К таким примесям относятся никель, углерод, мышьяк, фосфор, вольфрам, цирконий, кобальт и др.

Молибденовый промпродукт АГМК является низкосортным молибденовым концентратом, полученный при обогащении медно-молибденных руд, содержащих наряду с молибденом значительные количества железа, кальция, кремния, меди, цинк и других примесей.

Для достижения поставленной цели необходимо разработать эффективную технологию получения химически чистого аммония молибденовокислого из местного молибденового промпродукта и отходов производстве для получения проволоки и других изделий.

Требования к химическому составу ТМА, предназначенного для производства компактных заготовок молибдена, предусматривает наличие основной компоненты массовой доли молибденового ангидрида не более 76 %, двуокси кремния — 1,5 %, вольфрама — 0,3 %, углерода — 0,2 %, фосфора, серы, мышьяка — не более 0,01 %, олова, сурьмы, свинца, висмута — 0,003 % и цинка — 0,006 %.

Как показали предварительные исследования и анализ литературных источников, наиболее оптимальным вариантом переработки бедных молибденовых концентратов является способ совместного спекания огарка с содой, которая обеспечивает более высокое извлечения молибдена.

При переработке молибденового концентрата и огарков различными известными способами [1, 2] образуются кеки со значительным содержанием молибдена. Так, при переработке молибденсодержащих огарков на НПО «ПРМиТС» по существующей технологии аммиачного выщелачивания остается до 7–8 % молибдена. Доизвлечение их является актуальной задачей.

Нами проведены исследования по вскрытию отвальных кеков спеканием каустической содой, которая не является агрессивной и не требует коррозионностойкого оборудования. Кеки имеют сложный химический состав, основными элементами которого являются Si, Fe, Mg, Al, Cu. Результаты спектрального анализа перерабатываемых молибденсодержащих кеков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты спектрального анализа молибденсодержащих кеков

Элементы, %													
Si	Al	Ca	Na	Fe	Mg	Mn	Ti	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo
8	3	0,2	0,2	15	15	0,01	0,01	0,02	0,3	0,1	0,07	0,001	8

Спекание проводили в муфельной печи при температуре 450–500 °С, продолжительность спекания составила 1 час, содержание молибдена в исходном отвальном кеке составило 7,18 %, навеска — 50 г. При этом к навеске добавляли соду в различных соотношениях, перемешивали и проводили спекание. Выщелачивание проводили на механической мешалке с подогревом, температуру раствора поддерживали при 60–70 °С, соотношение Т:Ж составляло 1:3 и 1:4. Выщелачивание проводили в две стадии с последующей промывкой кека. Определен оптимальный режим переработки кеков выщелачиванием водой. Для наибольшего перевода молибдена в раствор из отвальных кеков спеканием с содой оптимальным является соотношение кека к соде 1:0,3 (табл. 2).

Были проведены укрупненно-лабораторные исследования содового выщелачивания кеков по предложенной технологической схеме (рис.), при этом кеки после содового выщелачивания содержат до 0,65 % молибдена. На основании проведенных опытов предложена технологическая схема переработки молибденсодержащих кеков (рис.).

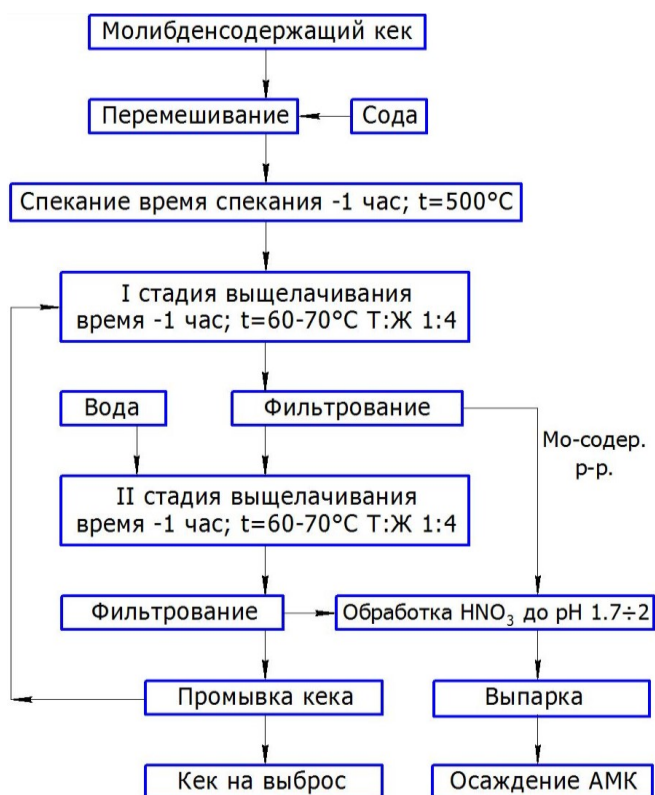


## Результаты содового выщелачивания кеков

Масса пробы, кг	Исходное содержание Мо, %		Общее количество Мо в пробах, кг	Начальный объем воды для выщелачивания Мо, л			Объем Мо-содержащих растворов, л		
				1 ст	2 ст	пром. вода	1 ст	2 ст	пром. вода
30	6,9		2,06	95	85	80	75	70	70

Содержание Мо в растворе, г/л			Остаточная концентрация соды, в г/л	Содержание Мо			Масса проб после выщелачивания, кг	Общее количество Мо, извлеченного в раствор, кг	
1 ст	2 ст	пром. вода		в кеках, %	по операциям, кг				
36,6	7,1	1,3	48	0,65	2,75	5,95	0,091	37	8,79



Технологическая схема переработки молибденосодержащих кеков

С целью эффективного извлечения молибдена из промпродукта произведен обжиг с получением молибденового огарка при температуре 750–800 °С. Предложена схема переработки огарка спеканием с содой и последующим выщелачиванием водой.

Показано, что процесс протекает с образованием молибдата натрия, карбоната кальция и основных карбонатов меди и железа и вместе молибденом в раствор переходят примеси кремния, фосфора, мышьяка, а также частично медь (вероятно, в виде устойчивых комплексных соединений типа  $x\text{CuCO}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Очистка от вредных примесей осуществляется способом, основанным на осаждении кремниевой кислоты в определенном интервале рН.

Определены также условия очистки от примесей — влияние различных факторов (температура, рН и концентрация реагентов).

В результате составлена методическая рекомендация по очистке молибденовой соли (АМК) от вредных примесей и проведен анализ химического состава опытного образца АМК, полученного из молибденового промпродукта. Выполнены также лабораторные исследования, на основе которых отработаны технологические режимы получения аммония молибденовокислого гидрометаллургическим способом переработки огарка. Анализ химического состава показал, что по основным элементам полученный АМК соответствует требованиям технического условия.

### **Список источников**

1. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Metallurgiya, 1970. 440 с.
2. Шегай А. А., Шарипов Х. Т., Шегай М. А. Технология молибдена и материалов на его основе. 2010. 205 с.

### **References**

1. Zelikman A. N. *Molibden* [Molybdenum]. Moskva, Metallurgiya, 1970, 440 p.
2. Shegaj A. A., Sharipov H. T., Shegaj M. A. *Tekhnologiya molibdena i materialov na ego osnove*. [Technology of molybdenum and materials based on it], 2010, 205 p.

### **Сведения об авторах**

**А. Н. Бозоров** — младший научный сотрудник;  
**А. Р. угли Сафаров** — магистрант 1-го года обучения.

### **Information about the authors**

**A. N. Bozorov** — Junior Researcher;  
**A. R. Safarov** — first-year Master's Student.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 541.135.4  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.007

## ИЗУЧЕНИЕ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Ирина Витальевна Бочарова<sup>1✉</sup>, Галина Борисовна Куншина<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>1</sup>*i.bocharova@ksc.ru*

<sup>2</sup>*g.kunshina@ksc.ru*

### Аннотация

Получена керамика состава  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON с высокой плотностью из порошков твердого электролита, синтезированных из жидкофазного прекурсора. Приводится технологическая схема получения твердого электролита  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . Установлено, что при 800 °С образуется однофазный хорошо окристаллизованный  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . Ионная проводимость спеченных таблеток  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  плотностью 88–90 % составила  $1,9 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре, а электронная не превышала  $5,5 \cdot 10^{-10}$  См/см. Число переноса иона  $\text{Li}^+$ , измеренное методом потенциостатической хроноамперометрии, составило 0,99, что указывает на то, что твердый электролит  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  является чисто ионным проводником.

### Ключевые слова:

литийпроводящий твердый электролит, синтез, ионная проводимость, число переноса, электрохимический импеданс, спекание

Original article

## STUDY OF LITHIUM-CONDUCTING CERAMICS $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ WITH THE NASICON STRUCTURE

Irina V. Bocharova<sup>1✉</sup>, Galina B. Kunshina<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>*i.bocharova@ksc.ru*

<sup>2</sup>*g.kunshina@ksc.ru*

### Abstract

NASICON-type  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  ceramics with a high-density was obtained from powders synthesized from a liquid-phase precursor. The technological scheme of  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte production is given. It is established that at 800 °C a single-phase well-crystallized  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  is formed. The ionic conductivity of the sintered  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  tablets (density 88–90 %) was  $1,9 \cdot 10^{-4}$  S/cm at room temperature, and the electronic conductivity did not exceed  $5 \cdot 10^{-10}$  S/cm. The  $\text{Li}^+$  ion transfer number, measured by potentiostatic chronoamperometry, was 0.99, indicating that the solid electrolyte  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  is a purely ionic conductor.

### Keywords:

lithium-conducting solid electrolyte, synthesis, ionic conductivity, transfer number, electrochemical impedance, sintering

О твердых электролитах со структурой NASICON (Na Super Ion CONductors) с общей формулой  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) впервые сообщили Д. Гуденаф и др. в 1976 г. [1]. Эти электролиты были получены частичным замещением в  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  Si на P с избытком Na для уравнивания отрицательного заряда. Литиевые аналоги с общей формулой  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  (где M = Zr, Ti, Hf, Ge или Sn) имеют ромбоэдрическую структуру (R-3c) и изоструктурны  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ . Высокая ионная проводимость литиевых аналогов  $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$  обусловлена особенностями кристаллической структуры. Каркас NASICON образован тетраэдрами  $\text{PO}_4$  и октаэдрами  $\text{MO}_6$ , соединенными по общим вершинам, причем каждый тетраэдр  $\text{PO}_4$  соединен с четырьмя октаэдрами  $\text{MO}_6$ , а каждый октаэдр  $\text{MO}_6$  — с шестью тетраэдрами  $\text{PO}_4$ . Такой каркас пронизан трехмерной сетью связанных между собой пустот, в которых размещаются компенсирующие отрицательный заряд каркаса ионы  $\text{Li}^+$ .

В настоящее время Al-замещенный титанофосфат лития  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  является самым распространенным твердым электролитом со структурой NASICON для использования в твердотельных

электрохимических устройствах, благодаря своей высокой ионной проводимости ( $\sim 10^{-3}$ – $10^{-4}$  См/см при комнатной температуре), термической устойчивости, стабильности на воздухе, относительно недорогому синтезу и безопасности [2]. Как известно, на ионную проводимость материалов NASICON значительное влияние оказывает микроструктура (пористость, размер зерен, наличие примесных фаз), а также проводимость сильно зависит от плотности образцов [3].

Для получения литийпроводящей керамики с высокой плотностью и менее дефектной структурой используют различные способы спекания (классическое, микроволновое, искровое плазменное, а также горячее прессование). Так, авторы работы [4] использовали метод искрового плазменного спекания (SPS) для спекания порошков состава  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$  и  $\text{Fe}$ ). Метод SPS заключается в применении импульсного постоянного тока наряду с одноосным давлением. Он обеспечивает более быстрое уплотнение, чем обычные методы спекания при более низкой температуре, что дает более высокую плотность, меньший размер зерен, более четкие границы зерен. Однако, несмотря на высокую плотность образцов (98 %), проводимость границ зерен соизмерима с проводимостью, полученной при обычном спекании ( $\sigma_{\text{gb}} = 6,8 \cdot 10^{-5}$  См/см).

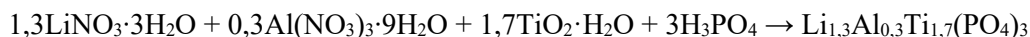
В работе [5] использовали микроволновое спекание для порошков  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . Это еще один метод быстрого спекания, который имеет много преимуществ по сравнению с обычными и SPS-методами (низкое энергопотребление, возможность спекания в контролируемой атмосфере и др.). Была получена умеренно плотная (88 %), кристаллическая и чистая керамика  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (без примесей  $\text{AlPO}_4$ ) всего за 10 мин при температуре 850 °С с ионной проводимостью  $3,15 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре. Также для улучшения спекания используются спекающие добавки, которые способствуют уплотнению образцов, тем самым улучшая структурную целостность, в то же время способствуют проводимости  $\text{Li}^+$ , что приводит к снижению зернограничного сопротивления [6, 7].

В нашей работе было использовано классическое холодное прессование порошков  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  с последующим высокотемпературным спеканием.

Цель настоящей работы заключалась в изучении электрохимических характеристик синтезированной литийпроводящей керамики  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP).

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  использовали  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  «хч»,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «осч»,  $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  «ч», HF,  $\text{NH}_4\text{OH}$  «осч»,  $\text{H}_2\text{O}_2$  экстра,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имп. Состав шихты рассчитывали на 15 г конечного продукта по стехиометрии твердофазной реакции:



Фазовый состав порошков твердого электролита  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  определяли с использованием дифрактометра RD-6000 Shimadzu ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Удельную поверхность измеряли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (методом Архимеда), основанным на двукратном взвешивании твердого тела — сначала в воздухе, а затем в жидкости, плотность которой известна (обычно в дистиллированной воде). Плотность образца рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} - m_{\text{вода}}} \rho_{\text{вода}},$$

где  $m_{\text{в}}$  — масса образца в воздухе, г;  $m_{\text{вода}}$  — масса образца в воде, г;  $\rho_{\text{вода}}$  — плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

Для изучения проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот  $10^3$ – $2 \cdot 10^6$  Гц с амплитудой переменного сигнала 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000 (Elins, Россия). Число переноса иона  $\text{Li}^+$  и значение электронной проводимости определяли методом потенциостатической хроноамперометрии с использованием потенциостата Р-8 (Elins, Россия).

Отличительной особенностью метода синтеза по сравнению с известными литературными данными является использование в качестве титансодержащего компонента свежесажженного гидратированного гидроксида титана  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , хорошо растворимого в  $\text{HNO}_3$ . При использовании нерастворимого в воде  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$  для получения гомогенного коллективного раствора требуется применение нерастворимых в воде органических дорогостоящих соединений алюминия ( $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ) [8–9]. В качестве источника фосфора возможно использовать фосфорную кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и двузамещенный

фосфорнокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Нами была выбрана фосфорная кислота, так как в результате последующего спекания прекурсора таблетки  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  имели более гладкий и плотный внешний вид, без видимых пор [10]. Навеску  $\text{TiO}_2$  анатазной формы, полученного разложением  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $700^\circ\text{C}$ , растворяли в плавиковой кислоте при терморегиме  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  и приливали небольшими порциями в раствор гидроксида аммония, взятого в избытке. Аморфный осадок гидроксида титана фильтровали и отмывали от фторид-ионов репульпацией  $5\%$ -м  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Свежеосажденный гидроксид титана растворяли в азотной кислоте. К полученному раствору добавляли в соответствии со стехиометрией водные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $10\%$ -й избыток  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В результате образовывался прозрачный водно-пероксидный раствор рубинового цвета, содержащий  $200\text{--}220$  г/л в пересчете на конечный продукт  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP). Данный раствор выпаривали при температуре  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  с последующей прокалкой осадка при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Выход продукта составил  $95\text{--}96\%$ . В случае изучения влияния спекающей добавки  $\text{V}_2\text{O}_5$  с низкой температурой плавления ( $450^\circ\text{C}$ ) на плотность образцов к порошкообразному твердому электролиту LATP добавляли рассчитанное количество измельченного порошка  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1\text{--}9$  мас. %), перемешивали, прессовали таблетки. На рис. 1 представлена технологическая схема получения твердого электролита LATP (важной особенностью схемы является простота масштабирования).

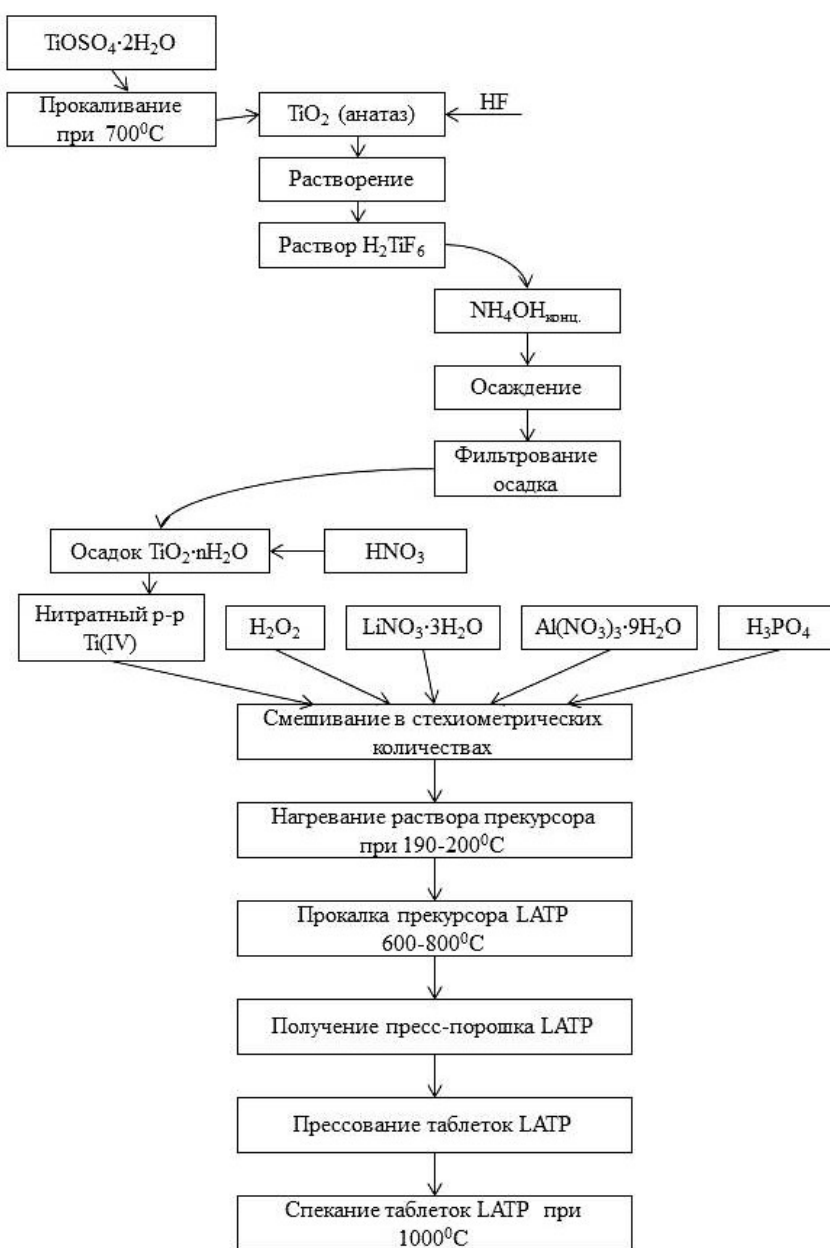


Рис. 1. Технологическая схема получения твердого электролита LATP

## Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после проковки пресс-порошка при 800 °С образуется однофазный хорошо окристаллизованный  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (ICDD 04-023-6701). Наши исследования ранее [3] показали, что наличие примесной непроводящей фазы  $\text{LiTiOPO}_4$  в количестве нескольких процентов приводит к блокированию каналов проводимости и тем самым значительно снижает ионную проводимость.

Установлено, что удельная поверхность образца составила 6,1 м<sup>2</sup>/г, что соответствует размеру частиц 330 нм.

Для изучения ионной проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса образцов в диапазоне частот  $10^3$ – $2 \cdot 10^6$  Гц с амплитудой переменного тока 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000 в экранированной ячейке зажимной конструкции. Детальный анализ частотного спектра импеданса был проведен с использованием программы ZView2 (программа моделирования эквивалентных схем для анализа данных). Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток ( $d = 1,03$  см,  $h = 0,2$  см), на торцы которых после спекания при температуре 1000 °С в течение 2 часов наносили графитовые электроды. Плотность спеченных таблеток достигала 89–91 % от теоретической. В большинстве случаев в качестве измерительных электродов используется Au или Ag-паста. Предварительно мы установили, что возможно использование графитовых электродов (форма годографа измерительной ячейки с электродами в виде напыленного золота была совершенно идентична форме годографа измерительной ячейки с нанесенными графитовыми электродами). Незначительное смещение по оси активного сопротивления  $Z'$  обусловлено лишь небольшой разницей в высоте исследуемой таблетки электролита LATP.

На рис. 2 представлен спектр электрохимического импеданса спеченной таблетки LATP, на котором обозначены экспериментальные значения сопротивления и аппроксимационная кривая, полученная с помощью программы Zview2. Величину проводимости рассчитывали экстраполяцией высокочастотной части годографа на ось активных сопротивлений. Значение ионной проводимости при комнатной температуре оставило  $1,9 \cdot 10^{-4}$  См/см. Эта величина соответствует значениям проводимости, которые приводят многие исследователи [11]. Однако становятся сомнительными данные по высокой величине проводимости LATP, которые представлены в работе [12], где в синтезированном продукте содержится около 25 % примесных фаз ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  рутильной модификации,  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации).

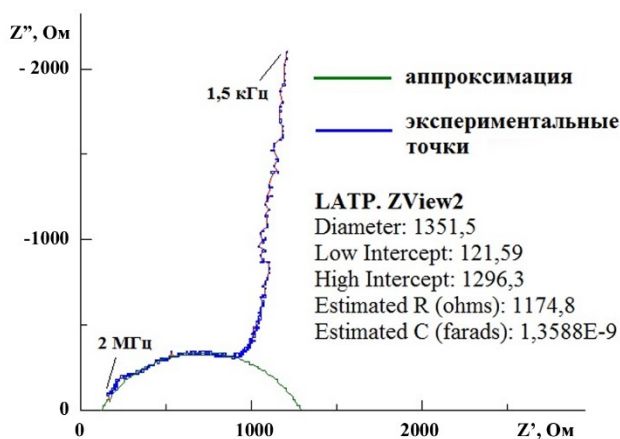


Рис. 2. Спектр электрохимического импеданса спеченной таблетки LATP при комнатной температуре

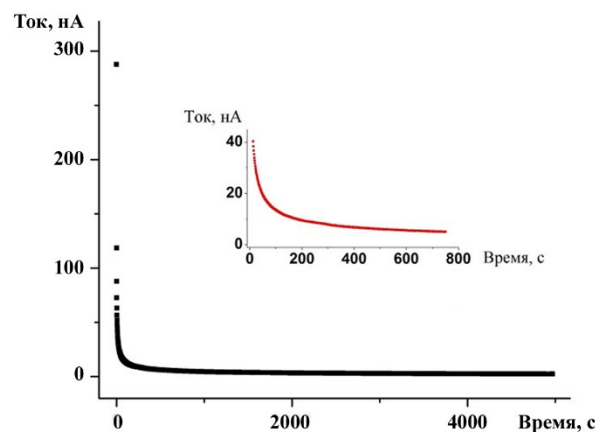


Рис. 3. Хроноамперометрическая кривая LATP, измеренная при приложенном напряжении 1 В

Число переноса иона  $\text{Li}^+$  в керамических твердых электролитах определяли методом потенциостатической хроноамперометрии по формуле:

$$t_i = \frac{I_0 - I_{\text{ст}}}{I_0},$$

где  $I_0$  — начальный ток,  $I_{\text{ст}}$  — стационарный ток, А.

Постоянное напряжение 1 В от потенциостата прикладывали к симметричной ячейке С/LATP/С с блокирующими графитовыми электродами. Поляризационная хроноамперометрическая кривая

для электролита представлена на рис. 3. Число переноса иона  $\text{Li}^+$  составило 0,99, что указывает на то, что твердый электролит  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  является чисто ионным проводником [13].

Электронную проводимость рассчитывали по формуле

$$\sigma_{\text{эл}} = \frac{I_{\text{ст}} h}{U \cdot S},$$

где  $I_{\text{ст}}$  — ток стабилизации, А;  $U$  — приложенное постоянное напряжение, В;  $h$  — толщина таблетки;  $S$  — площадь поперечного сечения таблетки.

Рассчитанное значение  $\sigma_{\text{эл}}$  не превышало  $5 \cdot 10^{-10}$  См/см, что на 5–6 порядков ниже величины ионной проводимости, а значит, литийпроводящая керамика  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON имеет униполярный характер проводимости.

## Заключение

Исследован процесс синтеза порошков титанофосфата лития-алюминия из пероксидных растворов. Установлено, что при температуре 800 °С образуется однофазный хорошо окристаллизованный  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . Ионная проводимость  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  составила  $1,9 \cdot 10^{-4}$  См/см при комнатной температуре, а электронная не превышала  $5 \cdot 10^{-10}$  См/см. Число переноса иона  $\text{Li}^+$  составило 0,99. В дальнейшем планируется использовать метод искрового плазменного спекания для получения образцов с более высокой плотностью.

## Список источников

1. Goodenough J. B., Hong H. Y.-P., Kafalas J. A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures // *Mater. Res. Bull.* 1976. Vol. 11. P. 203–220.
2. NASICON-Structured Materials for Energy Storage / Z. Jian [et al.] // *Adv. Mater.* 2017. 1601925. DOI:10.1002/adma.201601925.
3. Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Иваненко В. И. Влияние режимов термообработки на ионпроводящие свойства титанофосфата лития-алюминия // *Журнал прикладной химии.* 2017. Т. 90, вып. 3. С. 312–317.
4. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials / M. Perez-Estebanez [et al.] // *J. Alloys and Compounds.* 2015. Vol. 651. P. 636–642.
5. Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte / L. Hallopeau [et al.] // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 378. P. 48–52.
6. Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries: Low-Temperature Fabrication and Conductivity Enhancement / S.-D. Lee [et al.] // *ChemSusChem.* 2017. Vol. 10. P. 1–8. DOI:10.1002/cssc.201700104.
7. Structural and electrical properties of ceramic Li-ion conductors based on  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ -LiF / K. Kwatek [et al.] // *J. European Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 85–93.
8. Kotobuki M., Koishi M. Preparation of  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 4645–4649.
9. Литийпроводящие твердые электролиты на основе сложных фосфатов и оксидов: синтез и свойства / Г. Б. Куншина [и др.] // *Труды КНЦ РАН.* 2015. № 5 (31). С. 384–388.
10. The influence of phosphorous source on the properties of NASICON lithium ion conductor  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  / X. Lu [et al.] // *Solid State Ionics.* 2020. Vol. 354. 115417.
11. A simple and effective method to prepare dense  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  solid — state electrolyte for lithium-oxygen batteries / X. Lu [et al.] // *Ionics.* 2020. Vol. 26. P. 6049–6056.
12. Optimization of sintering process on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries / P.-Y. Yen [et al.] // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 20529–20536.
13. Preparation of thin solid electrolyte by hot-pressing and diamond wire slicing / M. Kotobuki [et al.] // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 11670–11675.

## References

1. Goodenough J. B., Hong H. Y.-P., Kafalas J. A. Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.* 1976, Vol. 11, pp. 203–220.
2. Jian Z., Hu Y.-S., Ji X., Chen W. NASICON-Structured Materials for Energy Storage. *Adv. Mater.*, 2017, 1601925. DOI:10.1002/adma.201601925.
3. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Ivanenko V. I. Vliyanie rezhimov termoobrabotki na ionprovodyashchie svoystva titanofosfata litiya-alyuminiya [Influence of heat treatment modes on ion-conducting properties

- of lithium-aluminum titanophosphate]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2017, Vol. 90, No. 3, pp. 312–317. (In Russ.).
- Perez-Estebanez M., Isasi-Marín J., Rivera-Calzada A., Leon C., Nygren M. Spark plasma versus conventional sintering in the electrical properties of NASICON-type materials. *J. Alloys and Compounds*, 2015, Vol. 651, pp. 636–642.
  - Hallopeau L., Bregiroux D., Rousse G., Portehault D., Stevens P., Toussaint G., Laberty-Robert C. Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte. *J. Power Sources*, 2018, Vol. 378, pp. 48–52.
  - Lee S-D., Jung K-N., Kim H., Shin H-S., Song S-W., Park M-S., and Lee J-W. Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium Batteries: Low-Temperature Fabrication and Conductivity Enhancement. *ChemSusChem.*, 2017, Vol. 10, pp. 1–8. DOI:10.1002/cssc.201700104.
  - Kwatek K., Ślubowska W., Trébosc J., Lafon O., Nowiński J. L. Structural and electrical properties of ceramic Li-ion conductors based on  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3\text{-LiF}$ . *J. European Ceram. Soc.*, 2020, Vol. 40, pp. 85–93.
  - Kotobuki M., Koishi M. Preparation of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources. *Ceram. Int.*, 2013, Vol. 39, pp. 4645–4649.
  - Kunshina G. B., Bocharova I. V., Gromov O. G., Kalinnikov V. T. Litijprovodyashchie tverdye elektrolity na osnove slozhnyh fosfatov i oksidov: sintez i svoystva [Lithium-conducting solid electrolytes based on complex phosphates and oxides: synthesis and properties]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, No. 5 (31), pp. 384–388. (In Russ.).
  - Lu X., Wang R., Zhang F., Li J. The influence of phosphorous source on the properties of NASICON lithium ion conductor  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ . *Solid State Ionics*, 2020, Vol. 354, 115417.
  - Ren Y., Deng H., Zhao H., Zhou Z., Wei Z. A simple and effective method to prepare dense  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid — state electrolyte for lithium-oxygen batteries. *Ionics*, 2020, Vol. 26, pp. 6049–6056.
  - Yen P-Y., Lee M-L., Gregory D. H., Liu W-R. Optimization of sintering process on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 2020, Vol. 46, pp. 20529–20536.
  - Kotobuki M., Lei H., Chen Y., Song S., Xu C., Hu N., Molenda J., and Lu L. Preparation of thin solid electrolyte by hot-pressing and diamond wire slicing. *RSC Adv.*, 2019, Vol. 9, pp. 11670–11675.

#### **Сведения об авторах**

**И. В. Бочарова** — младший научный сотрудник;

**Г. Б. Куншина** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

#### **Information about the authors**

**I. V. Bocharova** — Junior Researcher;

**G. B. Kunshina** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 25.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 25.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 621.893  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.008

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ИЗНАШИВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АНТИФРИКЦИОННОГО СПЛАВА АОМ20-1 УПРОЧНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ Ti

П. А. Быков<sup>1✉</sup>, И. Е. Калашников<sup>1</sup>, Л. И. Кобелева<sup>1</sup>, А. Г. Колмаков<sup>1</sup>, Р. С. Михеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Павел Андреевич Быков, pbykov@imet.ac.ru

### Аннотация

Образцы композиционных материалов получали методом реакционного литья, путем замешивания частиц титана для получения интерметаллидных фаз Al<sub>3</sub>Ti. Испытания на сухое трение скольжения проводили по схеме торцевого нагружения неподвижной втулки (сталь 45) против вращающегося диска (образец) при скоростях скольжения от 0,25 до 0,75 м/с и нагрузках от 0,5 до 3,5 МПа. Построены карты интенсивности изнашивания, определяющие режимы трения в процессе испытания. Показаны границы и условия смены режимов трения.

### Ключевые слова:

композиционные материалы, сухое трение скольжения, карты трения, интенсивность изнашивания

### Финансирование

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Original article

## INVESTIGATION OF WEAR CONDITIONS OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON AN ANTI-FRICTION ALLOY AO20-1 REINFORCED WITH Ti PARTICLES

P. A. Bykov<sup>1✉</sup>, I. E. Kalashnikov<sup>1</sup>, L. I. Kobeleva<sup>1</sup>, A. G. Kolmakov<sup>1</sup>, R. S. Mikheev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institution of Russian Academy of Sciences A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Corresponding author: Pavel A. Bykov, pbykov@imet.ac.ru

### Abstract

Composite material samples were obtained by the method of reaction casting by mixing titanium particles to obtain intermetallic phases Al<sub>3</sub>Ti. Dry sliding wear tests were carried out using a fixed sleeve (steel 45) against a rotating disk (sample) at sliding speeds from 0.25 to 0.75 m/s and loads from 0.5 to 3.5 MPa. There were constructed maps of wear rate, which determine the friction modes during testing. There were shown boundaries and conditions of changing wear modes.

### Keywords:

composite materials, dry sliding, wear map, wear rate

### Funding

The work was carried out according to the state task No. 075-00947-20-00.

Мягкие трибологические сплавы на основе олова и свинца, широко используются в опорах подшипников скольжения, но детальные исследования зависимости изнашивания и микроструктуры в таких материалах редки [1]. Такие материалы отвечают противоречивым требованиям относительно рабочей поверхности подшипника, которая непосредственно подвергается износу. С одной стороны, поверхностный слой должен обладать твердостью для повышения износостойкости, с другой — должен быть мягким для снижения коэффициента трения.

В настоящее время не наблюдается значительного прогресса в вопросах производства таких материалов или улучшения их свойств, несмотря на появление новых теорий и инструментов исследований [1]. Эта ситуация обусловлена тем, что мягкие трибологические сплавы не испытывают значительного износа. Неверно говорить, что такие материалы не изнашиваются, но в правильно спроектированных узлах и стандартных условиях они сохраняют свои свойства в течение всего срока службы изделия.

В настоящее время несущая способность существующих сплавов считается пределом для проектирования новых узлов трения, с растущими требованиями экономичности, качества

и эффективности. Одно из перспективных направлений в разработке новых конструкционных материалов — создание гетерогенных структур, представляющих собой различным образом организованные композиции из армирующих наполнителей и связующих [2]. Однако при использовании композиционных материалов (КМ) в узлах трения скольжения целенаправленному выбору состава и технологии КМ должно предшествовать исследование закономерностей трибологического поведения материалов при различных видах нагружения, позволяющее осуществить прогнозирование работоспособности узлов трения [3]. Изнашивание КМ имеет ряд особенностей. В общем случае наличие в пластичных металлических матрицах твердых дисперсных частиц повышает износостойкость сплавов. Увеличение содержания и размера армирующих частиц в КМ ведет к уменьшению в общей поверхности трения площади участков матрицы, склонной к схватыванию. Высокопрочные частицы защищают матрицу от механического уноса материала, что ведет к снижению изнашивания КМ. Гетерогенность КМ способствует расширению области существования во фрикционном контакте так называемых вторичных структур, обеспечивающих протекание процессов трения и изнашивания в широком диапазоне параметров нагружения [4].

При трибологических испытаниях поведение процесса трения зависит от нагрузки, геометрии поверхности, скорости скольжения, шероховатости трущихся поверхностей, типа материала, жесткости системы, температуры, относительной влажности, вибрация и т. д. Среди этих факторов два основных играют значительную роль — это скорость скольжения и нормальная нагрузка [5].

Цель настоящей работы — изучить поведение образцов КМ на основе сплава АОМ20-1 против контртела из стали при различных условиях нагружения, определить условия изменения режимов трения, построить трибологические карты.

Исследования структуры в работе [6] показали, что метод механического замешивания дискретных реакционноактивных добавок титанового порошка позволяет его ввести, равномерно распределить и сформировать упрочняющие интерметаллидные фазы в объеме закристаллизовавшихся КМ. Взаимодействие титана с алюминием приводит к образованию интерметаллидных фаз. Наиболее термодинамически стабильной является фаза состава  $Al_3Ti$ , служащая мощным инициатором зародышеобразования. Увеличение объема вводимого порошка титана обеспечивает увеличение количества образующихся интерметаллидов. Наряду с модифицирующим влиянием, фаза  $Al_3Ti$  обладает повышенным уровнем твердости. Более дисперсная зеренная структура, а также образование интерметаллидов в материале обеспечило повышение твердости КМ на 20–25 % по сравнению с промышленным сплавом. Образец КМ, содержащий 3 мас. %  $Ti$  и имеющий максимальную твердость, кристаллизация которого проходила в медном тигле, имел наименьшую интенсивность изнашивания. Поэтому КМ с данным составом был выбран для испытаний с целью построения карт трения.

Порошок титана размером 300–400 мкм в количестве 3 мас. % вводили в расплав АОМ20-1, нагретый до 750 °С и перемешивали в течение 10 мин при скорости вращения импеллера 100 мин<sup>-1</sup>. Далее с поверхности композиционного расплава удаляли оксидную пленку и проводили разливку расплава при температуре 700–750 °С в медные формы диаметром 28 мм и высотой 130 мм.

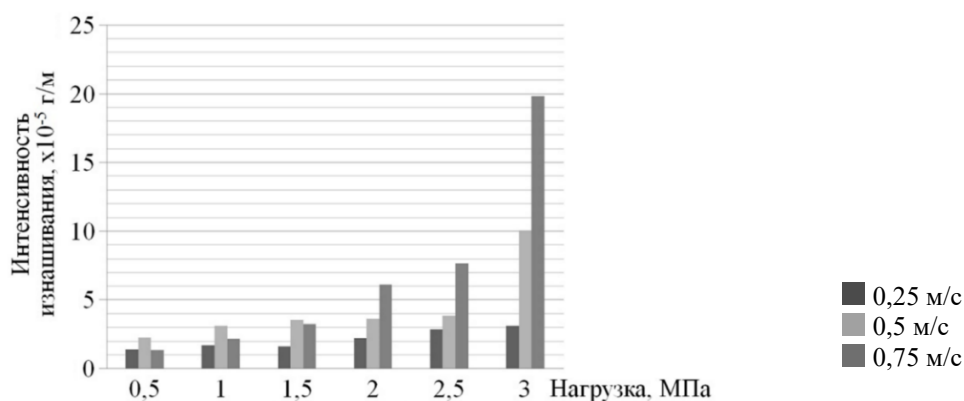
Трибологические испытания образцов проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: вращающаяся втулка (контртело) из стали 45Х (HRC > 63) против неподвижного диска (исследуемый образец).

Размеры стальной втулки: внутренний диаметр — 12 мм, наружный — 16 мм.

Размер диска образцов: диаметр — 20 мм, толщина — 12 мм.

Испытания каждого образца проводили при осевых нагрузках 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 МПа, скорость испытания составляла 0,25, 0,5, 0,75 м/с для каждого набора нагрузок. Путь трения при каждой осевой нагрузке составлял 450 м. Потерю массы  $D_m$  образцов фиксировали после каждой осевой нагрузки путем взвешивания образца на аналитических весах. Степень износа образцов при сухом трении скольжении оценивали по величине интенсивности изнашивания  $I_m = D_m / L$ , где  $L$  — путь трения. Так как схема нагружения не позволяла установить термодатчик на поверхность трения, измеряли температуру на контртеле, и такие изменения служили для описания процесса трения.

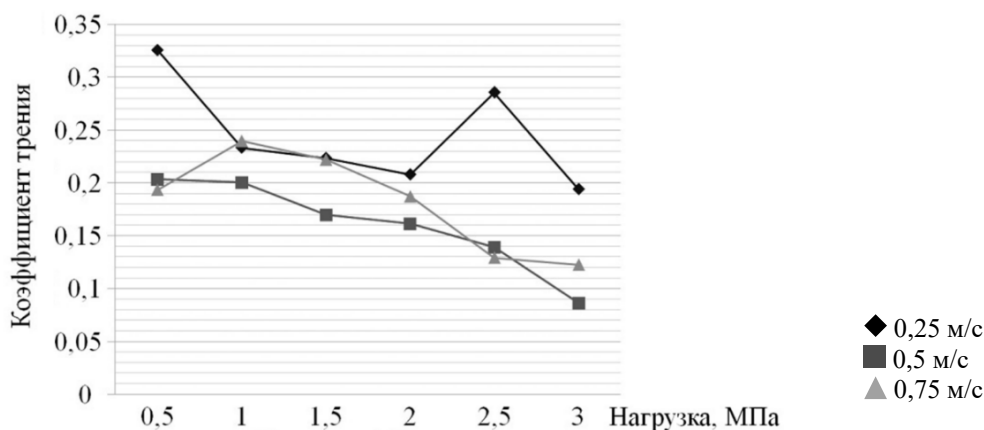
Интенсивность изнашивания рассчитывали для каждого набора параметров скорости и нагрузки. Рис. 1 иллюстрирует изменения интенсивности изнашивания образцов в зависимости от прилагаемой нагрузки. Видно, что общая тенденция к увеличению изнашивания образцов с ростом прилагаемой нагрузки прослеживается для всего ряда выбранных нагрузок. Отметим, что при скорости 0,25 м/с значения интенсивности изнашивания увеличиваются плавно, в то время как при скорости 0,5 м/с происходит резкое увеличение изнашивания при нагрузке 3 МПа, а для скорости 0,75 м/с резкая потеря массы образца происходит при нагрузке 2 МПа. Такие изменения могут свидетельствовать о смене режимов изнашивания с «мягкого» на «жесткий».



**Рис. 1.** Изменение интенсивности изнашивания в зависимости от нагрузки при различной скорости испытания

Влияние скорости испытаний на интенсивность изнашивания не имеет общей тенденции. Так, при минимальной скорости испытания 0,25 м/с наблюдается относительно небольшая потеря массы образца во всем диапазоне нагружения. В то же время для нагрузок до 2 МПа интенсивность изнашивания при скорости 0,75 м/с меньше, чем при скорости 0,5 м/с. Начиная с нагрузки 2 МПа потеря массы образца при скорости 0,75 м/с значительно возрастает.

Рис. 2 иллюстрирует поведение коэффициента трения в зависимости от нагрузки при разных скоростных режимах. Процесс трения при скорости 0,25 м/с можно описать следующими этапами: приработка при минимальной нагрузке, которой характерно абразивное изнашивание и повышенный коэффициент трения, сменяется окислительным изнашиванием с понижением коэффициента трения при увеличении нагрузок. Процесс трения после нагрузки 2 МПа может свидетельствовать о явлении формирования/разрушения «тела трения», при разрушении которого в зону трения попадают отслоившиеся частицы материала (процесс деламинации), что ведет к росту коэффициента трения. Дальнейшее увеличение нагрузки ведет к повышению температуры в зоне трения и размягчению материала, вследствие чего происходит понижение коэффициента трения.



**Рис. 2.** Изменение коэффициента трения в зависимости от нагрузки при различной скорости испытания

При скоростях 0,5 и 0,75 м/с процесс приработки и выглаживания поверхности проходит быстрее, чем при скорости 0,25 м/с, что иллюстрирует уменьшение коэффициента трения. Формирование «тела трения» при увеличении нагрузок снижает коэффициент трения. Как и в случае со скоростью 0,25 м/с, повышение температуры в зоне контакта с увеличением нагрузки размягчает материал, что продолжает снижать коэффициент трения.

Анализ температуры процесса трения дает дополнительную информацию для оценки режимов изнашивания, рис. 3 показывает характер изменения температуры в процессе трения при разных скоростных режимах в зависимости от нагрузки.

Как видно из рисунка, увеличение нагрузки ведет к повышению температуры. Увеличение скорости испытаний по-разному влияет на изменение температуры. Так, при скоростях 0,25 и 0,75 м/с

характер кривых совпадает при общем повышении температуры с увеличением скорости, но при скорости 0,5 м/с после нагрузки 1,5 МПа происходит резкое увеличение температуры.

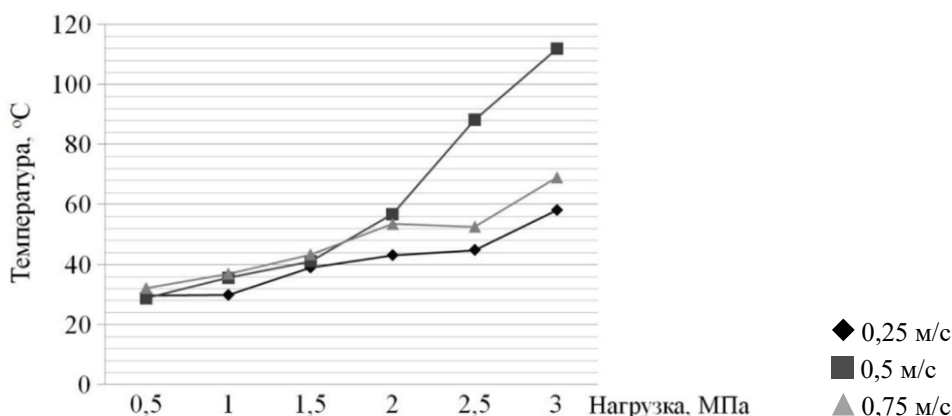


Рис. 3. Изменение температуры в зависимости от нагрузки при различной скорости испытания

С учетом равенства пути трения при всех скоростных режимах испытания данное явление можно объяснить временем контакта трущихся поверхностей. В общем случае повышение скорости испытания ведет к увеличению скорости нагрева. При скорости 0,25 м/с температура зоны контакта не достигала высоких значений из-за низкой скорости нагрева при всем наборе нагрузок. При скорости 0,5 м/с повышается скорость нагрева, после нагрузки 1,5 МПа произошло накопление тепловой энергии в зоне трения, что привело к резкому изменению температуры. При скорости 0,75 м/с скорость нагрева была выше, чем при испытаниях с другими скоростями, но за счет меньшего времени испытания тепловая энергия не успевала накапливаться для резкого изменения температуры.

Разработка карт трения является полезным инструментом изучения и прогнозирования поведения пар трения при различных скоростях скольжения и нагрузках. Карты трения, предложенные Лимом и Эшби [7, 8], очерчивают четкие границы режимов трения, основанные на скорости скольжения и нормальной нагрузке. Ими были собраны обширные экспериментальные данные для стали, что позволило генерировать такие карты. Новые разработанные КМ требуют подобных исследований для построения карт трения.

Визуализация данных о проведенных испытаниях в виде карт делает удобным сравнение процессов трения и выбор оптимальных параметров режимов трения.

На рис. 4 представлены карты режимов изнашивания. Для построения карт изнашивания на плоскость были нанесены точки с координатами скорость/нагрузка для всех проведенных испытаний. Для скорости 0,25 м/с было проведено дополнительное испытание при нагрузке 3,5 МПа, которое показало резкое увеличение интенсивности изнашивания ( $I_m = 6,45 \cdot 10^{-5}$  г/м, на рис. 4 не показано). Около каждой точки было указано соответствующее значение интенсивности изнашивания.

Было выделено четыре режима изнашивания: мягкий, умеренный, жесткий и критический износ. Для разграничивания режимов изнашивания сравнивали показатели интенсивности изнашивания и поведение температурных кривых каждого этапа нагружения (рис. 5).

Режим мягкого изнашивания характеризовался неизменностью температуры в процессе испытания, умеренное изнашивание — ростом значений температуры и выходом на плато. Жесткому режиму соответствовало нестабильное изменение температуры (пики, перегибы на графике), что может указывать на процессы образования/разрушения «тела трения». Для критического режима характерна тенденция к постоянному резкому росту температуры во время испытания. Предложены следующие границы режимов изнашивания:

$I_m \leq 2,655 \cdot 10^{-5}$  г/м — мягкое изнашивание;

$2,655 \cdot 10^{-5}$  г/м  $< I_m \leq 3,59 \cdot 10^{-5}$  г/м — умеренное изнашивание;

$3,59 \cdot 10^{-5}$  г/м  $< I_m \leq 8,49 \cdot 10^{-5}$  г/м — жесткое изнашивание;

$I_m > 8,49 \cdot 10^{-5}$  г/м — критическое изнашивание.

Представленная информация позволяет выбрать точку, в которой процесс трения протекает с постоянной невысокой температурой и характеризуется небольшой интенсивностью изнашивания. Приемлемой областью работы можно считать режимы трения в области между мягким и умеренным изнашиванием.

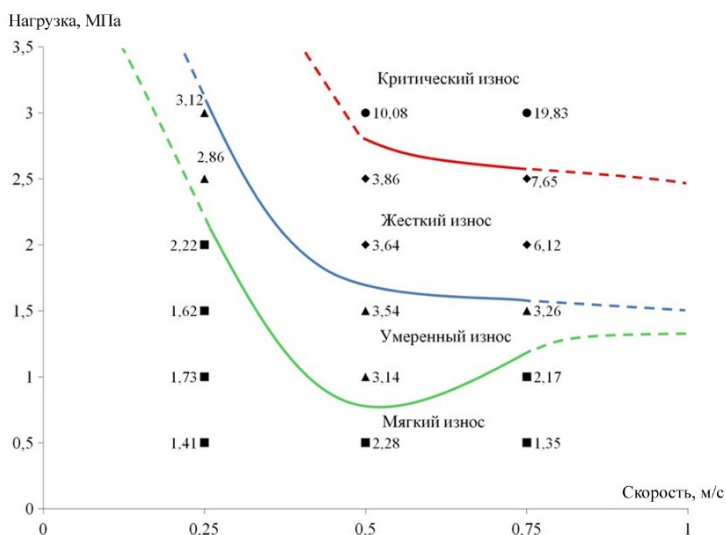


Рис. 4. Карта режимов изнашивания. Размерность интенсивности изнашивания —  $\times 10^{-5}$  г/м

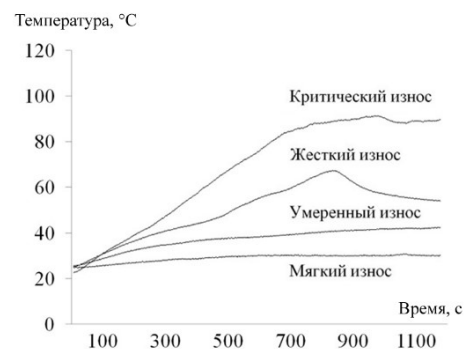


Рис. 5. Пример температурных кривых, скорость испытания — 0,5 м/с

Таким образом, практический интерес к подобным картам состоит в том, чтобы предоставить инженерам-проектировщикам информацию о поведении трибологической системы в заданных условиях трения скольжения.

#### Список источников

1. Schouwenaars R., Jacobo V. H., Ortiz A. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys // *Wear*. 2007. Vol. 263. P. 727–735.
2. Трибологические характеристики алюмоматричных композиционных материалов, упрочненных наноразмерными наполнителями / Т. А. Чернышова [и др.] // *Трение и износ*. 2005. Т. 26, № 4. P. 446–450.
3. Development and testing of Al-SiC and Al-TiC composite materials for application in friction units of oil-production equipment / Т. А. Chernyshova [et al.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2011. Vol. 2, No. 3. P. 282–289.
4. Костецкий Б. И. Трение, смазка и износ в машинах. Киев: Техника, 1970. 396 с.
5. The Effect of Sliding Speed and Normal Load on Friction and Wear Property of Aluminum / М. А. Chowdhury [et al.] // *Int. J. Mech. Mechatron Eng. IJMME-IJENS*. 2011. Vol. 11, No. 01. P. 53–57.
6. Измерение упругих модулей дисперсно-наполненных композиционных материалов лазерным оптико-акустическим методом / Н. Б. Подымова [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. 2011. № 2. С. 78–87.
7. Lim S. C., Ashby M. F. Overview No. 55. Wear-Mechanismmaps // *Acta Metallurgica*. 1987. Vol. 35. I. 1. P. 1–24.
8. Stack M. M. Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: some new directions for the new millennium // *Tribology International*. 2002. Vol. 35, I, 10. P. 681–689.

#### References

1. Schouwenaars R., Jacobo V. H., Ortiz A. Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys. *Wear*, 2007, Vol. 263, pp. 727–735.
2. Chernyshova T. A., Kobeleva L. I., Bolotova L. K., Kalashnikov I. E. Tribologicheskie harakteristiki alyumomatrichnyh kompozicionnyh materialov, uprochnennyh nanorazmernymi napolnitelyami [Tribological characteristics of aluminum-matrix composite materials reinforced with nanoscale fillers]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2005, Vol. 26, No. 4, pp. 446–450. (In Russ.).
3. Chernyshova T. A., Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Akimov I. V., Kharlamov E. I. Development and testing of Al-SiC and Al-TiC composite materials for application in friction units of oil-production equipment. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011, Vol. 2, No. 3, pp. 282–289.
4. Kosteckij B. I. *Trenie, smazka i iznos v mashinah* [Friction, lubrication and wear in machines]. Kiev, Tekhnika, 1970, 396 p.

5. Chowdhury M. A., Khalil M. K., Nuruzzaman D. M., Rahaman M. L. The Effect of Sliding Speed and Normal Load on Friction and Wear Property of Aluminum. *Int J. Mech. Mechatron Eng IJMME-IJENS*, 2011, Vol. 11, No. 01, pp. 53–57.
6. Podymova N. B., Karabutov A. A., Pavlin S. V., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Chernyshova T. A., Kobeleva L. I., Kulibaba V. F. Izmerenie uprugih modulej dispersno-napolnennyh kompozitsionnyh materialov lazernym optiko-akusticheskim metodom [Measurement of elastic modules of dispersed-filled composite materials by laser optical-acoustic method]. *Fizika i himiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of materials processing], 2011, No. 2, pp. 78–87. (In Russ.).
7. Lim S. C., Ashby M. F. Overview No. 55 Wear-Mechanismmaps. *Acta Metallurgica*, 1987, Vol. 35, I. 1, pp. 1–24.
8. Stack M. M. Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: some new directions for the new millennium. *Tribology International*, 2002, Vol. 35, I. 10, pp. 681–689.

#### *Сведения об авторах*

**Павел Андреевич Быков** — научный сотрудник, pbykov@imet.ac.ru;

**Игорь Евгеньевич Калашников** — доктор технических наук, kalash2605@mail.ru;

**Любовь Ивановна Кобелева** — кандидат технических наук, likob@mail.ru;

**Колмаков Алексей Георгиевич** — член-корреспондент РАН, kolmakov@imet.ac.ru;

**Роман Сергеевич Михеев** — доктор технических наук, mikheev.roman@mail.ru.

#### *Information about the authors*

**Pavel A. Bykov** — Researcher, pbykov@imet.ac.ru;

**Igor E. Kalashnikov** — Dr. Sc. (Engineering), kalash2605@mail.ru;

**Lyubov I. Kobeleva** — PhD (Engineering), likob@mail.ru;

**Alexey G. Kolmakov** — Corresponding Member of RAS, kolmakov@imet.ac.ru;

**Roman S. Mikheev** — Dr. Sc. (Engineering), mikheev.roman@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 25.01.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 25.01.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.723.212  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.009

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

**Юрий Олегович Веляев<sup>1</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru

### Аннотация

Изучен процесс сорбции фосфат-иона диоксидом кремния, полученного методом кислотного разложения нефелина. Проведена обработка экспериментальных данных по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, которая показала, что процесс сорбции достаточно точно описывается обоими уравнениями, при этом в расчетах предпочтительней использование уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Рассчитаны емкость адсорбционного монослоя синтезированного образца по отношению к  $\text{PO}_4^{3-}$ -иону и константа адсорбционного равновесия. На основании полученных данных проведена оценка различных вариантов сорбционной очистки коммунальных сточных вод от  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона до нормируемых значений ПДК.

### Ключевые слова:

диоксид кремния, структурно-поверхностные свойства, сорбция, фосфат-ион, уравнения сорбции

Original article

## THE STUDY OF PHOSPHATE IONS SORPTION FROM SILICON DIOXIDE SOLUTIONS OBTAINED BY USING ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE

**Yuri O. Velyaev<sup>1</sup>, Dmitri V. Maiorov<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru

### Abstract

The process of sorption of phosphate ion by silicon dioxide obtained by acid decomposition of nepheline is studied. The experimental data were processed using the Freundlich and Langmuir sorption equations, which showed that the sorption process is fairly accurately described by both equations, while the use of the Langmuir monomolecular adsorption equation is preferable in the calculations. The capacity of the adsorption monolayer of the synthesized sample relative to the  $\text{PO}_4^{3-}$ -ion and the adsorption equilibrium constant are calculated. Based on the obtained data, various options for sorption treatment of municipal wastewater from  $\text{PO}_4^{3-}$ -ion to normalized MPC values were evaluated.

### Keywords:

silicon dioxide, structural and surface properties, sorption, phosphate ion, sorption equations

### Введение

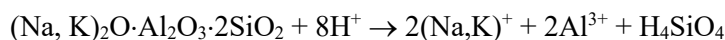
В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан способ получения диоксида кремния на основе сернокислотного разложения нефелинового концентрата [1]. По своим физико-химическим свойствам и структурным характеристикам данный продукт занимает промежуточное положение между белой сажей и силикагелем [2–4] и предлагается авторами к применению в различных областях: производстве катализаторов, жидкого стекла, специальных видов бетона, в качестве осушителей воздуха, наполнителей резины и полимерных материалов, средств защиты растений, в литейном производстве.

Кроме того, получаемый  $\text{SiO}_2$  является аналогом природных соединений, обнаруживаемых в нативных почвах, и в случае использования его для очистки сточных вод от фосфора может являться мелиорантом с пролонгированным удобрительным эффектом не только по фосфору, но и по кремнию, что соответствует принципам современного направления «зеленая химия», детально рассмотренного в работе [5], согласно которой такой продукт будет иметь перспективу применения при рекультивации техногенно-нарушенных территорий, почва/грунт которых характеризуется дефицитом элементов питания растений.

Цель данной работы — изучение сорбции фосфат-ионов из водных растворов диоксидом кремния, полученного на основе кислотного разложения нефелина, и оценка эффективности его применения для извлечения фосфора из коммунальных стоков.

### Экспериментальная часть и методы исследования

Получение SiO<sub>2</sub> осуществляли следующим образом [6]: навеску нефелинового концентрата (НК) состава, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 28,50; Na<sub>2</sub>O — 14,28; K<sub>2</sub>O — 7,25; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 3,82; SiO<sub>2</sub> — 43,30; прочие — остальное, загружали при перемешивании и комнатной температуре в 16 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Расход серной кислоты составлял 115 % от стехиометрии на Σ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) по реакции



Разложение НК производили при перемешивании в течение 15 мин, после чего отделяли кремнеземсодержащий раствор от кислотонерастворимого остатка на лабораторном нутч-филт্রে. Полученный раствор охлаждали до 10 °С. Выпавшие в результате кристаллизации алюмокалиевые квасцы (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O) отделяли фильтрацией от маточного кремнеземсодержащего раствора, который равномерно в течение 3 часов заливали при перемешивании в нагретую до 115 °С 40 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> объемом, равным общему объему подаваемого раствора. Интенсивность нагрева была принята такой, чтобы она обеспечивала сохранение объема суспензии за счет испарения воды, вводимой с кремнеземсодержащим раствором. По окончании подачи раствора пульпу диоксида кремния (АК) дополнительно выдерживали в течение 30 мин для доосаждения SiO<sub>2</sub>, после чего он отделялся от жидкой фазы фильтрацией, а полученный осадок АК промывался на фильтре до рН промывных вод ~7 и отсутствия в них сульфат-иона (по Ва<sup>2+</sup>). Промытый осадок SiO<sub>2</sub> сушили при 105 °С до постоянной массы и анализировали.

Изучение сорбционной способности полученного SiO<sub>2</sub> проводили на модельных растворах, содержащих фосфор в виде фосфат-ионов (P-PO<sub>4</sub>) с концентрациями от 2,0 до 7,5 мг P-PO<sub>4</sub>/л, которые готовились растворением KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (квалификации «осч») в воде. Выбор PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-иона в качестве абсорбата был обусловлен тем, что фосфор является одним из наиболее распространенных загрязнителей как бытовых, так и промышленных сточных вод. Диапазон его концентраций был также обусловлен тем, что это наиболее часто встречающаяся его концентрация в коммунальных сточных водах.

Определение сорбционной емкости SiO<sub>2</sub> проводили статическим методом. Для этого в 50 мл раствора KН<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> соответствующей концентрации вводили навеску исследуемого образца и выдерживали при перемешивании 24 часа. По завершении процесса суспензию фильтровали, раствор анализировали на содержание P-PO<sub>4</sub>.

Расчет сорбционной емкости  $a_p$  осуществляли по уравнению

$$a_p = (C_n - C_p) \cdot V \cdot m^{-1}, \text{ мг/г}, \quad (1)$$

где  $C_n$  и  $C_p$  — начальная и равновесная концентрации P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в растворе, мг/л;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса навески образца SiO<sub>2</sub>.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям сорбции Фрейндлиха (Freundlich) (2) и Ленгмюра (Langmuir) (3) в координатах их линейных уравнений (уравнения 4 и 5 соответственно):

$$a_p = k_p C_p^{1/n} \quad (2)$$

$$a_p = a_\infty \frac{k_p \cdot C_p}{1 + k_p \cdot C_p} \quad (3)$$

$$\ln a_p = \ln k_p + (1/n) \ln C_p \quad \dots(4)$$

$$\frac{C_p}{a_p} = \frac{1}{a_\infty \cdot k_p} + \frac{C_p}{a_\infty}, \quad \dots(5)$$

где  $a_p$  — величина адсорбции в состоянии равновесия;  $a_\infty$  — емкость адсорбционного монослоя;  $k_p$  — константа адсорбционного равновесия;  $C_p$  — равновесная концентрация вещества,  $1/n$  — константа Фрейндлиха.

Химический состав SiO<sub>2</sub> определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе Eltra CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а также на масс-спектрометре



с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e. Содержание P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в растворах определяли фотоколориметрическим методом<sup>1</sup>.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD-600 в диапазоне углов 2θ от 6 до 70° с шагом 0,02°.

Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖ.

### Обсуждение результатов

Дифрактограмма полученного диоксида кремния имеет вид, типичный для рентгеноаморфных структур (дифрактограмма не приводится). Содержание примесей в образце SiO<sub>2</sub> (по данным трех определений) дано в табл. 1, в табл. 2 приведены структурно-поверхностные свойства образца SiO<sub>2</sub>.

Таблица 1

Содержание примесей в образце диоксида кремнезема

Содержание, мас. %*		
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,021	0,008	0,028
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	п.п.п.
0,010	0,025	13,4

\* Погрешность определения ±5 %.

Таблица 2

Структурно-поверхностные свойства диоксида кремния

Показатель	Значение
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	196,24
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	181,75
Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм), определенный по методу ВЖ (десорбционная ветвь), см <sup>3</sup> /г	0,44
Диаметр пор по методу ВЖ (десорбционная ветвь), нм	8,41
Размер частиц (d = 6/(S <sub>уд. внеш</sub> ·ρ) (ρ = 2200 кг/м <sup>3</sup> ), нм	15,01

Экспериментальные данные по сорбции фосфора фосфатов из растворов представлены на рис. 1.

Обработка экспериментальных данных (рис. 2) по уравнениям сорбции Фрейндлиха (2) и Ленгмюра (3) в координатах их линейных уравнений (уравнения 4 и 5) показала (рис. 2), что уравнения прямых имеют следующий вид:

• для уравнения Фрейндлиха:  $\ln a_p = 0,3909 + 0,2731 \cdot \ln C_p$ ; (6)

• для уравнения Ленгмюра:  $C_p/a_p = 0,3402 + 0,3657 \cdot C_p$ . (7)

Коэффициенты детерминации R<sup>2</sup> уравнений Фрейндлиха (R<sub>Ф</sub><sup>2</sup>) и Ленгмюра (R<sub>Л</sub><sup>2</sup>) практически одинаковы и равны 0,942 и 0,961 соответственно. Это показывает, что обе модели адекватно и с достаточной степенью точности описывают процесс сорбции в исследованном интервале концентраций P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. При этом в расчетах предпочтительней использовать уравнение сорбции Ленгмюра как более точно описывающее процесс (R<sub>Л</sub><sup>2</sup> > R<sub>Ф</sub><sup>2</sup>).

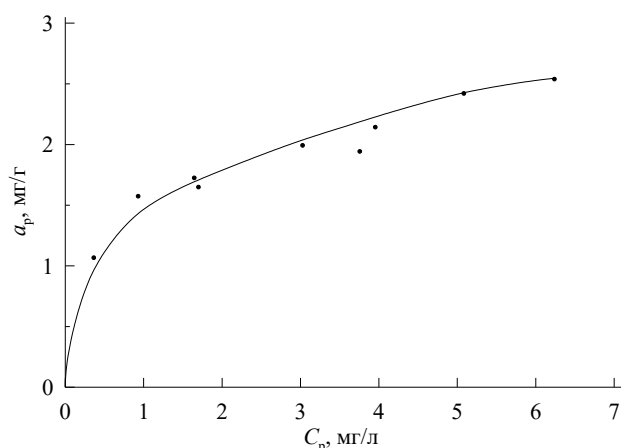


Рис. 1. Зависимость равновесной величины адсорбции SiO<sub>2</sub> (a<sub>p</sub>) от равновесной концентрации P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в растворе (C<sub>p</sub>)

<sup>1</sup> Согласно ПНДФ 14.1:2.112-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой.

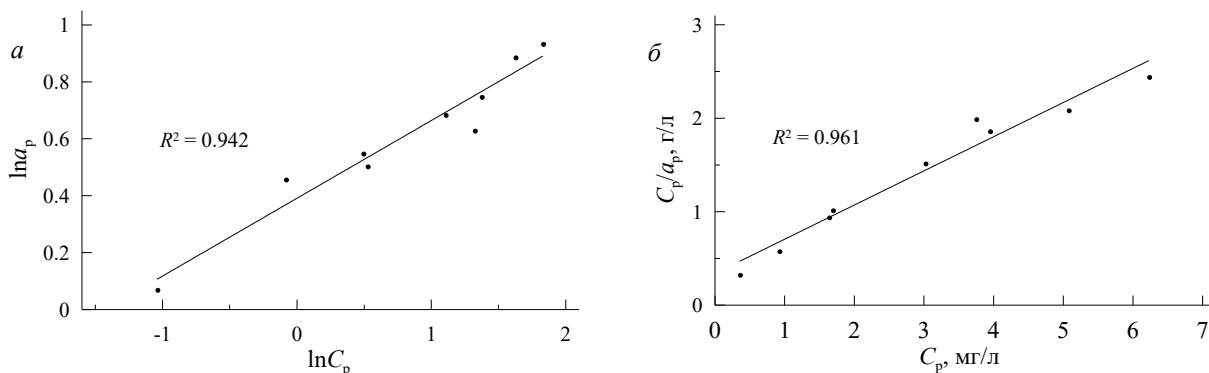


Рис. 2. Изотермы сорбции P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> на SiO<sub>2</sub> в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Таблица 3  
 Параметры уравнений процесса сорбции P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> на SiO<sub>2</sub>

Уравнение Фрейндлиха		
$N^{-1}$	$k_p, (\text{мг/л})^{0,7269}$	$R_{\Phi}^2$
0,2731	1,478	0,942
Уравнение Ленгмюра		
$a_{\infty}, \text{мг/л}$	$k_p, \text{л/г}$	$R_L^2$
2,7345	1,075	0,961

В табл. 3 приведены параметры уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра, рассчитанные на основании сопоставления уравнений (4) и (5) с уравнениями (6) и (7).

Расчеты показали (табл. 4), что организация процесса очистки с перекрестным движением потоков, при начальной концентрации P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в сточных водах 2,4 мг/л и расходе SiO<sub>2</sub> 1 г/л, потребует 5 ступеней очистки для достижения содержания фосфора фосфатов в очищенной воде ниже ПДК (0,0163 мг P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л). Выбор начальной концентрации фосфат-ионов обусловлен среднегодовыми значениями этого параметра, отмеченными в ходе многолетнего мониторинга на очистных сооружениях АО «Апатитыводоканал».

Таблица 4  
 Показатели адсорбционной очистки с перекрестным и противоточным движениями потоков

Номер ступени	$C_n, \text{мг/л}$	$C_k, \text{мг/л}$	$m(\text{SiO}_2)^*, \text{г/л}$	$C(\text{SiO}_2)^{**}, \text{мг/г}$	Номер ступени	$C_n, \text{мг/л}$	$C_k, \text{мг/л}$	$m(\text{SiO}_2)^*, \text{г/л}$	$C(\text{SiO}_2)^{**}, \text{мг/г}$
Перекрестное движение потоков ( $C_n = 2,4 \text{ мг/л}, m = 1 \text{ г/л}$ )					Противоточное движение потоков ( $C_n = 2,4 \text{ мг/л}, m = 1,5 \text{ г/л}$ )				
1	2,400	0,991	5	0,48	1	2,400	1,309	1,5	1,60
2	0,991	0,309			2	1,309	0,434		
3	0,309	0,084			3	0,434	0,109		
4	0,084	0,022			4	0,109	0,024		
5	0,022	0,005			5	0,024	0,005		

\*  $m$  — расход SiO<sub>2</sub> на 1-ю ступень;  $m(\text{SiO}_2)$  — суммарный расход SiO<sub>2</sub> на очистку.

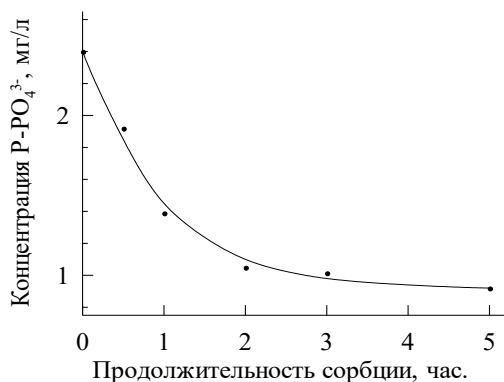
\*\*  $C(\text{SiO}_2)$  — концентрация P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в отработанном SiO<sub>2</sub>.

Таблица 5  
 Экспериментальные показатели адсорбционной очистки с перекрестным движением потоков ( $C_n = 2,4 \text{ мг/л}, m = 1 \text{ г/л}$ )

Номер ступени	$C_n, \text{мг/л}$	$C_k, \text{мг/л}$
1	2,400	1,349
2	1,349	0,592
3	0,592	0,228
4	0,228	0,079
5	0,079	0,029

При организации процесса очистки с противоточным движением потоков расход SiO<sub>2</sub> 1 г/л не обеспечивает требуемой степени очистки даже при увеличении степеней сорбции до 10 и более и требует увеличения расхода SiO<sub>2</sub> до 1,5 для снижения концентрации фосфора ниже ПДК за пять ступеней сорбции.

Для подтверждения расчетов были проведены экспериментальные исследования по определению конечных концентраций растворов при перекрестном движении потоков и времени сорбции на каждой ступени 1 час, результаты которых представлены в табл. 5.



**Рис. 3.** Зависимость конечной концентрации растворов от времени сорбции

Данные рис. 3 показывают, что за первые 1–2 часа процесса сорбции извлечение фосфора составляет 70–80 % от максимально возможного при достижении состояния равновесия. С учетом этого нами были пересчитаны показатели процесса сорбции (табл. 4), при этом вместо равновесной сорбционной емкости ( $a_p$ ) была взята рабочая сорбционная емкость ( $a_t$ ), равная 0,7  $a_p$ .

Расчеты показали (табл. 6), что при принятой сорбционной емкости SiO<sub>2</sub> требуемая степень очистки при перекрестном движении потоков и расходе SiO<sub>2</sub> на каждой ступени сорбции 1 г/л достигается за шесть ступеней очистки, организация процесса с противоточным движением потоков, при том же количестве ступеней сорбции потребует увеличения расхода SiO<sub>2</sub> с 1,5 до 1,9 г/л.

Таблица 6

Расчетные ( $C_{к.р}$ ) и экспериментальные ( $C_{к.э}$ ) показатели адсорбционной очистки с перекрестным и противоточным движениями потоков (начальная концентрация растворов — 2,4 мг P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л)

Номер ступени	$C_n$ , мг/л	$C_k$ , мг/л	$\pm$ , %*	$m(\text{SiO}_2)$ , г/л	$C(\text{SiO}_2)$ , мг/г	Номер ступени	$C_n$ , мг/л	$C_k$ , мг/л	$\pm$ , %*	$m(\text{SiO}_2)$ , г/л	$C(\text{SiO}_2)$ , мг/г
Перекрестное движение потоков ( $m = 1$ г/л)						Противоточное движение потоков ( $m = 1,9$ г/л)					
1	2,400	1,295	4,20	6,0	0,40	1	2,400	2,1193	**	1,9	1,26
2	1,295	0,569	4,13			2	–	1,3037			
3	0,569	0,213	7,27			3	–	0,5191			
4	0,213	0,073	8,08			4	–	0,1530			
5	0,073	0,024	19,24			5	–	0,0388			
6	0,024	0,008	–**			6	–	0,0080			

\* Расхождение экспериментального значения (табл. 5) от теоретического.

\*\* Экспериментальные значения  $C_k$  не определялись.

Следует отметить, что результаты расчетов для 1–2-й ступеней сорбции хорошо согласуются с данными, полученными экспериментальным путем (табл. 5). Расхождение значений не превышает погрешность определения ( $\pm 5$  %). Наблюдаемое увеличение расхождения на 3–5-й ступенях сорбции может быть объяснено тем, что с уменьшением начальной концентрации P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> на каждой из последующих ступенях сорбции происходит снижение скорости сорбции, что, в свою очередь, требует снижения значения сорбционной емкости  $a_t$  менее принятого при расчете (0,7  $a_p$ ).

## Выводы

Изучен процесс сорбции фосфат-иона синтезированного методом кислотного разложения нефелина образцом диоксид кремния. По результатам обработки экспериментальных данных по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра установлено, что процесс сорбции достаточно точно описывается как уравнением Фрейндлиха, так и уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (коэффициенты детерминации  $R^2$  линейных форм уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра практически одинаковы и равны 0,942 и 0,961 соответственно), однако в расчетах предпочтительней использовать уравнение сорбции Ленгмюра как более точно описывающее процесс ( $R_L^2 > R_F^2$ ). Рассчитаны емкость адсорбционного монослоя синтезированного образца по отношению к P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра, которые составили 2,735 мг/г и 1,075 л/г соответственно.

С использованием уравнения Ленгмюра проведена оценка различных вариантов сорбционной очистки коммунальных сточных вод от P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> до нормируемых значений ПДК. Установлено и подтверждено экспериментально, что требуемая степень очистки сточных вод с содержанием P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

2,4 мг/л при перекрестном движении потоков и расходе SiO<sub>2</sub> на каждой ступени сорбции 1 г/л достигается за шесть ступеней очистки, а организация процесса с противоточным движением потоков при том же количестве ступеней сорбции требует увеличения расхода SiO<sub>2</sub> до 1,9 г/л.

#### Список источников

1. Патент РФ № 2179527. Способ переработки силикатного сырья / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Б. И. № 5. 2002.
2. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: монография / В. И. Захаров [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 1995. Ч. I. 181 с.
3. Разработка и усовершенствование технологии получения очищенного нефелинового коагулянта / В. И. Захаров [и др.] // Научно-технический прогресс в производственном объединении «Апатит». М., 1989. Ч. II. С. 81–87.
4. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремнеземных продуктов / В. И. Захаров [и др.] // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729–1735;
5. Anastas P. T., Zimmerman J. B. *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer, 2013. 336 p.

#### References

1. Zakharov D. V., Zakharov K. V., Matveev V. A., Mayorov D. V. *Patent RF № 2179527. Spособ pererabotki silikatnogo syr'ya*. B. I. No. 5 [Patent of the Russian Federation No. 2179527. A method for processing silicate raw materials], 2002.
2. Zakharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A., Mayorov D. V. *Himiko-tekhnologicheskie osnovy i razrabotka novyh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnyh alyumosilikatov*. Ch. I. [Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates]. Apatity, KNC RAN, 1995, 181 p.
3. Zakharov V. I., Kislykh V. V., Matveev V. A., Mayorov D. V. *Razrabotka i usovershenstvovanie tekhnologii polucheniya ochishchennogo nefelinovogo koagulyanta*. *Nauchno-tekhnicheskij progress v proizvodstvennom ob"edinenii "Apatit"* Ch. II [Development and improvement of the technology for obtaining purified nepheline coagulant. Scientific and technical progress in the production association "Apatit"]. Moskva, 1989, pp. 81–87.
4. Zakharov V. I., Matveev V. A., Mayorov D. V., Balbukova A. A., Kondratenko T. V., Knyazeva A. I. [Investigation of the influence of the conditions of acid processing of nepheline on the structural and surface properties of the formed silica products]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, Vol. 85, No. 11, pp. 1729–1735. (In Russ.).
5. Anastas P. T., Zimmerman J. B. *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York, Springer, 2013, 336 p.

#### Сведения об авторах

**Ю. О. Веляев** — кандидат технических наук;

**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук.

#### Information about the authors

**Y. O. Velyaev** — PhD (Engineering);

**D. V. Maiorov** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 19.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 19.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.284-31  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.010

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭКСТРАКЦИЕЙ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОТ КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

**Юрий Олегович Веляев<sup>1</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru

### Аннотация

Проведен синтез кремнезема методом экстракции из кремнеземсодержащего раствора от разложения нефелина с помощью ацетона и этанола с последующей желатинизацией органической фазы. Исследованы структурно-поверхностные свойства полученных образцов SiO<sub>2</sub>, и определены pH изоионной точки их поверхности. Установлено, что применение экстракции не оказывает деструктивного влияния на удельную поверхность ксерогеля SiO<sub>2</sub> и позволяет сохранить его первоначальную микропористую структуру.

### Ключевые слова:

нефелин, экстракция, диоксид кремния, структурно-поверхностные свойства, удельная поверхность, кислотно-основные свойства поверхности

Original article

## PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SILICON DIOXIDES OBTAINED BY EXTRACTION FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS FROM ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE

**Yuri O. Velyaev<sup>1</sup>, Dmitri V. Maiorov<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru

### Abstract

The synthesis of silica was carried out by extraction from a silica-containing solution from the decomposition of nepheline using acetone and ethanol, followed by gelatinization of the organic phase. The structural and surface properties of the obtained sample of SiO<sub>2</sub> were studied and the pH of the isoionic point of their surface was determined. It was found that the use of extraction does not have a destructive effect on the specific surface of the SiO<sub>2</sub> xerogel and allows preserving its original microporous structure.

### Keywords:

nepheline, extraction, amorphous silicon dioxide, structural and surface properties, acid-base surface properties, specific surface area

### Введение

Нефелин является единственным широко распространенным природным алюмосиликатом, кислотное разложение которого сопровождается переходом в раствор не только кислоторастворимых компонентов, но и кремнезема [1]. Это свойство обусловлено кристаллохимическими особенностями строения этого минерала, идеализированная структура которого приведена на рис. 1.

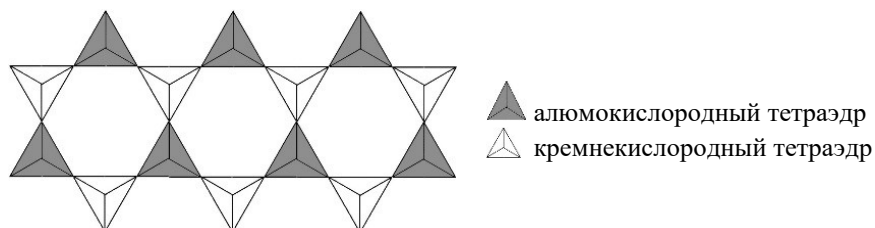
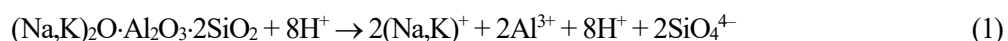


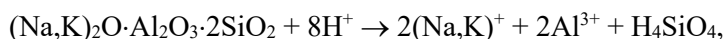
Рис. 1. Идеализированная структура нефелина

© Веляев Ю. О., Майоров Д. В., 2021

Как видно из рисунка, для нефелина характерно чередование кремнекислородных ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) и алюмокислородных ( $[\text{AlO}_4]^{3-}$ ) тетраэдров, поэтому при его кислотной обработке растворение последних приводит к полному разрушению структуры минерала и переходу в раствор не только кислоторастворимых компонентов (Al, Na, K), но и изолированных одиночных кремнекислородных комплексов  $\text{SiO}_4^{4-}$ . В ионном виде разложение нефелина кислотой можно записать в виде реакции:



Компенсация положительно заряженным ионом водорода отрицательного заряда иона  $\text{SiO}_4^{4-}$ :  $4\text{H}^+ + \text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$  приводит к тому, что конечными продуктами реакции (1) являются соли алюминия, щелочных элементов и слабодиссоциированная ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :



которая со временем полимеризуется с образованием геля, свойства которого (удельные поверхность и пористость и др.) зависят от условий его получения. Существенное влияние на эти свойства в процессе сушки оказывает поверхностное натяжение находящейся внутри пор жидкости [2].

Целью данной работы явилось изучение структурно-поверхностных свойств кремнеземов, полученных экстракцией из кремнеземсодержащих растворов от сернокислотного разложения нефелина.

### Экспериментальная часть и методы исследования

Для получения образцов кремнезема нефелиновый концентрат (НК) разлагали в течение 10 мин 15 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ее расходе 100 % от стехиометрического количества на  $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$  с последующим отделением кремнеземсодержащего раствора от нерастворимого минерального остатка фильтрацией на нутч-фильтре [3]. Полученный раствор охлаждали до температуры 12 °С с целью кристаллизации из него алюмокалиевых квасцов, после отделения которых его делили на три части. Первую подвергали желатинизации с последующей сушкой геля  $\text{SiO}_2$  при 105 °С, его отмывкой от примесей репульпацией в 5 %-й  $\text{HCl}$  (Ж:Т = 5:1) и водной промывкой на фильтре до достижения рН промывки ~7, после чего образец диоксида кремния высушивали при 105 °С до постоянной массы (образец 1).

Образцы 2 и 3 были получены экстракцией  $\text{SiO}_2$  из оставшихся частей кремнеземсодержащего раствора, полученного ранее, ацетоном и этиловым спиртом соответственно. Экстракцию проводили при объемном отношении раствор : экстрагент = 3:1 в течение 30 мин в лабораторном экстракторе ПЭ-8110 фирмы «Экрос». По завершении процесса экстракт отделяли от маточного раствора с последующим его упариванием на песчаной бане до образования геля  $\text{SiO}_2$ , который сушили при 105 °С с последующей промывкой и сушкой образцов аналогично тому, как при получении образца 1.

Химический состав образцов  $\text{SiO}_2$  определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе Eltra CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а на также масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе Shimadzu XRD-600 в диапазоне углов  $2\Theta$  от 6 до 70° с шагом 0,02°.

Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Исследования морфологии образцов проводились с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Определение рН изоионной точки ( $\text{pH}_{\text{иит}}$ ) поверхности образцов кремнезема проводили методом прерывного титрования [4]. Согласно этому методу определялись значения рН водного раствора электролита, в качестве которого использовался раствор 0,1 М  $\text{KCl}$  со значениями  $\text{pH}_0$  от 1 до 11 ( $\text{pH}_0$ ), до и после его контакта с исследуемыми образцами. Различная кислотность растворов  $\text{KCl}$  создавалась путем прибавления к нему определенных количеств  $\text{HCl}$  или  $\text{KOH}$ . Навески образцов массой 0,4 г помещались в колбы, в которые добавлялось по 30 мл раствора  $\text{KCl}$ , после чего суспензия выдерживалась при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 2 часов для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем суспензию фильтровали и измеряли рН фильтрата ( $\text{pH}_к$ ) с помощью автитратора АТП 2. По разнице значений кислотности раствора до адсорбции ( $\text{pH}_0$ ) и после адсорбции ( $\text{pH}_к$ ) находили изменение ( $\Delta\text{pH}$ ) в результате гидролитической адсорбции:  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_к$ . Затем строились графики зависимости  $\Delta\text{pH} \sim f(\text{pH}_0)$  для исследуемых образцов, точки пересечения которых с осью абсцисс дают значения изоионной точки поверхности ( $\text{pH}_{\text{иит}}$ ).

## Обсуждение результатов

Дифрактограммы все полученных образцов  $\text{SiO}_2$  имеют вид, типичный для рентгеноаморфных структур (не приводятся).

Таблица 1  
Содержание примесей в образцах  $\text{SiO}_2$

Номер образца	Содержание, мас. %*					
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	п.п.п.
1	0,147	0,030	0,023	0,045	0,015	14,92
2	0,139	0,004	0,005	0,003	0,008	9,54
3	0,156	0,008	0,011	0,002	0,007	9,61

\* Погрешность определения  $\pm 5\%$ .

что образец  $\text{SiO}_2$ , полученный желатинизацией водного кремнеземсодержащего раствора (№ 1) представляет собой мелкодисперсный порошок (рис. 2), состоящий из агломератов частиц округлой формы (рис. 3), в то время как образцы 1 и 3 представляют собой стекловидные гранулы, состоящие из кристаллоподобных частиц неправильной формы размером в несколько десятков микрон.

Химический состав (содержание примесей) синтезированных образцов  $\text{SiO}_2$  приведен в табл. 1. Как видно из приведенных данных, образцы  $\text{SiO}_2$ , полученные экстракцией (№ 2 и № 3), содержат значительно меньше примесей Fe, Na, K, и Ca. Это можно объяснить меньшей степенью извлечения их солей в органическую фазу при экстракции.

Внешний вид и морфология полученных образцов  $\text{SiO}_2$  представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

Из вышеприведенных рисунков видно,



образец 1

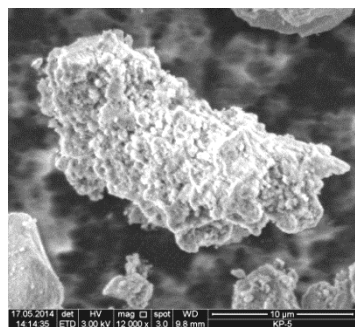


образец 2

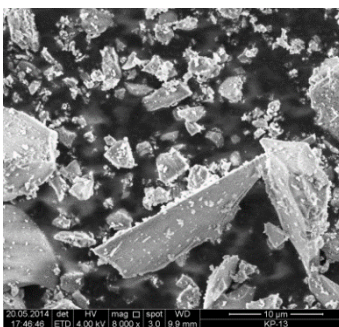


образец 3

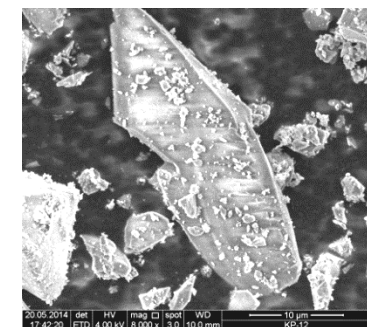
Рис. 2. Внешний вид образцов  $\text{SiO}_2$



образец 1



образец 2



образец 3

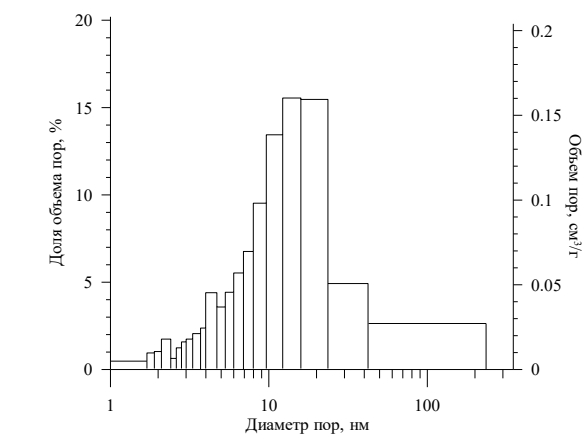
Рис. 3. Морфология образцов  $\text{SiO}_2$

В табл. 2 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства полученных образцов  $\text{SiO}_2$ . Из данных таблицы видно, что удельная поверхность всех синтезированных образцов практически одинакова. Расхождение от среднего значения ( $587 \text{ м}^2/\text{г}$ ) не превышает  $7\%$ , однако распределение поверхности существенно отличается. Так, удельная поверхность микропор образцов 2 и 3 значительно (в 20 раз) превышает аналогичный показатель для образца 1. Это можно объяснить тем, что при сушке образцов 2 и 3 не происходит деформации образовавшейся при желатинизации пористой структуры  $\text{SiO}_2$  (или деформация происходит в меньшей степени) вследствие меньшего поверхностного натяжения ацетона и этанола ( $23,69$  и  $22,78$  соответственно [5]) по сравнению с водой ( $72,86 \text{ мН/м}$ ) [6].

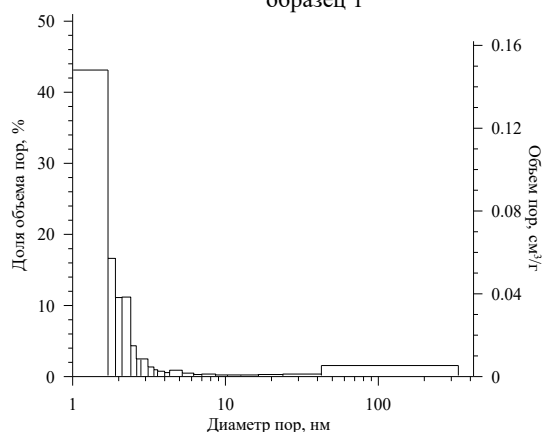
На рис. 4 и 5 приведены данные по распределению объема пор и изотермы сорбции-десорбции образцов  $\text{SiO}_2$ .

Структурно-поверхностные свойства образцов SiO<sub>2</sub>

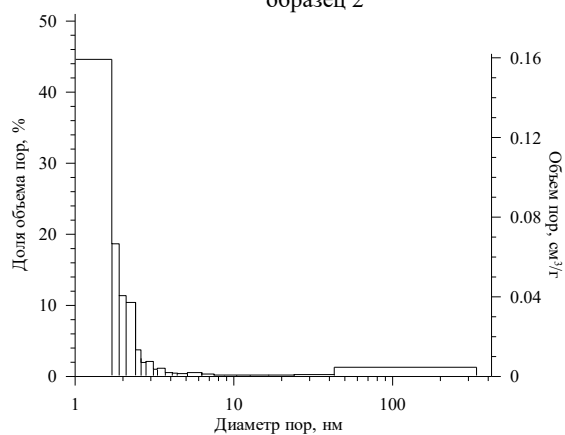
Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	559,36	626,18	576,74
2. Удельная поверхность микропор ( $d < 1,7$ нм), м <sup>2</sup> /г	18,37	352,38	383,67
3. Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	540,99	273,80	193,07
4. Удельный объем микропор ( $d < 1,7$ нм), см <sup>3</sup> /г	0,005	0,148	0,159
5. Удельный объем пор ( $1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВН (десорбция), см <sup>3</sup> /г	1,046	0,192	0,198
6. Диаметр пор по методу ВН (десорбция), нм	6,68	2,33	2,26



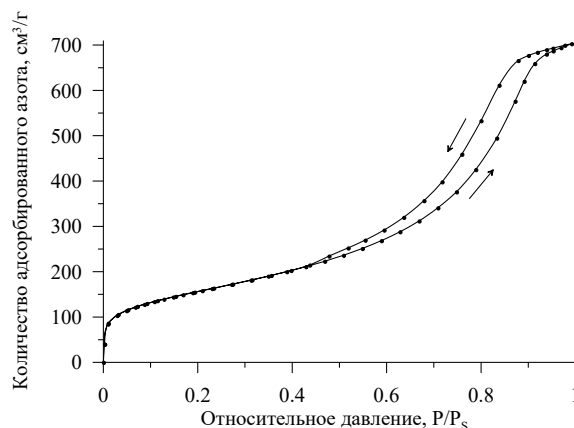
образец 1



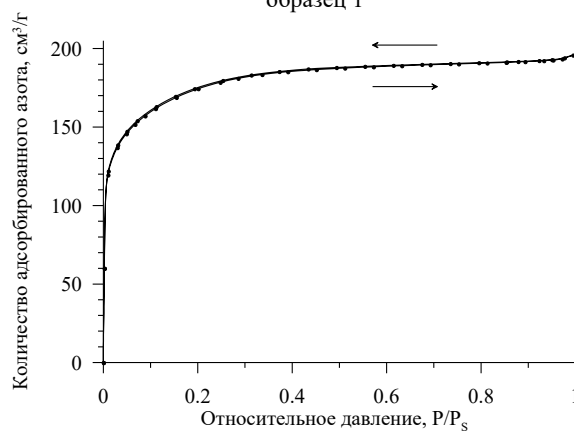
образец 2



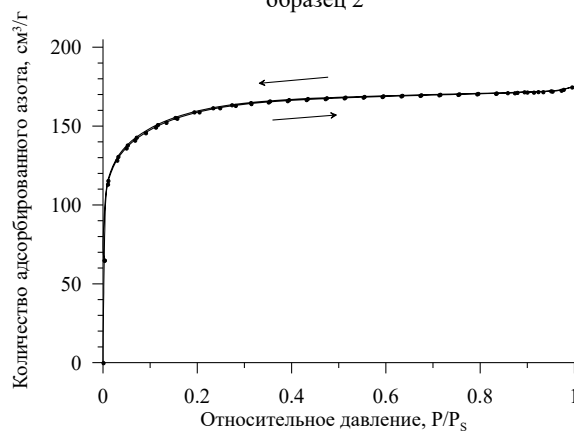
образец 3

Рис. 4. Распределение объема пор образцов SiO<sub>2</sub> по их диаметру

образец 1



образец 2



образец 3

Рис. 5. Изотермы сорбции-десорбции образцов SiO<sub>2</sub>



Из данных по распределению объема пор образца SiO<sub>2</sub> № 1 (рис. 4) видно, что его можно отнести по классификации, предложенной М. М. Дубининым и принятой Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), к мезопористым веществам ( $2 < d_{\text{пор}} < 50$  нм): его объем микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) и макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) составляет менее 1 и 3 % соответственно. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих  $d_{\text{пор}} = 10\text{--}20$  нм.

Совсем иное распределение имеют образцы 2 и 3, основной объем пор которых (> 75 %) сосредоточен в микропорах, в соответствии с чем их можно отнести к микропористым веществам.

Как и следовало ожидать, вид изотермы сорбции-десорбции образца SiO<sub>2</sub> № 1 (рис. 5) может быть отнесен, согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), к изотермам IV типа [7], характерным для мезопористых веществ, отличительной особенностью которых являются петли гистерезиса на кривых сорбции-десорбции, основной причиной которых является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах. Анализ кривой показывает: петля гистерезиса, имеющая выпуклую форму в интервале значений P/Ps = 0,8–1,0 и вогнутую — в интервале значений P/Ps = 0,45–0,8, что соответствует, по классификации Де Бура, петлям А и С типов соответственно, которые он соотносит с порами цилиндрической формы (тип А) и клиновидными порами с открытыми концами (тип С). Характерное смыкание петли гистерезиса на изотерме в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, свидетельствует об отсутствии в образце микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру (рис. 5).

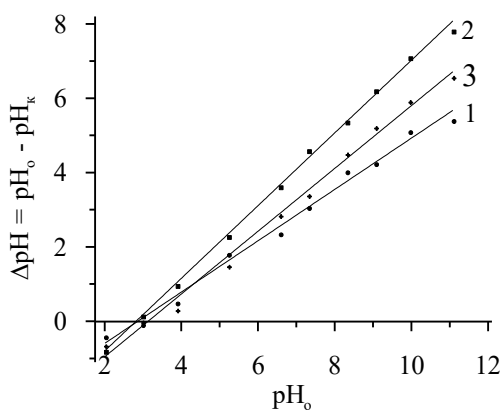


Рис. 6. Зависимость  $\Delta pH$  от  $pH_0$  образцов SiO<sub>2</sub>

Кривые изотерм сорбции образцов 2 и 3 характерны для микропористых веществ соответственно, которые не обладают петлями гистерезиса. Микропористый характер образцов подтверждается, помимо данных рис. 4, резким увеличением количества адсорбированного азота при повышении его относительного давления в системе при малых значениях P/Ps. Это объясняется тем, что в микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции при данном относительном давлении (особенно в области малых значений P/Ps) соответственно также больше.

На рис. 6 и в табл. 3 представлены результаты определения  $pH_{\text{инт}}$  синтезированных образцов SiO<sub>2</sub>.

Из представленных данных видно, что  $pH_{\text{инт}}$  всех образцов практически одинакова и находится в кислой области ( $pH_{\text{инт}} < 7$ ), что можно объяснить тем, что все образцы получены с использованием кислого кремнеземсодержащего раствора ( $pH \sim 3$ ). Расхождение от среднего значения (2,94) не превышает, как и в случае с удельной поверхностью, 7 %.

Таблица 3

Значения  $pH_{\text{инт}}$  образцов SiO<sub>2</sub>

Номер образца	Уравнение зависимости $\Delta pH \sim f(pH_0)$	Коэффициент детерминации $R^2$	$pH_{\text{инт}}$
1	$\Delta pH = 0,6905 \cdot pH_0 - 1,9775$	0,991	2,86
2	$\Delta pH = 0,9780 \cdot pH_0 - 2,7571$	0,998	2,82
3	$\Delta pH = 0,8448 \cdot pH_0 - 2,6472$	0,993	3,13

## Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что применение экстракции на стадии получения геля SiO<sub>2</sub> позволяет снизить содержание примесей Fe, Na, K, и Ca в конечном продукте с 0,03–0,05 до менее 0,01 %, а также не оказывает влияния, по сравнению с образцом, полученным из водного раствора, на удельную поверхность ксерогеля SiO<sub>2</sub>, которая составляет 550–620 м<sup>2</sup>/г и, кроме того, позволяет сохранить первоначальную микропористую структуру геля SiO<sub>2</sub> в процессе сушки (объем микропор составляет > 75 % общего объема пор), но приводит к уменьшению удельного объема мезопор 1,0 до 0,2 см<sup>3</sup>/г.

### Список источников

1. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремнеземных продуктов / В. И. Захаров [и др.] // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729–1735.
2. Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогельного типа // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76, № 3. С. 356–362.
3. Патент 2179153 РФ, МПК C01B 33/193 (2000.01). Способ получения диоксида кремния / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В.; ЗАО «ХОРС». № 2000114577/12; заявл. 07.06.2000; опубл. 10.02.2002, Бюл. № 4.
4. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учеб. пособие / К. В. Иконникова [и др.]; Нац. исслед. Томский политехнический ун-т. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. 85 с.
5. Бобылёв В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: справ. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. 24 с.
6. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M. H. // J. Mater. Process. Technol. 2008. Vol. 199. P. 10.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

### References

1. Zakharov V. I., Matveev V. A., Mayorov D. V., Balbukova A. A., Kondratenko T. V., Knyazeva A. I. Issledovanie vliyaniya usloviy kislotnoj pererabotki nefelina na strukturno-poverhnostnye svoystva obrazuyushchihsiya kremnezemnyh produktov [Investigation of the influence of the conditions of acid processing of nepheline on the structural and surface properties of the formed silica products]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, Vol. 85, No. 11, pp. 1729–1735. (In Russ.).
2. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Sintez mezoporistogo kremnezema aerogel'nogo tipa [Synthesis of mesoporous silica of aerogel type]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloidal Journal], 2014, Vol. 76, No. 3, pp. 356–362. (In Russ.).
3. Zakharov D. V., Zakharov K. V., Matveev V. A., Mayorov D. V. *Sposob polucheniya dioksida kremniya. Patent 2179153 RF, MPK C01B 33/193 (2000.01)* [Method of obtaining silicon dioxide. Patent 2179153 RF, IPC C01B 33/193 (2000.01)]. No. 2000114577/12; application 07.06.2000; publ. 10.02.2002, Bul. No. 4.
4. Ikonnikova K. V., Ikonnikova L. F., Minakova T. S., Sarkisov Yu. S. *Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnyh svoystv poverhnosti tverdyh tel* [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of the surface of solids]. Tomsk, Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011, 85 p.
5. Bobylyov V. N. *Fizicheskie svoystva naibolee izvestnyh himicheskikh veshchestv* [Physical properties of the most well-known chemical substances]. Moskva, RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2003, 24 p.
6. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M. H. J. Mater. Process. Technol., 2008, Vol. 199, pp. 10.
7. Greg S., Sing K. *Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moskva, Mir, 1984, 306 p.

### Сведения об авторах

**Ю. О. Веляев** — кандидат технических наук;

**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук.

### Information about the authors

**Y. O. Velyaev** — PhD (Engineering);

**D. V. Maiorov** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 19.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 19.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.05/546.284-31  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.011

## ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ И АЛЮМОКРЕМНИЕВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА СПИРТОВЫМ РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

**Юрий Олегович Веляев<sup>1</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2✉</sup>, Кометиани Илона Бучуевна<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, d.maierov@ksc.ru

<sup>3</sup>Курский государственный университет, Курск, Россия, ilona.kometiani@gmail.com

### Аннотация

Представлены результаты исследований по получению кремниевого и алюмокремниевого аэрогелей на основе нефелина. Изучена морфология полученных образцов. Методом рентгеноэлементного анализа показана их химическая чистота. Приведены структурно-поверхностные свойства полученных аэрогелей: удельная поверхность (843,62 и 503,99 м<sup>2</sup>/г) и удельный объем пор (0,396 и 0,237 см<sup>3</sup>/г), средний диаметр пор (1,870 нм). Приведены данные по скелетной плотности полученных образцов.

### Ключевые слова:

кремниевые аэрогели, диоксид кремния, нефелин, структурно-поверхностные свойства, золь-гель технология

Original article

## PREPARATION OF SILICON AND ALUMOSILICIC AEROGELS BASED ON THE DECOMPOSITION OF NEPHELINE WITH AN ALCOHOLIC SOLUTION OF SULFURIC ACID

**Yuri O. Velyaev<sup>1</sup>, Dmitri V. Maierov<sup>2✉</sup>, Ilona B. Kometiani<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, d.maierov@ksc.ru

<sup>3</sup>Kursk State University, Kursk, Russia, ilona.kometiani@gmail.com

### Abstract

The results of studies on the production of silicon and aluminum-silicon aerogels from nepheline are presented. The morphology of the obtained samples was studied. Their chemical purity was proved by the method of X-ray elemental analysis. The structural and surface properties of the resulting aerogel are presented, such as: specific surface area (843.62 and 503.99 m<sup>2</sup>/g) and pore volume (0.396 and 0.237 cm<sup>3</sup>/g), average pore size (1.870 nm). Data on the skeletal density of the obtained samples are given.

### Keywords:

silicon aerogels, silicon dioxide, nepheline, structural and surface properties, sol-gel technology

### Введение

Материалы на основе аморфного диоксида кремния на сегодняшний день широко используются в различных отраслях промышленности. Особый интерес вызывают аэрогели на основе SiO<sub>2</sub>, представляющие собой каркасную структуру, 90 % объема которой состоит из пустот. Заполняемость их воздухом приводит к большой температурной устойчивости аэрогелевых материалов, что востребовано в авиационной, ракетной и, особенно, строительной промышленности [1–4]. Известны несколько подходов к применению кремниевых аэрогелей в качестве теплоизоляционных материалов. В первом случае производятся аэрогелевые листы или панели, которыми покрывают или обшивают целевой объект [5]. Однако стоимость производства этих материалов достаточно высока, и, как следствие, применение их недостаточно рентабельно. Во втором случае получают аэрогелевые порошки, которые используют как добавки к бетонам, получая в итоге новый инновационный строительный композиционный материал. Добавка кремниевого аэрогеля позволяет значительно повысить термоизоляционные и огнеупорные свойства бетона, что, в свою очередь, дает возможность уменьшить толщину получаемых изделий, а как следствие — снизить массу возводимых конструкций [6, 7].

Кроме того, материалы на основе SiO<sub>2</sub> широко используются в качестве сорбентов [8], катализаторов или носителей катализаторов [9]. Традиционным для аэрогелей способом получения является золь-гель процесс, который заключается в переводе каркасообразующих растворенных частиц

в коллоидное состояние с последующим образованием по реакции поликонденсации геля, который подвергается сушке при сверхкритических условиях с целью сохранения пористой структуры [10]. Сушка образовавшегося геля в атмосферных условиях приводит к деформации и разрушению его структуры (каркаса) с образованием ксерогеля, обладающего более низкими, в сравнении с аэрогелем, структурно-поверхностными свойствами [11].

Сырьем для получения таких материалов традиционно являются, как правило, высокочистые кремнийорганические исходные реагенты, в частности, тетраэтоксисилан [12]. Однако производство материалов из таких реактивов требует соблюдения жестких требований безопасности при организации производства, а также не отличается дешевизной из-за использования дорогостоящих реактивных реагентов. Всех этих недостатков можно избежать, если в качестве исходного компонента использовать природное минеральное сырье, в качестве которого может быть использован нефелиновый концентрат, производимый АО «Апатит» (г. Кировск), состоящий на 80–85 % из нефелина ( $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) — каркасного алюмосиликата и примесных кислотонерастворимых минералов (эгирина, полевого шпата и др.). Особенностью нефелина является то, что он разлагается даже разбавленными неорганическими и некоторыми органическими кислотами уже при комнатных условиях, при этом в раствор переходит мономерная кремниевая кислота и соли металлов, входящих в состав минерала [13]. Образующаяся кремнекислота с течением времени полимеризуется по реакции поликонденсации, превращаясь в кремнегель, который постепенно высыхает и растрескивается. Это происходит, когда для разложения нефелинового концентрата используют водные растворы серной кислоты [14].

Однако если заменить разбавитель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на этиловый спирт, то наблюдается ряд особенностей [15]. Во-первых, образующиеся при разложении соли алюминия, натрия и калия кристаллизуются из жидкой фазы без дополнительных технологических операций, таких как охлаждение и фильтрация, что происходит из-за их практически полной нерастворимости в спирте. Образующийся с течением времени после отделения кремнегеля отличается высокой стабильностью: разрушения его структуры (растрескивания) не наблюдается даже через год при непосредственном контакте геля с воздухом.

Целью данной работы было получение кремниевых аэрогелей из нефелина на основе его разложения системой  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и изучение некоторых физико-химических свойств получаемых материалов.

### Экспериментальная часть

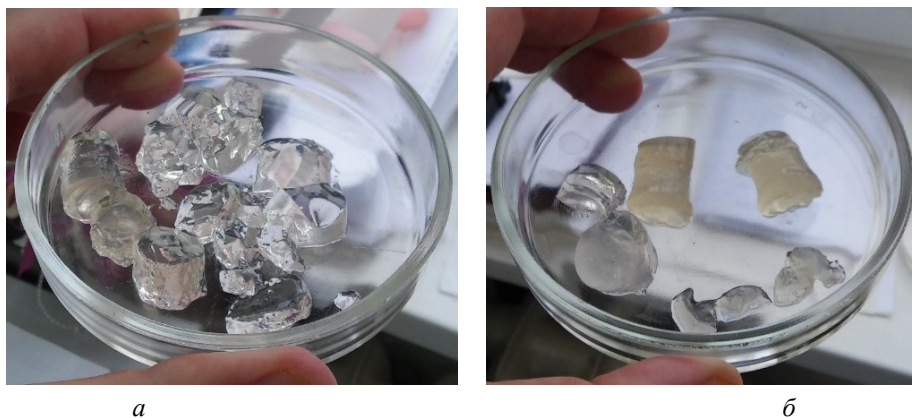
В качестве исходного сырья использовался стандартный нефелиновый концентрат содержащий, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 28,48 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  кислоторастворимый — 25,72);  $\text{Na}_2\text{O}$  — 14,25;  $\text{K}_2\text{O}$  — 7,24;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,74;  $\text{SiO}_2$  — 43,3. Для получения кремнийсодержащего геля навеска нефелина загружалась в химический реактор, куда добавлялся этиловый спирт ( $0,789 \text{ г/см}^3$ ) в количестве, необходимом для разбавления концентрированной серной кислоты ( $1,830 \text{ г/см}^3$ ) до концентрации 15 %. Серная кислота бралась с учетом 90 % расхода от стехиометрического количества на  $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_{3\text{кр}}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ . Разложение проводилось в течение 10 мин при постоянном перемешивании. По окончании разложения фильтрацией отделялась кислотонерастворимая часть, а фильтрат выдерживался в течение 3 дней с целью полного осаждения сульфатов алюминия, натрия и калия. По истечении указанного времени проводилась фильтрация, то есть отделялась кремнеземсодержащая часть фильтрата, которая подвергалась выдерживанию в течение 7 дней. Важно отметить, что выдерживание проводилось в открытом сосуде, благодаря чему этиловый спирт с течением времени улетучивался. По прошествии недели образовывался кремнеземсодержащий гель, который не растрескивался и более не подвергался усадке (образец 1).

Также был получен второй образец геля, его методика получения отличалась от описанной выше только неполным отделением выпадающих солей, то есть фильтрация выпавших солей проводилась через сутки. В этом случае все оставшиеся в растворе соли кристаллизовались и сохранялись в структуре геля при его образовании (образец 2). Следствием этого было то, что образец 1 отличался хорошей прозрачностью, в то время как образец 2 был достаточно мутным (рис. 1).

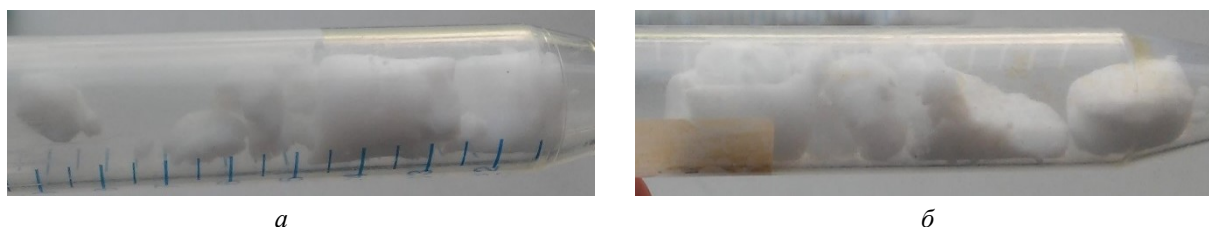
Полученные образцы извлекались и подвергались отмывке этиловым спиртом с целью удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из жидкой фазы геля. Отмывка осуществлялась следующим образом: образцы помещались в чашки Петри, которые полностью заполнялись этиловым спиртом, и выдерживались в таком состоянии сутки. На следующий день проводилась замена этилового спирта в чашках Петри. Для полной отмывки образцов достаточно было провести пять таких циклов, что было подтверждено данным рентгеноэлементного анализа.

Для получения аэрогелей из синтезированных образцов отмытые от серной кислоты кремнегели подвергались сверхкритической сушке в атмосфере углекислого газа, проведение которой стало возможным благодаря помощи сотрудников лаборатории новых синтетических методов Института

физиологически активных веществ РАН. Для этого каждый образец геля совместно с этиловым спиртом (14–16 мл) помещали в стальной автоклав емкостью 40 мл и нагревался до температуры 260 °С в течение 2 часов. По достижении заданной температуры вентили автоклава открывали и снижали давление до атмосферного в течение 2 часов, после чего нагретый автоклав вакуумировали при давлении 1–1,2 кПа в течение 30 мин, охлаждали до комнатной температуры и вскрывали, извлекая готовые образцы аэрогелей (рис. 2).



**Рис. 1.** Внешний вид гелей, полученных из нефелина: *a* — образец 1; *б* — образец 2



**Рис. 2.** Внешний вид нефелиновых аэрогелей, помещенных в пластиковую пробирку: *a* — образец 1; *б* — образец 2

Рентгеноспектральный микроанализ полученных образцов аэрогелей (РСМА) проводили с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40, снабженного детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм<sup>2</sup>), при ускоряющем напряжении 20 кВ. Ускоряющее напряжение при изучении морфологии с помощью растровой электронной микроскопии составляло 1 кВ.

Структурно-поверхностные свойства полученных аэрогелей изучались методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06. Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухой гелий-азотной смеси при 200 °С в течение 30 мин. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели БЭТ по 5 точкам в интервале парциальных давлений 0,05–0,25.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$ -излучение) в диапазоне  $2\theta$  10°–80°.

Скелетная плотность определялась на гелиевом пикнометре Pycnomatic ATC (Termo Fisher Scientific), при этом аэрогели до проведения измерений сушились при температуре 90 °С в сушильном шкафу в течение 2 часов.

Данные исследования проводились на базе Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова при активном участии сотрудников института.

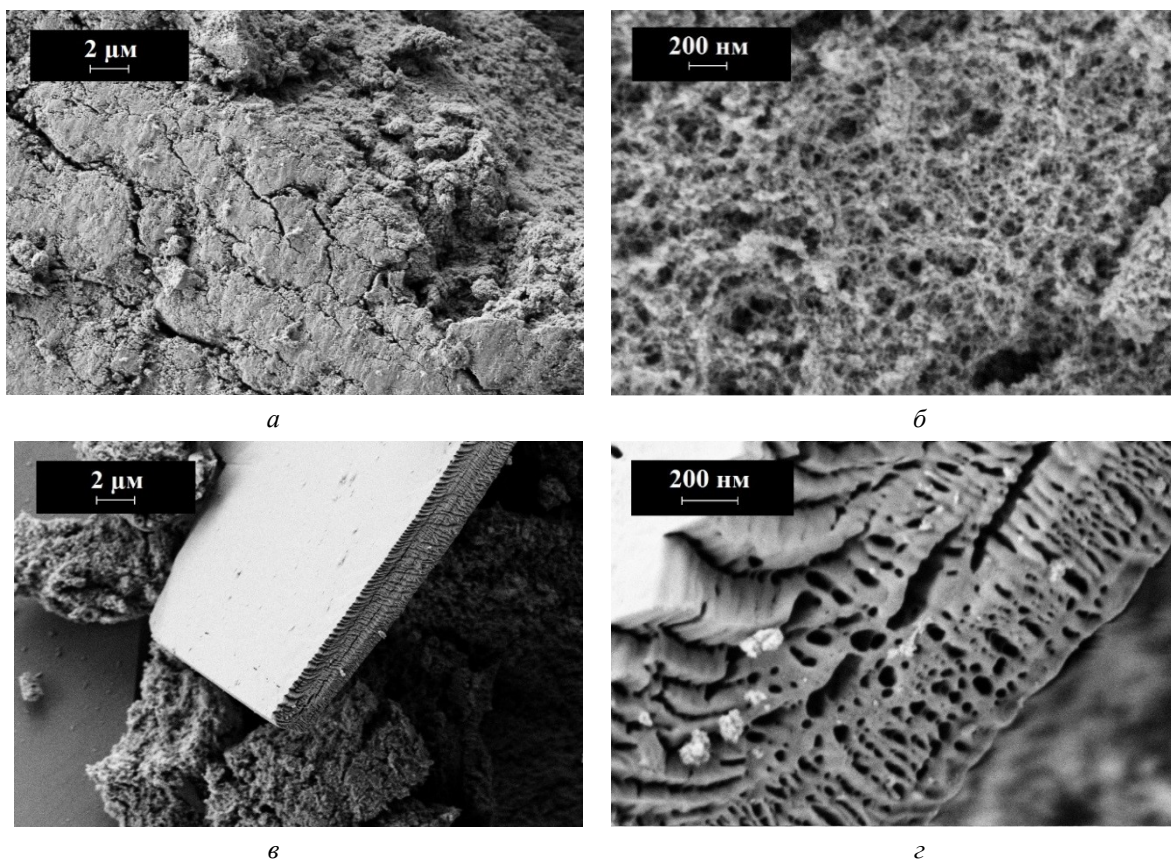
### Обсуждение результатов

Как показали исследования, скелетная плотность образцов 1 и 2 составляет  $1,834 \pm 0,055$  и  $2,592 \pm 0,078$  г/см<sup>3</sup> соответственно. Очевидно, что значительное увеличение данного параметра происходит в результате наличия в составе образца 2 солей, выкристаллизовывающихся в процессе гелеобразования.

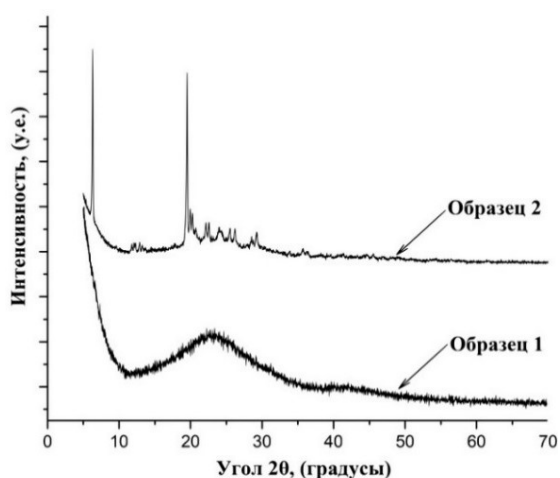
Результаты изучения морфологии полученных образцов приведены на рис. 3, из которого видно, что полученные аэрогели имеют характерную высокопористую структуру (рис. 3, *a*), кроме того, размер пор образцов в основном менее 100 нм (рис. 3, *б*), а кремниевый каркас имеет толщину десятков



нанометров. Особый интерес представляет внешний вид включений в виде пластинок, присутствующих в образце 2 (рис. 3 в). Они обладают относительно гладкой поверхностью и стабильной толщиной порядка 1 мкм, при этом на сломе пластинки оказываются пористыми, с порами порядка 100–150 нм (рис. 3, г). По всей видимости, эти включения являются выкристаллизовавшейся формой солей (сульфатов) алюминия и натрия, что следует из данных РСМА, которые показывают наличие в спектре образца 2 характеристических пиков алюминия, натрия и серы (табл. 1). В то же время в спектре образца 1 обнаружены только лишь кремний и кислород, что говорит о высокой степени чистоты получаемого кремниевого аэрогеля. Фоновое присутствие углерода, вероятно, можно объяснить следами углеродного скотча, которым крепились образцы при исследовании.



**Рис. 3.** Морфология аэрогелей, полученных из нефелина: образцы 1 и 2 (а, в соответственно) — увеличение в 10 тыс. раз; образцы 1 и 2 (б, г) — увеличение в 100 тыс. раз



**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов 1 и 2

Данные РФА свидетельствуют о наличии в образце 2 кристаллической структуры, что характеризуется двумя четкими рефлексамии, которые отсутствуют на кривой образца 1, что видно на рис. 4.

Данные рефлексии, вероятно, можно отнести к пластинчатым образованиям, которые наблюдаются на рис. 3, в, г.

Структурно-поверхностные свойства полученных аэрогелей представлены в табл. 2. Как видно из представленных данных, полученные аэрогели обладают большой удельной поверхностью (843,62 м<sup>2</sup>/г), однако введение солей, образующихся при разложении нефелина, снижает как удельную поверхность (503,99 м<sup>2</sup>/г), так и удельный объем пор получаемых образцов (с 0,396 до 0,237 см<sup>3</sup>/г).

*Таблица 1*  
Усредненные данные РСМА по каждому  
из нефелиновых аэрогелей

Номер образца	Элемент, мас. %					
	C	O	Na	Al	Si	S
1	18,81	61,08	–	–	20,11	–
2	10,66	68,42	0,04	4,86	8,64	7,38

*Таблица 2*  
Структурно-поверхностные свойства  
нефелиновых аэрогелей

Параметр	Образец 1	Образец 2
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1268,19	609,40
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	843,62	503,99
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,396	0,237
Средний размер пор, нм	1,870	1,870

## Выводы

В ходе проведения исследований показана возможность получения высокочистого кремниевого аэрогеля из нефелинового концентрата. Данный материал обладает высокой удельной поверхностью (843 м<sup>2</sup>/г), что позволяет использовать его в качестве сорбента, катализатора и/или носителя катализатора.

Также показано, что возможным является получение смешанных алюмокремниевых аэрогелей при неполном отделении осаждающихся в процессе старения раствором от разложения нефелина солей. Эти соли оказывают армирующее действие на образующиеся структуры.

Простота технологии получения кремнегеля (после ее доработки) и дешевизна исходного сырья позволяет прогнозировать, что данный процесс будет экономически привлекателен при создании промышленных производств на его основе. Кроме того, высокая пористость получаемого материала позволяет предположить большую его востребованность в качестве добавки к цементам для увеличения их теплоизоляционных и огнеупорных свойств.

## Список источников

1. Michel A. Aegerter Aerogels Handbook // Springer Science+Business Media. LLC. 2011.
2. Baetens R, Jelle B. P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review // Energy Build. 2011. Vol. 43. P. 761–769.
3. Hanus M. J., Harris A. T. Nanotechnology innovations for the construction industry // Prog. Mater. Sci. 2013. Vol. 58. P. 1056–1102.
4. Riffat S. B., Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings // Int. J. Low-Carbon Technol. 2013. Vol. 8, Issue 1. P. 1–6.
5. Schultz J. M., Jensen K. I., Kristiansen F. H. Super insulating aerogel glazing // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2005. Vol. 89. P. 275–285.
6. Development of High Performance Aerogel Concrete / S. Fickler [et al.] // Energy Procedia: 6th International Building Physics Conference (IBPC 2015). 2015. Vol. 78. P. 406–411.
7. Anhydrite/aerogel composites for thermal insulation / D. Sanz-Pont [et al.] // Materials and Structures. 2016. Vol. 49. P. 3647–3661.
8. Preparation and surface properties of mesoporous silica particles modified with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a potential adsorbent for bilirubin removal / A. Timin [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2014. Vol. 147. P. 673–683.
9. Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors / X. Fang [et al.] // ACS Nano. 2012. No. 6. P. 4434–4444.
10. Влияние условий синтеза на свойства аэрогелей на основе метилтриметоксисилана / С. А. Лермонтов [и др.] // ЖНХ. 2014, Т. 59, № 12. С. 1641–1644.
11. Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> / Н. Ю. Ковалько [и др.] // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4.
12. Improvement in the high temperature thermal insulation performance of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opacified silica aerogels / V. G. Parale [et al.] // J. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 727. P. 871–878.
13. Веляев Ю. О., Захаров В. И., Майоров Д. В. Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 5. С. 129–135.
14. Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина // Химическая технология. 2011. № 10. С. 614–620.
15. Velyaev Y., Maiorov D., Kometiani I. Research on Obtaining Silica Xerogels from Nepheline and Study of some of their Physical and Chemical Properties // Materials Sci. Forum. 2019. Vol. 989. P. 121–126.

## References

1. Michel A. *Aerogel Handbook*. Springer Science+Business Media. LLC. 2011.
2. Baetens R, Jelle B. P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review. *Energy Build*, 2011, Vol. 43, pp. 761–769.
3. Hanus M. J., Harris A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Prog. Mater. Sci.*, 2013, Vol. 58, pp. 1056–1102.
4. Riffat S. B., Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. *Int J Low-Carbon Technol.*, 2013, Vol. 8, Issue 1, pp. 1–6.
5. Schultz J. M., Jensen K. I., Kristiansen F. H. Super insulating aerogel glazing. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, Vol. 89, pp. 275–285.
6. Fickler S., Milow B., Ratke L., Schnellenbach-Held M., Welsch T. Development of High Performance Aerogel Concrete. *Energy Procedia: 6th International Building Physics Conference (IBPC 2015)*, 2015, Vol. 78, pp. 406–411.
7. Sanz-Pont D., Sanz-Arauz D., Bedoya-Frutos C., Flatt R. J., Lopez-Andres S. Anhydrite/aerogel composites for thermal insulation. *Materials and Structures*, 2016, Vol. 49, pp. 3647–3661.
8. Timin A., Rumyantsev E., Lanin S. N., Rychkova S. A., Guseynov S.S., Solomonov A. V., Antina E. V. Preparation and surface properties of mesoporous silica particles modified with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a potential adsorbent for bilirubin removal. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, No. 147, pp. 673–683.
9. Fang X., Liu Z., Hsieh M. F., Chen M., Liu P., Chen C. Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors. *ACS Nano*, 2012, No. 6, pp. 4434–4444.
10. Lermontov S. A., Sipyagina N. A., Malkova A. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Vliyanie uslovij sinteza na svojstva aerogel'ev na osnove metiltrimetoksisilana [Influence of synthesis conditions on the properties of aerogels based on methyltrimethoxysilane]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, Vol. 59, No. 12, pp. 1641–1644. (In Russ.).
11. Koval'ko N. Yu., Kalinina M. V., Malkova A. N., Lermontov S. A. Sintez i sravnitel'noe issledovanie kserogel'ev, aerogel'ev i poroshkov na osnove sistemy  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  [Synthesis and comparative study of xerogels, aerogels and powders based on the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  system]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2017, Vol. 43, No. 4. (In Russ.).
12. Parale V. G., Jung H. N. R., Han W., Lee K. Y., Mahadik D. B., Cho H. H., Park H. H. Improvement in the high temperature thermal insulation performance of  $Y_2O_3$  opacified silica aerogels. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, Vol. 727, pp. 871–878.
13. Velyaev Yu. O., Zaharov V. I., Majorov D. V. Sovershenstvovanie tekhnologii polucheniya alyumokremnievogo koagulyanta-flokulyanta na osnove nefelina [Improvement of the technology for obtaining aluminum-silicon coagulant-flocculant based on nepheline]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2011, Vol. 37, No. 5, pp. 129–135. (In Russ.).
14. Velyaev YU. O., Majorov D. V., Zaharov K. V. Issledovanie i razrabotka usovershenstvovannoy tekhnologii polucheniya alyumokremnievogo koagulyanta-flokulyanta na osnove sernokislotochnogo vskrytiya nefelina [Research and development of an improved technology for obtaining an aluminum-silicon coagulant-flocculant based on sulfuric acid opening of nepheline]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, No. 10, pp. 614–620. (In Russ.).
15. Velyaev Y., Maiorov D., Kometiani I. Research on Obtaining Silica Xerogels from Nepheline and Study of some of their Physical and Chemical Properties. *Materials Science Forum*, 2019, Vol. 989, pp. 121–126.

## Сведения об авторах

**Ю. О. Веляев** — кандидат технических наук;  
**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук;  
**И. Б. Кометяни** — кандидат биологических наук.

## Information about the authors

**Y. O. Velyaev** — PhD (Engineering);  
**D. V. Maiorov** — PhD (Engineering);  
**I. B. Kometiani** — PhD (Biology).

Статья поступила в редакцию 19.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 19.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 541.135  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.012

## СТАНДАРТНЫЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ С РАЗЛИЧНЫМ КАТИОННЫМ СОСТАВОМ

Дарья Аркадьевна Ветрова<sup>1✉</sup>, Сергей Александрович Кузнецов<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>1</sup>d.vetrova@ksc.ru

<sup>2</sup>s.kuznetsov@ksc.ru

### Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние второй координационной сферы комплексов титана на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах галогенидов щелочных металлов. Рассчитаны коэффициенты диффузии в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %). По методу Николсона определены стандартные константы скорости переноса заряда. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда в расплавах (NaCl-KCl)<sub>экр</sub>-NaF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, KCl-KF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и CsCl-CsF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>.

### Ключевые слова:

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

Original article

## STANDARD RATE CONSTANTS OF CHARGE TRANSFER FOR THE REDOX COUPLE Ti(IV)/Ti(III) IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS WITH THE DIFFERENT CATIONIC COMPOSITION

Daria A. Vetrova<sup>1✉</sup>, Sergey A. Kuznetsov<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>d.vetrova@ksc.ru

<sup>2</sup>s.kuznetsov@ksc.ru

### Abstract

The influence of the second coordination sphere of titanium complexes on the charge transfer kinetics of the Ti (IV)/Ti (III) redox couple in melts of alkali metal halides was studied by cyclic voltammetry method. Diffusion coefficients in the CsCl-CsF (10 wt. %) melt were calculated. The standard rate constants of charge transfer have been determined by the Nicholson method. The activation energies of the charge transfer process in (NaCl-KCl)<sub>equimol</sub>-NaF (10 wt. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, KCl-KF (10 wt. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> and CsCl-CsF (10 wt. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> melts were calculated.

### Keywords:

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

Титан и его сплавы широко используются в различных областях современной техники [1]. Для осуществления электрохимического синтеза титановых сплавов необходимо изучение поведения титана в различных расплавленных электролитах.

Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах являлось предметом многочисленных исследований [2–9]. Было показано [2–3], что процесс электровосстановления комплексов Ti(IV) до металла протекает в две последующие стадии: Ti(IV) → Ti(III) → Ti.

В данной работе изучалась кинетика переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах (NaCl-KCl)<sub>экр</sub>-NaF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, KCl-KF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и CsCl-CsF (10 мас. %) — K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> и были рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) в указанных солевых системах.

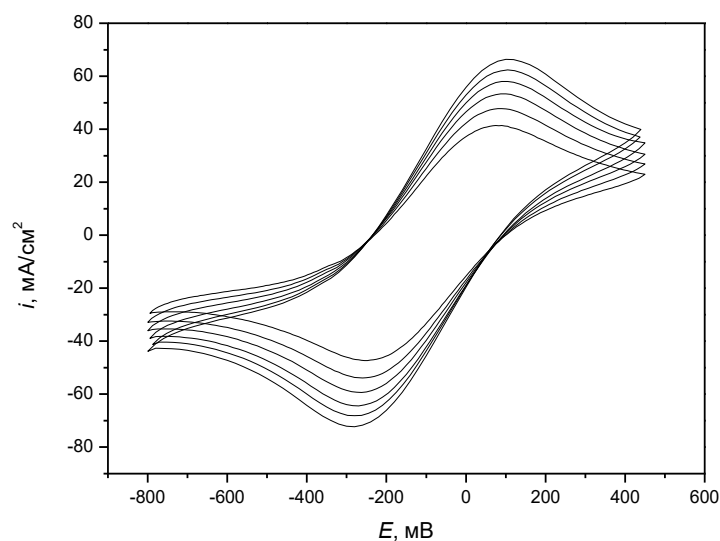
Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltMaster 4 (версия 6). Температура изменялась в диапазоне 973–1173 К. Скорость развертки потенциала ( $v$ ) варьировалась от 0,1 до 2,0 В·с<sup>-1</sup>. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2,0 мм относительно квазиэлектрода сравнения из стеклоуглерода.

© Ветрова Д. А., Кузнецов С. А., 2021

Соли готовились по следующей методике: хлориды щелочных металлов перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту, которую вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па — сначала при комнатной температуре, затем при постепенном ступенчатом нагревании до 873 К, после чего заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фториды щелочных металлов очищались двойной направленной кристаллизацией из расплава. Гексафторотитанат калия получали с помощью перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки «ч». Полученные кристаллы  $K_2TiF_6$  сушили в вакууме при 363 К в течение 24 часов, а затем при 423 К — 6 часов.

Фоновый солевой электролит помещали в тигель из стеклоглерода, загружали его в реторту, вакуумировали при комнатной температуре и ступенчатом нагревании до 873 К, после чего расплавляли электролит и вводили в расплав  $K_2TiF_6$ .

Типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоглеродном электроде в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$ , представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-CsF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  при  $T = 1023$  К. Скорости поляризации ( $V \cdot c^{-1}$ ): 0,75 (внутренняя кривая); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0).  $C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$  моль·см<sup>-3</sup>

Для определения области квазиобратимости процесса



были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации. Как видно из рис. 2, а, в расплаве CsCl-CsF- $K_2TiF_6$  ток пика электровосстановления прямо пропорционален корню квадратному от скорости развертки потенциала вплоть до скорости поляризации  $0,5 V \cdot c^{-1}$ . Согласно теории линейной вольтамперометрии [10], это свидетельствует об обратимости процесса (1). Отклонение экспериментальных точек от прямой при  $0,75 V \cdot c^{-1} \leq v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$  указывает на квазиобратимость процесса, что подтверждается также криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2, б) [10].

Для расплава  $(NaCl-KCl)_{экр}-NaF$  (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  область квазиобратимости находится в пределах скоростей поляризации  $1,0 V \cdot c^{-1} < v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$  [6], для расплава KCl-KF (10 мас. %)- $K_2TiF_6$  —  $0,75 V \cdot c^{-1} < v \leq 2,0 V \cdot c^{-1}$  [8].

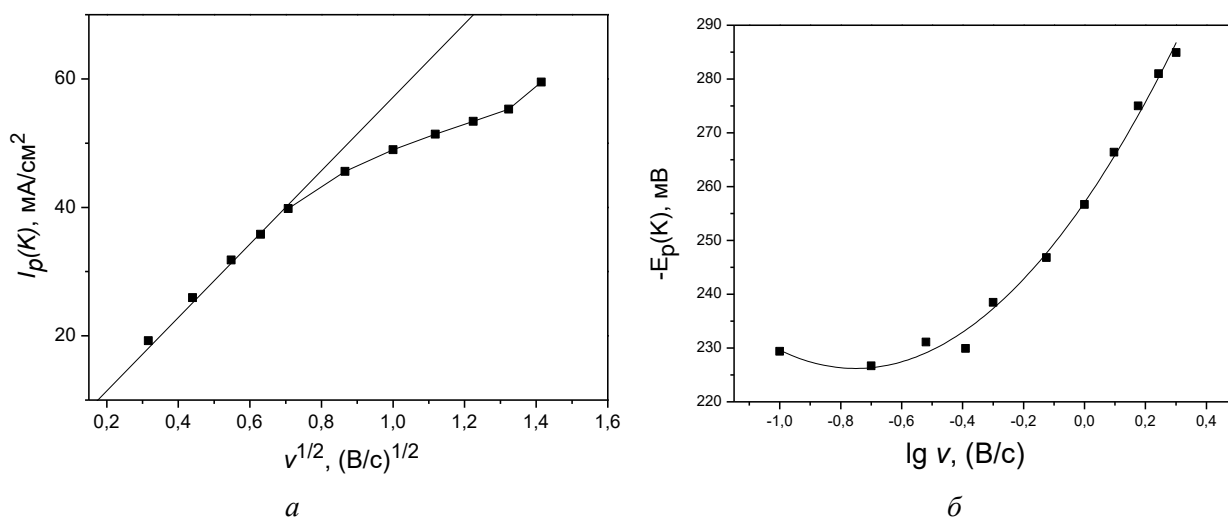
Для обратимых процессов справедливо уравнение Рэндлса — Шевчика [11]:

$$I_p = 0,4463 F^{3/2} \cdot R^{-1/2} \cdot T^{-1/2} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I_p$  — ток катодного пика (А);  $A$  — площадь электрода ( $cm^2$ );  $C$  — концентрация электроактивных частиц (моль  $cm^{-3}$ );  $D$  — коэффициент диффузии ( $cm^2 c^{-1}$ );  $v$  — скорость поляризации ( $V c^{-1}$ );  $n$  — число электронов.

По уравнению (2) были рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$ .

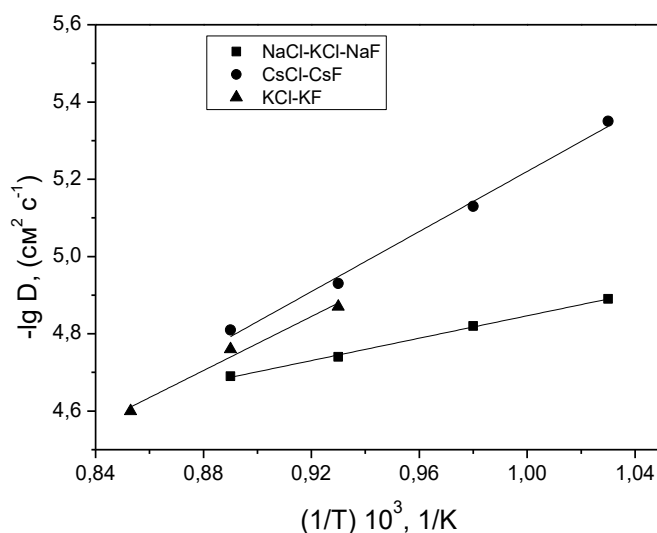
Ранее в работах [2–4, 8, 9] были определены коэффициенты диффузии в расплавах  $(NaCl-KCl)_{экр}-NaF$  (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  [2–4] и KCl-KF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  [8, 9].



**Рис. 2.** Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации при  $T = 1023$  К.  $C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$  моль·см<sup>-3</sup>

Значения коэффициентов диффузии уменьшаются при изменении состава расплава от Na к Cs в связи со снижением контрполяризующего эффекта в ряду Na-K-Cs, с уменьшением длины связи металл-лиганд и, следовательно, с увеличением прочности комплекса.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии комплексов Ti(IV) представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов диффузии от обратной температуры

Стандартные константы скорости переноса заряда ( $k_s$ ) рассчитаны по формулам Николсона [12]:

$$\Psi_T = \frac{k_s (D_{ox}/D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент переноса.

В работе Николсона зависимость между функцией  $\psi$  и  $\Delta E_p$  была установлена для  $\alpha = 0,5$ , которая использовалась и в наших расчетах. Так как  $D_{ox}/D_{red} \approx 1$ , уравнение (3), как правило, принимает вид:

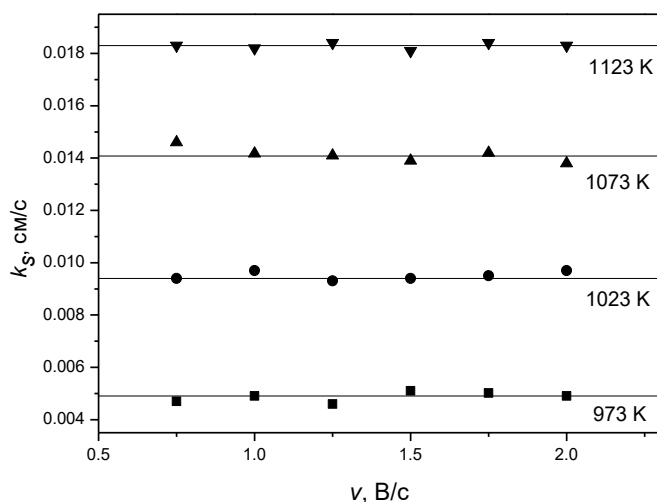
$$\Psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}}. \quad (4)$$

Перерасчет  $\Delta E_p$  и  $\psi$ , приведенных в работе [12] для температуры 298 К, на рабочую температуру производился по уравнениям [13]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T}, \quad (5)$$

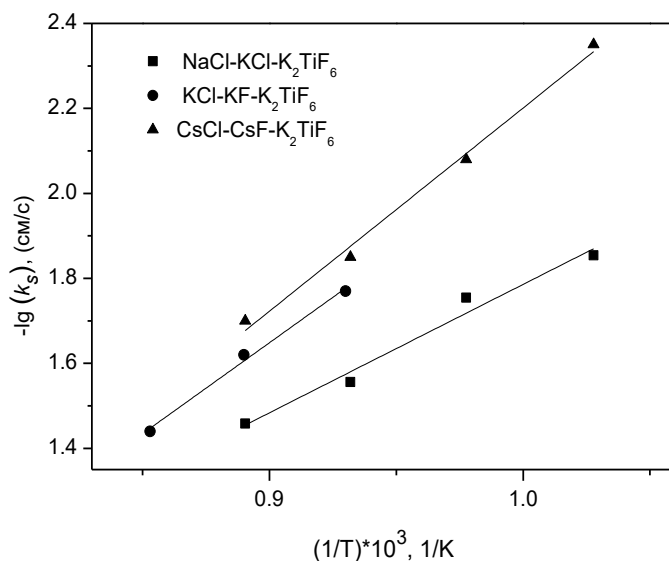
$$\Psi_T = \Psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}. \quad (6)$$

Полученные значения  $k_s$  для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  при различных температурах представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) не зависят от скорости поляризации для всех температур. Увеличение значений  $k_s$  с ростом температуры обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [14].



**Рис. 4.** Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl-CsF (10 мас. %) —  $K_2TiF_6$  при различных скоростях поляризации

На рис. 5 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от обратной температуры. Как видно из рисунка, значения  $k_s$  уменьшаются при переходе от расплава NaCl-KCl-NaF к расплавам KCl-KF и CsCl-CsF. Рассчитанные на основании температурных зависимостей энергии активации для расплавов составили 64,41, 79,97 и 88,08 кДж моль<sup>-1</sup> соответственно. Полученные данные согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда, согласно которой более прочные комплексы требуют большей энергии реорганизации, и электродная реакция протекает с меньшей скоростью [15].



**Рис. 5.** Зависимость  $\lg k_s$  от температуры

## Список источников

1. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. *Металлургия титана*. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 194 с.
2. 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.
3. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> // *J. Electroanal. Chem.* 1988. Vol. 239, No. 1–2. P. 203–208.
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. Ветрова Д. А., Казакова О. С., Кузнецов С. А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87, № 4. С. 446–450.
7. 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.
8. Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Электрохимическое поведение редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl-KF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> в присутствии катионов щелочноземельных металлов // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 208–220.
9. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl-KF melt with additions of alkaline earth metal cations // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168, No. 3. 036517.
10. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36, No. 4. P. 706–723.
11. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957. 509 с.
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. Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Стангрит П. Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. С. 63–68.
14. Дамаскин, Б. Б., Петрий, О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1975. 416 с.
15. Кришталлик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

## References

1. Lebedev V. A., Rogozhnikov D. A. *Metallurgiya titana* [Metallurgy of titanium]. Yekaterinburg, UrFU, 2015, 194 p.
2. Polyakova L. P., Stangrit P. T., Polyakov E. G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts. *Electrochim. Acta*, 1986, Vol. 31, pp. 159–161.
3. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, Vol. 239, No. 1–2, pp. 203–208.
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, pp. 244–255.
5. Malyshev V., Gab A., Bruszkova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts. *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, Vol. 54, No. 1, pp. 5–25.
6. Vetrova D. A., Kazakova O. S., Kuznecov S. A. Izuchenie elektrohimičeskogo povedeniya redoks-pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> dlya optimizacii elektrorafinirovaniya titana i sinteza splavov na ego osnove [Study of the electrochemical behavior of the Ti(IV)/Ti(III) redox pair in the NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> melt for optimizing the electrorefining of titanium and the synthesis of alloys based on it]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 87, No. 4, pp. 446–450. (In Russ.).
7. Vetrova D. A., Kuznecov S. A. Vliyanie kationov shchelochnozemel'nyh metallov na kinetiku perenosy zaryada redoks-pary Ti(IV)/Ti(III) v hloridno-ftoridnom rasplave [The effect of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox pair in a chloride-fluoride melt]. *Rasplavy* [Melts], 2016, No. 6, pp. 525–535. (In Russ.).
8. Vetrova D. A., Kuznecov S. A. Elektrohimičeskoe povedenie redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave KCl-KF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> v prisutstvii kationov shchelochnozemel'nyh metallov [Electrochemical behavior of the Ti(IV)/Ti(III) redox pair in the KCl-KF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> melt in the presence of alkaline earth metal cations]. *Rasplavy* [Melts], 2020, No. 2, pp. 208–220. (In Russ.).

9. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl-KF melt with additions of alkaline earth metal cations. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, Vol. 168, No. 3. 036517.
10. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, Vol. 36, No. 4, pp. 706–723.
11. Delahej P. *Novye pribory i metody v elektrohimii* [New devices and methods in electrochemistry]. Moskva, IIL, 1957, 509 p.
12. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Anal. Chem.*, 1965, Vol. 37, No. 11, pp. 1351–1355.
13. Kuznecov S. A., Kuznecova S. V., Stangrit P. T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida gafniya v rasplave ekvimol'noj smesi hloridov natriya i kaliya [Cathodic reduction of hafnium tetrachloride in the melt of an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides]. *Elektrohimiya* [Electrochemistry], 1990, Vol. 26, pp. 63–68. (In Russ.).
14. Damaskin, B. B., Petrij, O. A. *Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku* [Introduction to Electrochemical Kinetics]. Moskva, Vysshaya shkola, 1975, 416 p.
15. Krishtalik L. I. *Elektrodnye reakcii. Mekhanizm elementarnogo akta* [Electrode reactions. The mechanism of the elementary act]. Moskva, Nauka, 1982, 224 p.

#### ***Сведения об авторах***

**Д. А. Ветрова** — магистрант 2-го года обучения;

**С. А. Кузнецов** — доктор химических наук.

#### ***Information about the authors***

**D. A. Vetrova** — second-year Master's Student;

**S. A. Kuznetsov** — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья

УДК 546.831.4:546.655.4:546.284-31:54.31:53.091:53.096

DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.013

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

**Владимир Юрьевич Виноградов<sup>1✉</sup>, Александр Михайлович Калинин<sup>2</sup>,  
Виктор Яковлевич Кузнецов<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,  
Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*vinogradov-vu@yandex.ru*

<sup>2</sup>*a.kalinkin@ksc.ru*

<sup>3</sup>*v.kuznetsov@ksc.ru*

### Аннотация

Описан твердофазный синтез церийсодержащих твердых растворов на основе  $ZrSiO_4$ . Синтез проведен с применением механоактивации смеси, состоящей из оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезема с добавкой оксида церия при мольном отношении  $ZrO_2:SiO_2:CeO_2$ , равном 0,95:1,00:0,05. Механоактивированная в центробежно-планетарной мельнице смесь реагентов прокаливалась в интервале температур 1200–1600 °С в течение 3 часов, что сопровождалось практически полным синтезом циркона. Содержание церия в структуре циркона рассчитывалось по данным порошковой рентгеновской дифракции.

### Ключевые слова:

циркон, церий, твердые растворы, синтез, механоактивация

Original article

## USING OF MECHANOACTIVATION FOR PREPARATION OF CERIUM-CONTAINING SOLID SOLUTIONS BASED ON ZIRCON

**Vladimir Yu. Vinogradov<sup>1✉</sup>, Alexander M. Kalinkin<sup>2</sup>, Viktor Ya. Kuznetsov<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*vinogradov-vu@yandex.ru*

<sup>2</sup>*a.kalinkin@ksc.ru*

<sup>3</sup>*v.kuznetsov@ksc.ru*

### Abstract

Solid-phase synthesis of cerium-containing solid solutions based on  $ZrSiO_4$  was described. The synthesis was carried out using mechanical activation of a mixture consisting of zirconium oxide and hydrated amorphous silica with the addition of cerium oxide at a molar ratio of  $ZrO_2:SiO_2:CeO_2$  equal to 0.95:1.00:0.05. The mechanically activated in a centrifugal planetary mill mixture of reagents was calcined in the temperature range of 1200–1600 °C for 3 hours, which was accompanied by the essentially complete synthesis of zircon. The cerium content in the zircon structure was calculated from X-ray powder diffraction data.

### Keywords:

zircon, cerium, solid solutions, synthesis, mechanical activation

Циркон ( $ZrSiO_4$ ) — аксессуарный минерал, который встречается в магматических, метаморфических и некоторых осадочных горных породах. Он играет важную роль в геохронологических и изотопно-геохимических исследованиях, поскольку способен аккумулировать лантаноиды, актиноиды, другие редкие элементы и весьма устойчив в процессах эволюции горных пород. Циркон — ортосиликат циркония с тетрагональной структурой, элементами которой являются  $ZrO_8$  додекаэдры и изолированные  $SiO_4$  тетраэдры [1].

Циркон обладает рядом уникальных характеристик: низкие коэффициенты теплопроводности (35 Вт/(м·К) при 1000 °С) и линейного теплового расширения ( $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), высокая химическая инертность и термостабильность вплоть до 1690 °С [1–3]. Механическая прочность циркона не ухудшается даже при температуре 1400 °С и выше [2]. Благодаря этим свойствам природный и синтетический циркон применяется для получения различных керамических материалов (огнеупоров, пигментов, глазурей и др.), а также перспективен в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [1–4]. Развитие атомной промышленности сопровождается постоянным ростом количества радиоактивных

отходов и, соответственно, необходимостью возможно более полной их утилизации [5]. Наиболее опасными радиоактивными отходами являются долгоживущие актиноиды, материалы блоков для иммобилизации которых должны обладать высокой химической, механической и термической устойчивостью. Таким требованиям удовлетворяют циркон, цирконолит и диоксид циркония [6]. При изучении аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов  $\text{Pu}^{4+}$  (0,96 Å) и  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å) [4].

Цель данной работы — изучение влияния механоактивации (МА) и условий последующего прокаливания на твердофазный синтез церийсодержащих твердых растворов на основе циркона.

Е. Г. Аввакумов с соавторами [7] показал, что температура твердофазного синтеза циркона может быть существенно понижена за счет применения предварительной МА смеси оксидов циркония и кремния в центробежно-планетарной мельнице. При этом наибольший выход циркона при прокаливании достигался в случае смеси, содержащей только один гидратированный оксид, в частности, если исходными веществами были  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Изучение влияния времени МА в центробежно-планетарной мельнице смеси  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  на синтез твердого раствора  $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ .

2. Изучение влияния температуры прокаливании МА-смеси реагентов на вхождение церия в структуру циркона.

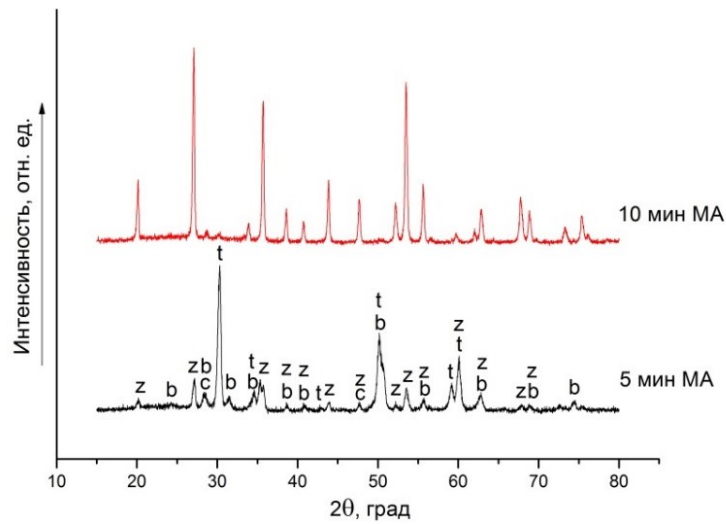
В качестве исходных веществ использовали  $\text{ZrO}_2$  (бадделеит) «ч»,  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  «чда» (содержание  $\text{H}_2\text{O}$  — 15,98 мас. %) и  $\text{CeO}_2$  (куб.). Оксид церия (IV) получали из 6-водного нитрата  $\text{Ce(III)}$  «чда»: из водного раствора нитрата осаждали аммиаком гидроксид  $\text{Ce}$ , осадок промывали водой и прокачивали в воздушной среде при температуре 900 °С 2 часа. Исходную смесь ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ) готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов с м. о.  $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0,95:0,05$ . Для сравнения в экспериментах использовали также смесь без добавки церия ( $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) с м. о.  $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$ . МА смесей проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в течение 5 и 10 мин при центробежном факторе 40g в стальных барабанах с использованием 200 г шаров диаметром 7 мм из этого же материала. Массовое соотношение шары : загрузка составило 20:1. Механоактивированные смеси прокачивались в печи Carbolite RHF 1600 при различных температурах течение 3 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась с шагом  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), время накопления сигнала в каждой точке — 1 с. Для более точного определения положения дифракционного максимума циркона (200) в качестве внутреннего стандарта использовали элементарный кремний, при этом шаг съемки составлял  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ) и время накопления сигнала в каждой точке — 1 с.

По данным РФА (не приведены), после 5 и 10 мин МА смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ) без термической обработки происходит уменьшение интенсивности рефлексов бадделеита и оксида церия, новых фаз не образуется. На рис. 1 приведены рентгенограммы смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ) после МА в течение 5 и 10 мин и последующего прокачивания при температуре 1200 °С. Для смеси, механоактивированной 10 мин, выход циркона после термообработки близок к 100 %, для смеси после 5 мин МА прокачивание приводит в основном к превращению моноклинного  $\text{ZrO}_2$  (бадделеита) в тетрагональную модификацию, степень образования циркона невелика. Исходя из этих результатов дальнейшие эксперименты проводились со смесью, механоактивированной 10 мин.

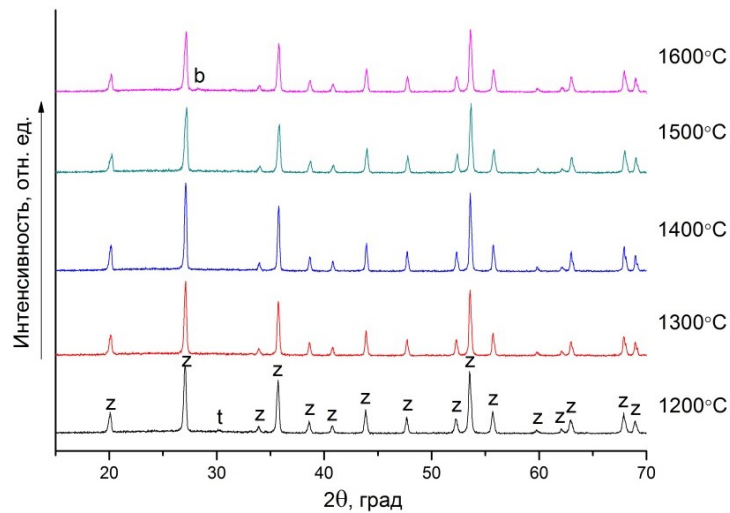
Рентгенограммы смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ ) с м. о.  $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$  после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах (рис. 2) свидетельствуют о том, что почти полный синтез  $\text{ZrSiO}_4$  происходит уже при температуре 1200 °С, прокачивание при 1300–1500 °С обеспечивает 100 %-й выход циркона. Увеличение температуры обработки до 1600 °С, в согласии с литературными данными [7], приводит к некоторому разложению образовавшегося  $\text{ZrSiO}_4$ , о чем свидетельствует появление небольшого пика бадделеита (рис. 2).

Из данных РФА смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ) с м. о.  $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0,95:0,05$  после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах (рис. 3) следует, что после прокачивания при температуре 1200 °С основной фазой является циркон. Тетрагональный диоксид циркония, бадделеит и оксид церия присутствуют в этом образце в значительно меньших количествах. При этом следует учитывать, что, аналогично вхождению церия в структуру циркона, в бадделеите и  $\text{ZrO}_2$  (тетр.) церий может присутствовать в виде изоморфной примеси. Оксид церия также может аккумулятировать цирконий с образованием твердого раствора  $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$  (куб.).

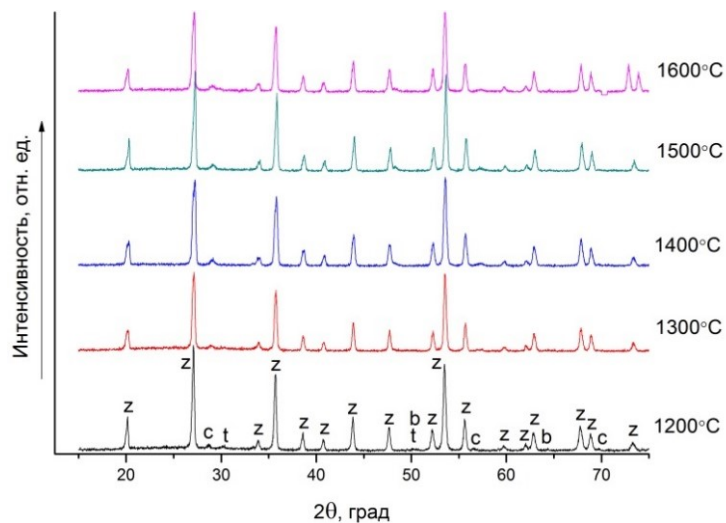




**Рис. 1.** Рентгенограмма смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ), механоактивированной в течение 5 и 10 мин, после термической обработки при  $1200^\circ\text{C}$ . Твердые фазы:  $z$  —  $\text{ZrSiO}_4$ ;  $t$  —  $\text{ZrO}_2$  (тетр.);  $b$  —  $\text{ZrO}_2$  (бадделейт);  $c$  —  $\text{CeO}_2$  (куб.)



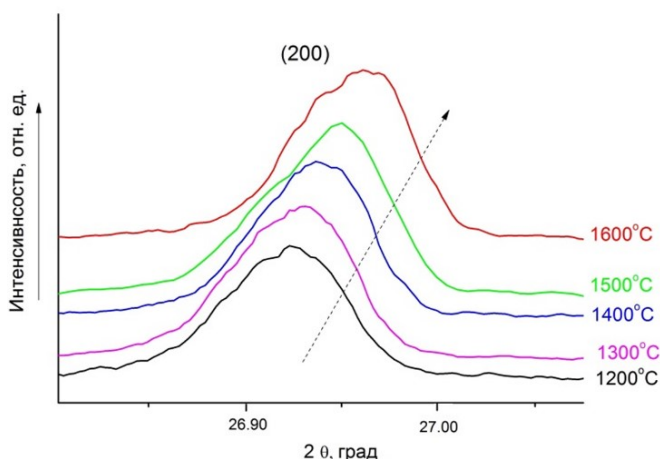
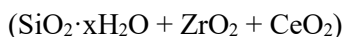
**Рис. 2.** Рентгенограмма смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ ) после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах. Твердые фазы:  $z$  —  $\text{ZrSiO}_4$ ;  $t$  —  $\text{ZrO}_2$  (тетр.);  $b$  —  $\text{ZrO}_2$  (бадделейт)



**Рис. 3.** Рентгенограмма смеси ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ) после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах. Твердые фазы:  $z$  —  $\text{ZrSiO}_4$ ;  $t$  —  $\text{ZrO}_2$  (тетр.);  $b$  —  $\text{ZrO}_2$  (бадделейт);  $c$  —  $\text{CeO}_2$  (куб.)

С увеличением температуры обработки выше 1200 °С в рентгенограммах исчезают пики ZrO<sub>2</sub> (тетр.) и бадделейта, что свидетельствует о более полном протекании реакции синтеза. Вместе с тем во всех рентгенограммах остаются пики кубического оксида церия (рис. 3). Таким образом, по сравнению со смесью (SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + ZrO<sub>2</sub>) (рис. 2) замещение в ней 5 ат. % Zr на Ce не позволяет достигнуть 100 %-го выхода циркона. Из сравнения относительной интенсивности пиков циркона и оксида церия можно сделать вывод о том, что в образце, полученном отжигом смеси при 1600 °С происходит частичное разложение образовавшегося ZrSiO<sub>4</sub> относительно образца, полученного прокаливанием при 1500 °С (рис. 3).

В результате более прецизионной съемки рентгенограмм прокаленной смеси



**Рис. 4.** Рентгенограмма смеси (SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub>) после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах в области углов 2θ 26,8–27,1°

после 10 мин МА в области углов 2θ 26,8–27,1° было отмечено, что при увеличении температуры термической обработки дифракционные пики (200) циркона смещаются в сторону большего угла 2θ с увеличением температуры прокаливания (рис. 4). Радиус Ce<sup>4+</sup> (0,97 Å) превышает радиус Zr<sup>4+</sup> (0,84 Å) [1], поэтому при образовании твердого раствора (Zr,Ce)SiO<sub>4</sub> размер элементарной ячейки должен увеличиваться, а положение основного рефлекса циркона (200) — смещаться в область меньших углов в сравнении с чистым цирконом. Для циркона без примесей положение рефлекса (200) соответствует 2θ = 26,981° (PDF № 00-006-0266). Из рис. 4 следует: чем выше температура обработки, тем ближе положение пика (200) к справочному значению ZrSiO<sub>4</sub>. Следовательно,

при снижении температуры прокаливания содержание Ce в цирконе увеличивается.

По данным сдвига основного пика ZrSiO<sub>4</sub> (200) (рис. 4) с использованием соотношения Брэгга — Вульфа [8]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние;  $\theta$  — угол дифракции;  $n$  — порядок дифракционного максимума;  $\lambda$  — длина волны ( $\lambda = 0,15406$  нм), а также с использованием правила Вегарда [9]:

$$a_{(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4} = (1-x)a_{\text{ZrSiO}_4} + x \cdot a_{\text{CeSiO}_4} \quad (2)$$

где  $a_{(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4}$ ,  $a_{\text{ZrSiO}_4}$  и  $a_{\text{CeSiO}_4}$  — параметры ячейки  $a$  для церийсодержащего твердого раствора (Zr,Ce)SiO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub> и CeSiO<sub>4</sub> соответственно.

Были рассчитаны параметры ячеек, а также содержание Ce в каждом полученном образце (рис. 5, табл.), при этом были приняты следующие значения показателя  $a$  для крайних членов ряда:

$$a_{\text{ZrSiO}_4} = 0,66040 \text{ нм (PDF № 00-006-0266);}$$

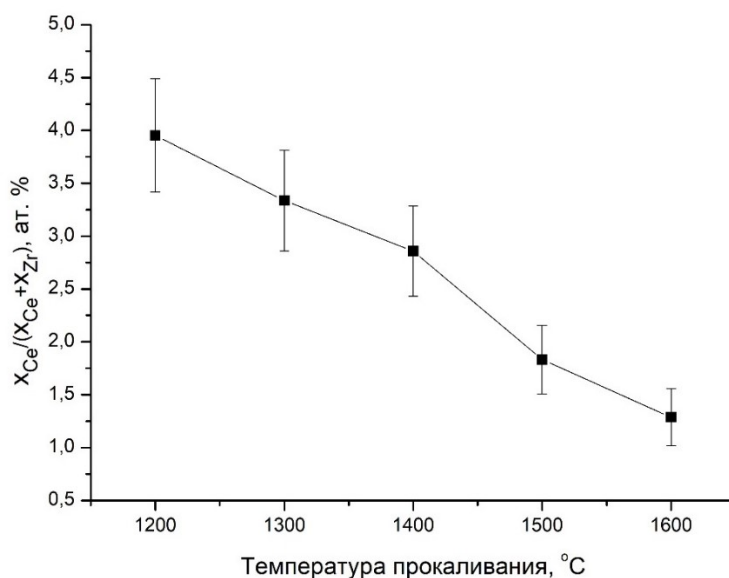
$$a_{\text{CeSiO}_4} = 0,69564 \text{ нм (PDF № 04-011-1984).}$$

Из данных рис. 5 видно, что происходит почти линейное уменьшение количества Ce в составе циркона при увеличении температуры прокаливании смеси (SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub>) после 10 мин МА с 3,95 до 1,29 ат. %.

Исходя из всех представленных материалов, можем сделать следующие выводы:

1. Для более полного синтеза ZrSiO<sub>4</sub> необходимо проводить МА исходной смеси оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезема в течение 10 мин с последующей термообработкой при температуре не ниже 1200 °С в течение 3 часов.

2. При синтезе церийсодержащего твердого раствора на основе циркона с применением 10 мин МА и прокаливании в интервале температур 1200–1600 °С в рентгенограммах полученных образцов наблюдается сдвиг основного пика ZrSiO<sub>4</sub> (200) в сторону большего угла 2θ, что свидетельствует об уменьшении параметров ячейки и снижении содержания Ce с 3,95 до 1,29 ат. %.



**Рис. 5.** Зависимость содержания Ce в структуре ZrSiO<sub>4</sub> от температуры прокаливания смеси (SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O + ZrO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub>) после 10 мин МА

*Таблица 1*

Параметры ячейки *a* и содержание Ce (ат. % по отношению к сумме (Zr+Ce)) в структуре циркона, синтезированного при различных температурах

Температура прокаливания, °C	Угол 2θ для циркона (200)	<i>d</i> , нм	<i>a</i> , нм	Содержание Ce, ат. %
1200	26,923	3,30896	0,661792	3,95
1300	26,932	3,30788	0,661576	3,34
1400	26,939	3,30703	0,661406	2,85
1500	26,954	3,30523	0,661046	1,83
1600	26,962	3,30427	0,660854	1,29

#### Список источников

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2003. Vol. 53, No. 1. P. 1–25.
2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // J. Eu. Ceram. Soc. 1994. Vol. 13. P. 113–119.
3. Dense Zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N. Rendtorff [et al.] // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 1793–1799.
4. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> System Synthesized by the Sol-gel Process / H. Tu [et al.] // Ceram. Int. 2015. Vol. 41. P. 8046–8050.
5. Муратов О. Э. Радиоэкологические аспекты топливно-энергетического комплекса // Атомная стратегия. 2012. № 12. С. 15–16.
6. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов / И. Ю. Головин [и др.] // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18, № 6. С. 3150–3155.
7. Влияние природы компонентов механически активированной шихты оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона / Е. Г. Аввакумов [и др.] // ЖПХ. 1999. Т. 72, № 9. С. 1420–1424.
8. Bragg W. H., Bragg W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905–1934). 1913. Vol. 88, No. 605. P. 428–438.
9. Denton A. R., Ashcroft N. W. Vegard's Law // Phys. Rev. 1991. Vol. 43, No. 6. P. 3161–3164.

#### References

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals. Rev. Mineral. Geochem., 2003, Vol. 53, No. 1, pp. 1–25.

2. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder. *J. Eu. Ceram. Soc.*, 1994, Vol. 13, pp. 113–119.
3. Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E., Sakka Y. Dense Zircon ( $ZrSiO_4$ ) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering. *Ceram. Int.*, 2012, Vol. 38, pp. 1793–1799.
4. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the  $CeO_2$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  System Synthesized by the Sol-gel Process. *Ceram. Int.*, 2015, Vol. 41, pp. 8046–8050.
5. Muratov O. E. Radioekologicheskie aspekty toplivno-energeticheskogo kompleksa [Radioecological aspects of the fuel and energy complex]. *Atomnaya strategiya* [Atomic strategy], 2012, No. 12, pp. 15–16. (In Russ.).
6. Golovin I. Yu., Kuznecov D. G., Vasyukov V. M., Shuklinov A. V., Korenkov V. V., Grigor'ev I. P., Stolyarov A. A. Kompozity na osnove oksida cirkoniya i ih primeneniye dlya immobilizatsii radioaktivnyh othodov [Composites based on zirconium oxide and their application for the immobilization of radioactive waste]. *Vestnik TGU* [Bulletin of TSU], 2013, Vol. 18, No. 6, pp. 3150–3155. (In Russ.).
7. Avvakumov E. G., Chizhevskaya S. V., Stoyanov E. S., Povetkina M. V., Chekmarev A. M., Shafirov V. L., Vinokurova O. B. Vliyanie prirody komponentov mekhanicheski aktivirovannoy shihty oksidov cirkoniya i kremniya na tverdogaznyj sintez cirkona [Influence of the nature of the components of the mechanically activated charge of zirconium and silicon oxides on the solid-phase synthesis of zircon]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1999, Vol. 72, No. 9, pp. 1420–1424. (In Russ.).
8. Bragg W. H., Bragg W. L. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905–1934)*, 1913, Vol. 88, No. 605, pp. 428–438.
9. Denton A. R., Ashcroft N. W. Vegard's Law. *Phys. Rev.*, 1991, Vol. 43, No. 6, pp. 3161–3164.

#### *Сведения об авторах*

**В. Ю. Виноградов** — инженер-исследователь;  
**А. М. Калинин** — главный научный сотрудник;  
**В. Я. Кузнецов** — ведущий научный сотрудник.

#### *Information about the authors*

**V. Yu. Vinogradov** — Research Engineer;  
**A. M. Kalinkin** — Senior Researcher;  
**V. Ya. Kuznetsov** — Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 22.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 530.182, 543.422.8  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.014

## РАСЧЕТ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

**Данил Алексеевич Воробьев<sup>1✉</sup>, Ольга Владимировна Сидорова<sup>2</sup>,  
Михаил Николаевич Палатников<sup>3</sup>, Александра Владимировна Кадетова<sup>4</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

<sup>1</sup>*hsabuse@yandex.ru*

<sup>2</sup>*solvac@yandex.ru*

<sup>3, 4</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>3</sup>*palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>4</sup>*ttyc9@mail.ru*

### Аннотация

Проведены расчеты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка для кристалла ниобата лития состава, близкого к стехиометрическому. Расчет показывает, что вклад группы Li-O в оптические эффекты второй гармоники больше, чем вклад группы Nb-O. Также результаты подтверждают, что наиболее эффективное преобразование частоты происходит вдоль полярной оси кристалла.

### Ключевые слова:

ниобат лития, нелинейно-оптические свойства, метод химической связи

### Финансирование

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90038.

Original article

## CALCULATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

**Danil A. Vorobyov<sup>1✉</sup>, Olga V. Sidorova<sup>2</sup>, Mikhail N. Palatnikov<sup>3</sup>, Alexandra V. Kadetova<sup>4</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Petrozavodsk state university, Petrozavodsk, Russia*

<sup>1</sup>*hsabuse@yandex.ru*

<sup>2</sup>*solvac@yandex.ru*

<sup>3, 4</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>3</sup>*palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>4</sup>*ttyc9@mail.ru*

### Abstract

The coefficients of the second-order nonlinear optical tensor for lithium niobate crystal with a composition close to stoichiometric were calculated. The calculated results show that the contribution of the Li-O group to the optical effects of the second harmonic was greater than the contribution of the Nb-O group. The results also showed that the most efficient frequency conversion occurred along the polar axis of the crystal.

### Keywords:

lithium niobate, nonlinear optical susceptibilities, chemical bond method

### Funding

The study was carried out with partial financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-33-90038.

Кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) являются перспективным материалом для применения в интегральной и квантовой оптике, они хорошо сочетают в себе пьезо-, сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. Кристаллы ниобата лития являются нестехиометрическими, они содержат характерную вакансионную структуру (пустые кислородные октаэдры) и другие структурные дефекты. По этой причине разные примеси, такие как редкоземельные и переходные металлы, могут легко входить в кристаллографическую структуру и занимать разные позиции [1].

На линейные и нелинейные оптические свойства (диэлектрический отклик) влияет степень дефектности и характер расположения собственных и примесных дефектов в решетке кристалла ниобата лития.

Методом химической связи [2, 3] ученые, специалисты могут получить значение диэлектрического отклика кристаллов, рассчитать линейные и нелинейные оптические свойства, зная их кристаллографическую структуру и используя взаимосвязь между структурой и свойствами.

Структурное состояние определяет физико-химические свойства кристаллов. Под воздействием оптического излучения высокой интенсивности можно наблюдать такие нелинейно-оптические явления, как генерация излучения второй гармоники, генерация излучения суммарной частоты, разностной частоты, параметрическая генерация.

Эффективность преобразования излучения в нелинейно-оптических средах пропорциональна квадрату нелинейной восприимчивости.

В данной работе расчет коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка (1) для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  будет производиться с использованием метода, основанного на теории диэлектриков [4] для сложных кристаллов и модели зарядов связи [2, 3].

$$\exp(-k_s^\mu Z_0^\mu). \quad (1)$$

На основе данных о кристаллографической структуре исследуемых кристаллов могут быть рассчитаны линейная ( $\chi$ ) и нелинейная оптическая восприимчивости ( $d_{ij}$ ).

В многокомпонентных, сложных кристаллах  $A_a B_b D_d G_g$  химическая формула разбивается на подформулы и тем самым разделяется на одинарные связи. Связь между кристаллической формулой и всеми ее составляющими подформулами может быть выражена как уравнение валентности (2), которое показывает, что кристаллическая формула представляет собой линейную комбинацию всех типов составляющих формул. Подформулу любой химической связи A–B в многокомпонентных кристаллах  $A_a B_b D_d G_g$  можно получить следующим образом:

$$\left[ \frac{N(B-A)a}{N_{CA}} \right] A \left[ \frac{N(A-B)}{N_{CB}} \right] B, \quad (2)$$

где A, B, D, G — различные элементы или различные узлы (положения) тех же элементов в кристаллической формуле; a, b, d, g — число соответствующих элементов;  $N(B-A)$  — количество ионов B в координационной группе иона A;  $N_{CA}$  и  $N_{CB}$  — первые координационные числа каждого из элементов в кристалле.

Таким образом, есть возможность рассматривать вклад в нелинейно-оптические свойства от каждого типа связи по отдельности в сложном кристалле, параметры каждого типа химической связи можно рассчитать с помощью теории сложных кристаллов [2, 3].

Согласно диэлектрическому описанию ионности, разработанному Филлипсом и Ван Вехтенем (PV теория) [5], восприимчивость  $\chi^\mu$  каждой связи записывается как

$$\chi^\mu = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\hbar}{E_g^\mu} \right), \quad (3)$$

где  $E_g^\mu$  — ширина запрещенной зоны;  $\Omega_p^\mu$  — плазменная частота.

Мы можем разделить  $E_g^\mu$  на гомополярную  $E_h^\mu$  и гетерополярную  $C^\mu$  составляющие: они показывают средние энергетические промежутки, обусловленные ковалентным и ионным эффектами.

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2; \quad (4)$$

$$E_h^\mu = \frac{39,74}{(d^\mu)^{2,48}}; \quad (5)$$

$$C^\mu = \frac{14,4b^\mu \exp(-k_e^\mu r_0^\mu) \left[ (Z_A^\mu)^* - n(Z_B^\mu)^* \right]}{r_0^\mu} (n \geq 1), \quad (6)$$

где  $k_s^\mu = \left( \frac{4k_F^\mu}{\pi a_B} \right)^2$  и  $r_0^\mu$  — это средний радиус атомов  $A$  и  $B$  в Å, его значение равно половине расстояния до ближайшего соседа  $r_0^\mu = \frac{d^\mu}{2}$ ;  $a_B$  — Борковский радиус;  $n$  — соотношение двух элементов;  $\exp(-k_s^\mu Z_0^\mu)$  — экранирующий множитель Томаса — Ферми;  $b^\mu$  — поправочный множитель, пропорциональный квадрату среднего координационного числа  $N_C^\mu$ .

Поправочный множитель  $b^\mu$  зависит от конкретной структуры кристалла; в простых кристаллах типа  $A^n B^{\delta-N}$  он примерно постоянен и равен 0,089. Если коэффициент преломления или диэлектрическая постоянная для кристалла известны, то величину  $b^\mu$  можно найти из приведенных выше уравнений.

Если в кристалле присутствуют связи различного типа (обозначенные  $\mu$ ), то суммарное значение  $\chi$  может быть суммой вкладов  $\chi^\mu$  для связей различных типов.

Нелинейности связей были оценены на основе линейных результатов по модели заряда связи Левине. Соответствующие макроскопические свойства — это коэффициенты генерации второй гармоники  $d_{ijk}$  и дельта Миллера  $\Delta d_{ijk}$ . Общее выражение для суммарной нелинейной восприимчивости  $d_{ijk}$  можно записать в виде:

$$d_{ijk} = \sum_{\mu} F^\mu \left[ d_{ijk}^\mu(C) + d_{ijk}^\mu(E_h) \right], \quad (7)$$

где  $d_{ijk}$  — суммарная макроскопическая нелинейность, которую будет иметь кристалл, имеющий только связи типа  $\mu$ ;  $d_{ijk}(C)$  — часть нелинейного оптического коэффициента, обусловленная ионностью связей;  $d_{ijk}(E_h)$  — то же для случая ковалентности связей.

$$F^\mu d_{ijk}^\mu(C) = \frac{G_{ijk}^\mu N_b^\mu(0,5) \left\{ \left[ (Z_A^\mu)^* + n(Z_B^\mu)^* \right] / \left[ (Z_A^\mu)^* - n(Z_B^\mu)^* \right] \right\} f_1^\mu(\chi_b^\mu)^2}{d^\mu q^\mu}, \quad (8)$$

$$F^\mu d_{ijk}^\mu(E_b) = \frac{G_{ijk}^\mu N_b^\mu s(2s-1) \left[ r_0^\mu / (r_0^\mu - r_c^\mu) \right]^2 f_c^\mu(\chi_b^\mu)^2 \rho^\mu}{d^\mu q^\mu}, \quad (9)$$

где  $G_{ijk}^\mu$  — геометрический вклад связей типа  $\mu$ ,  $\rho^\mu = (r_A^\mu - r_B^\mu) / (r_A^\mu + r_B^\mu)$ , где  $r_A^\mu$  и  $r_B^\mu$  — ковалентные радиусы атомов  $A$  и  $B$ ;  $r_0^\mu$  — средние значения радиусов атомов  $A$  и  $B$  в ангстремах;  $r_c^\mu$  — радиус ядра и  $r_c^\mu = 0,35r_0^\mu$ ;  $q^\mu$  — заряд  $\mu$ -й связи.

Так как Миллеровские дельта  $\Delta d_{ijk}$  нормированы к линейной восприимчивости, то они более тесно связаны с внутренней ацентричностью кристалла, чем  $d_{ijk}$ . Поэтому  $\Delta d_{ijk}$  является лучшим представлением для нелинейной восприимчивости. Эти  $\Delta d_{ijk}$  можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta_{ijk} = \sum_{\mu} \Delta_{ijk}^\mu = \sum_{\mu} F^\mu \left[ \Delta_{ijk}^\mu(C) + \Delta_{ijk}^\mu(E_h) \right], \quad (10)$$

$$F^\mu \Delta_{ijk}^\mu(C) = \frac{G_{ijk}^\mu N_b^\mu(0,5) \left\{ \left[ (Z_A^\mu)^* + n(Z_B^\mu)^* \right] / \left[ (Z_A^\mu)^* - n(Z_B^\mu)^* \right] \right\} f_1^\mu(\chi_b^\mu)^2}{d^\mu q^\mu \chi^3}, \quad (11)$$

$$F^\mu \Delta_{ijk}^\mu(E_h) = \frac{G_{ijk}^\mu N_b^\mu s(2s-1) \left[ r_0^\mu / (r_0^\mu - r_c^\mu) \right]^2 f_c^\mu(\chi_b^\mu)^2 \rho^\mu}{d^\mu q^\mu \chi^3}. \quad (12)$$

В знаменателях формул (11) и (12)  $\chi$  — полная макроскопическая восприимчивость. Это определение  $\Delta d_{ijk}$  является обычным, так как в расчете используется экстраполированная низкочастотная электронная восприимчивость  $\chi$ , тогда как экспериментально измеренная нелинейность может включать значительный вклад дисперсии [2, 3].

В данной работе расчет компонент тензора нелинейно-оптической восприимчивости проводился для  $\text{LiNbO}_3$  с составом, близким к стехиометрическому. Образец был предоставлен Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС) Кольского научного центра Российской академии наук (КНЦ РАН). Исследуемый кристалл выращивался в воздушной атмосфере методом Чохральского из конгруэнтного расплава с добавлением флюса  $\text{K}_2\text{O}$ .

Для расчета нелинейно-оптической восприимчивости необходимы такие структурные данные, как расстояния между атомами в кислородном многограннике, координаты атомов, периоды ( $a = 5,1428 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,8443 \text{ \AA}$ ) и объем элементарной ячейки ( $V = 317,1 \text{ \AA}^3$ ) (табл. 1).

Таблица 1

Расчитанные межатомные расстояния для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  состава, близкого к стехиометрическому

Расстояния Nb-O в октаэдрах $\text{NbO}_6$ , $\text{ \AA}$		Расстояния Li-O в октаэдрах $\text{LiO}_6$ , $\text{ \AA}$	
Nb-O	2,10	Li-O	2,246
Nb-O	1,85	Li-O	2,146

Межатомные расстояния для исследованного в данной работе кристалла  $\text{LiNbO}_3$  были рассчитаны из уточненных методом Ритвельда значений координат атомов и периодов элементарной ячейки. Делим кристаллическую формулу многокомпонентного кристалла ниобата лития на подформулы для того, чтобы получить не многосвязное соединение, а выделить одинарные связи:

$$\text{LiNbO}_3 = \left[ \frac{N(\text{O}-\text{Li})a}{N_{\text{CLi}}} \right] \text{Li} \left[ \frac{N(\text{Li}-\text{O})b}{N_{\text{CO}}} \right] \text{O} + \left[ \frac{N(\text{O}-\text{Nb})a}{N_{\text{CNb}}} \right] \text{Nb} \left[ \frac{N(\text{Nb}-\text{O})b}{N_{\text{CO}}} \right] \text{O} = \\ = \frac{1}{2} \text{LiO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{LiO}(s)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{NbO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2} \text{NbO}(s)_{3/2}.$$

В ниобате лития многосвязность делится на четыре отдельные связи. В данных кристаллах кислородные октаэдры искажены таким образом, что имеют место три длинных и три коротких расстояния в каждом октаэдре, поэтому связи между кислородом и литием и между кислородом и ниобием рассматриваются как длинные и короткие.

Эффективные заряды равны:  $Z_{\text{Li}}^* = 1$ ,  $Z_{\text{O}}^* = 2$  (связь Li-O);  $Z_{\text{Li}}^* = 5$ ,  $Z_{\text{O}}^* = 10$  (связь Nb-O). Рефрактивный индекс  $n_r(\text{LiNbO}_3) = 2,23$  на длине волны 1,064 мкм.

Таблица 2

Параметры химических связей, линейные и нелинейные оптические восприимчивости для кристалла ниобата лития, состав которого близок к стехиометрическому

	Li-O(s)	Li-O(l)	Nb-O(l)	Nb-O(s)		Li-O(s)	Li-O(l)	Nb-O(l)	Nb-O(s)
Линейные свойства					Нелинейно-оптические свойства				
$d^{\mu}$ , $\text{ \AA}$	2,146	2,246	2,1	1,85	$N^{\mu}_{\text{b}}, \text{ \AA}^{-3}$	0,0566	0,0566	0,0566	0,0566
$r_0$ , $\text{ \AA}$	1,073	1,123	1,05	0,925	$\chi^{\mu}_{\text{b}}$	1,0876	1,1786	2,2693	1,815
$n^{\mu}_{\text{e}}^*$	0,667	0,667	3,333	3,333	$q^{\mu}$	-7,73E-11	-7,27E-11	-2,13E-10	-2,58E-10
$N^{\mu}_{\text{c}}^*, \text{ \AA}^{-3}$	0,140	0,122	0,749	1,096	$r_{\text{c}}, \text{ \AA}$	0,3756	0,3931	0,3675	0,3238
$N^{\mu}_{\text{b}}, \text{ \AA}^{-3}$	0,057	0,057	0,057	0,057	$\rho^{\mu}$	0,3773	0,3773	0,3786	0,3786
$v^{\mu}_{\text{b}}, \text{ \AA}^3$	4,747	5,442	4,448	3,041	$G_{31}$	-0,1437	0,173	-0,1848	0,1865
$N^{\mu}_{\text{c}}$	4,8	4,8	4,8	4,8	$F^{\mu}d_{31}(\text{C})$	-1,79E-09	2,65E-09	-9,06E-09	5,43E-09
$E^{\mu}_{\text{h}}, \text{ эВ}$	5,981	5,342	6,311	8,643	$F^{\mu}d_{31}(\text{E})$	3,51E-08	-4,98E-08	2,62E-08	-1,63E-08
$E^{\mu}_{\text{F}}, \text{ эВ}$	9,852	8,995	30,085	38,765	$d_{31}$	3,33E-08	-4,72E-08	1,71E-08	-1,09E-08
$E^{\mu}_{\text{g}}, \text{ эВ}$	7,198	6,467	9,629	13,036	$\sum d_{31}$	-7,69E-09			
$D^{\mu}$	1	1	1,225	1,225	$G_{33}$	-0,0328	0,3754	-0,2996	0,1194
$A^{\mu}$	0,828	0,831	0,922	0,918	$F^{\mu}d_{33}(\text{C})$	-4,10E-10	5,74E-09	-1,47E-08	3,47E-09
$(h\Omega^{\mu}_{\text{p}})^2$	160,224	140,19	1040,4	1514,009	$F^{\mu}d_{33}(\text{E})$	8,01E-09	-1,08E-07	4,24E-08	-1,04E-08
$C^{\mu}, \text{ эВ}$	-4,005	-3,645	-11,018	-14,788	$d_{33}$	7,60E-09	-1,02E-07	2,77E-08	-6,97E-09



$f_c^{\mu}$	0,690	0,682	0,247	0,255	$\sum d_{33}$	-7,41E-08			
$f_i^{\mu}$	0,310	0,318	0,753	0,745	$G_{22}$	-0,0083	-0,0377	-0,05	0,0854
$\chi^{\mu}$	0,246	0,267	0,513	0,410	$F^{\mu}d_{22}(C)$	-1,04E-10	-5,76E-10	-2,45E-09	2,48E-09
					$F^{\mu}d_{22}(E)$	2,03E-09	1,08E-08	7,08E-09	-7,47E-09
					$d_{22}$	1,92E-09	1,03E-08	4,63E-09	-4,98E-09
					$\sum d_{22}$	1,18E-08			

Используя эти данные, а также данные о кристаллографической структуре исследуемого образца, по методу, описанному выше, были рассчитаны параметры каждой связи, линейная и нелинейно-оптическая восприимчивость отдельных связей. Рассчитанные значения приведены в табл. 2.

Рассчитанные результаты показывают, что вклад группы Li-O в оптические эффекты второй гармоники больше, чем вклад группы Nb-O. Наибольшее рассчитанное значение компоненты тензора  $d_{33}$  указывает на то, что наиболее эффективное преобразование частоты происходит вдоль полярной оси кристалла. Полученные данные согласуются с соответствующими данными, приведенными в литературе для кристаллов ниобата лития [6].

#### Список источников

1. Polarization-resolved second harmonic generation from LiNbO<sub>3</sub> powders / Oswaldo Sánchez-Dena [et al.] // Optical Materials. 2020. Vol. 107. P. 110169.
2. Levine B. F. Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures // Physical review B. 1973. Vol. 7. P. 2600–2625.
3. Levine B. F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures // J. Chemical Physics. 1973. Vol. 59, No. 3. P. 1463–1486.
4. Phillips J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals // Reviews of modern physics. 1970. Vol. 42, No. 3. P. 317–356.
5. Van Vechten J. A. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies // Physical review. 1969. Vol. 187, No. 3. P. 1007–1020.
6. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO<sub>3</sub> type complex crystals // Chemical Physics. 1998. Vol. 226. P. 307–318.

#### References

1. Sánchez-Dena Oswaldo et al. Polarization-resolved second harmonic generation from LiNbO<sub>3</sub> powders. Optical Materials, 2020, Vol. 107. pp. 110169.
2. Levine B. F. Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures. Physical review B, 1973, Vol. 7, pp. 2600–2625.
3. Levine B. F. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures. The Journal of Chemical Physics, 1973, Vol. 59, No. 3, pp. 1463–1486.
4. Phillips J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. Reviews of modern physics, 1970, Vol. 42, No. 3, pp. 317–356.
5. Van Vechten J. A. Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies. Physical review, 1969, Vol. 187, No. 3, pp. 1007–1020.
6. Xue D., Zhang S. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities of LiXO<sub>3</sub> type complex crystals. Chemical Physics, 1998, Vol. 226, pp. 307–318.

#### Сведения об авторах

**Д. А. Воробьев** — студент;  
**О. В. Сидорова** — кандидат физико-математических наук;  
**М. Н. Палатников** — доктор технических наук;  
**А. В. Кадетова** — аспирант.

#### Information about the authors

**D. A. Vorobyov** — Student;  
**O. V. Sidorova** — PhD (Physics & Mathematics);  
**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering);  
**A. V. Kadetova** — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 22.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 22.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.05; 54.057  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.015

## АРМБРУСТЕРИТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

*Дарья Владимировна Грязнова<sup>1</sup>, Галина Олеговна Калашникова<sup>2✉</sup>*

<sup>1,2</sup>Центр наноматериаловедения ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

<sup>1</sup>daryamoskvina@mail.ru

<sup>2</sup>g.kalashnikova@ksc.ru

### Аннотация

В работе представлено описание нового и малоизученного минерала армбрустерита с точки зрения его химических свойств и перспектив для практического применения. Изучены сорбционные свойства минерала по отношению к ионам мышьяка и цезия. Приведена оценка возможности синтеза аналога минерала посредством гидротермального синтеза.

### Ключевые слова:

армбрустерит, гетерофиллосиликаты, гидротермальный синтез, сорбент

### Благодарности

Авторский коллектив выражает глубокую признательность руководителю Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, чл.-корр. РАН, д-ру техн. наук А. И. Николаеву за консультации и общее руководство работой. Авторы также признательны канд. геол.-минер. наук Е. А. Селивановой и канд. геол.-минер. наук А. В. Базай за помощь при рентгенофазовом анализе и электронно-микроскопических исследованиях. Авторы особенно благодарны канд. геол.-минер. наук В. Н. Яковенчуку за предоставление редких образцов природного армбрустерита.

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке НИОКТР АААА-А17-117020110035–5 и РФФИ 18-29-12039 ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН.

Original article

## ARMBRUSTERITE AS AN ADVANCED MATERIAL FOR MODERN SCIENCE OF MATERIALS

*Darya V. Gryaznova<sup>1</sup>, Galina O. Kalashnikova<sup>2✉</sup>*

<sup>1,2</sup>Nanomaterial Research Center of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

<sup>1</sup>daryamoskvina@mail.ru

<sup>2</sup>g.kalashnikova@ksc.ru

### Abstract

The description of a new and insufficiently studied mineral armbrosterite is presented in this paper. The mineral was analyzed from the point of view of its chemical properties and prospects for practical application. The mineral's sorption properties for arsenic and cesium ions were studied. The possibility of synthesis an analog of the mineral due to hydrothermal synthesis was estimated.

### Keywords:

armbrusterite, heterophilosilicates, hydrothermal synthesis, sorbent

### Acknowledgment

The authors express their deep gratitude to the head of the Center for Nanomaterial Sciences of the KSC RAS, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc. (Engineering) A. I. Nikolayev for advice and general management of the work. The authors are also grateful to PhD E. A. Selivanova and PhD A. V. Bazai for their help in the X-ray phase analysis and electron-microscopic investigations. The authors are especially grateful to PhD V. N. Yakovenchuk for providing rare samples of natural armbrosterite.

### Funding

The work was carried out with the financial support of R & D АААА17-117020110035-5 and RFBR 18-29-12039 of the Central Research Center of the FITC KNC RAS.

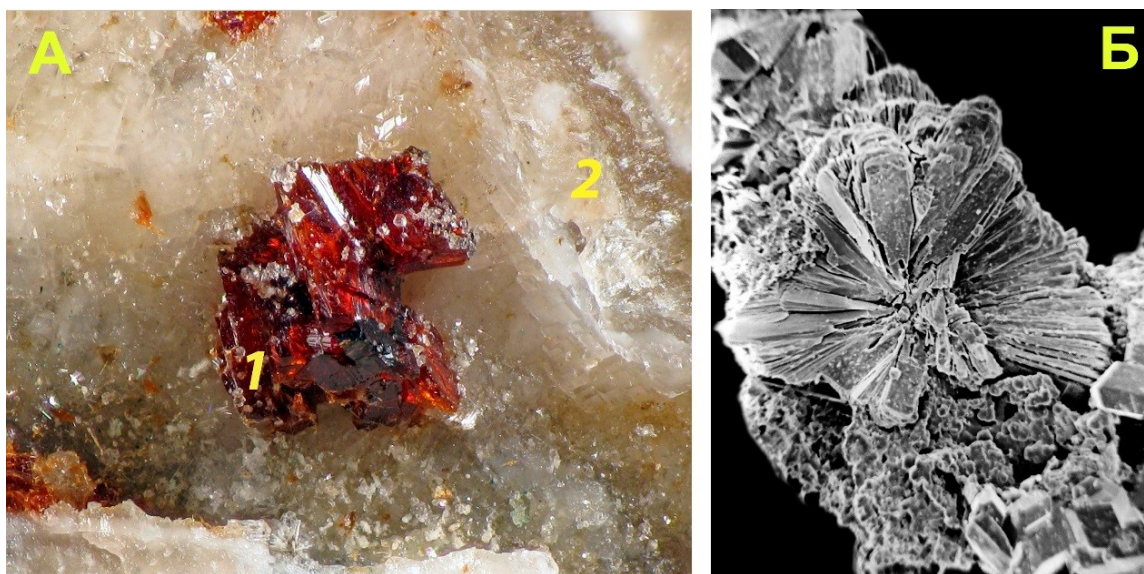
С ростом развития промышленности растет и ее влияние на окружающую среду, как правило негативное. С проблемой обезвреживания и утилизации промышленных отходов рано или поздно в разной степени сталкиваются все промышленные предприятия. Наибольшую опасность, оказывающую отрицательное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, представляют ионы тяжелых металлов (медь, цинк, кадмий, никель, свинец, висмут и др.). Как правило, источниками загрязнения

служат: горнодобывающая, горно-перерабатывающая и обогатительная промышленность, черная и цветная металлургия, коксохимические и полиграфические производства, что приводит к необходимости поиска новых эффективных материалов и методов для очистки промышленных загрязненных стоков предприятий и вредных выбросов в атмосферу, негативно влияющих на экологию. Отдельного внимания в вопросе очистки окружающей среды заслуживают такие соединения, как гетерофиллосиликаты, имеющие слоистую структуру, что, как правило, способствует наличию у них хороших сорбционных свойств, а также возможности создания на их основе материалов для пилларинга и получения отдельных нанослоев для технологического применения в области создания органоглиноподобных гибридов и столбчатых структур [1, 2].

Главная цель работы — исследование свойств редкого и малоизученного минерала семейства гетерофиллосиликатов, армбрустерита по отношению к агрессивным средам и ионному обмену.

Задачи работы: провести анализ устойчивости минерала по отношению к агрессивным средам разных кислот; дать оценку возможности его применения в качестве основы для получения синтетических сорбентов; провести первую серию опытов по гидротермальному синтезу аналога данного минерала.

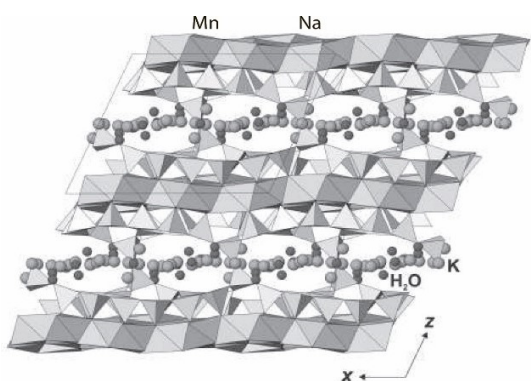
В качестве объекта исследования был взят из личной коллекции ведущего научного сотрудника Геологического института КНЦ РАН В. Н. Яковенчука образец — природный гетерофиллосиликат калия, натрия, марганца — армбрустерит. Формула минерала:  $K_5Na_6Mn^{3+}Mn^{2+}_{14}[Si_9O_{22}]_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ . Минерал представляет собой водный силикат калия, натрия и марганца, является интересным представителем класса филлосиликатов. Впервые открыт в 2005 г. в Хибинском щелочном массиве, г. Кукисвумчорр (Кольский п-ов, Россия) и описан В. Н. Яковенчуком, С. В. Кривовичевым, Г. Ю. Иванюком, Я. А. Пахомовским и др. [3]. Встречается в виде расколотых изогнутых кристаллов и сферолитов. Минерал полупрозрачный, имеет темно-красновато-коричневый цвет (рис. 1), встречается в тесной ассоциации с раитом, а также лампрофиллитом, манганнептунитом, пектолитом, виноградитом, кальцитом, молибденитом, галенитом, сфалеритом и флюоритом. Минерал известен как кремниевый гетерофиллосиликат и, наряду с титансодержащими минералами данного класса, заслуживает отдельного внимания, так как содержит в своем составе достаточно большое количество марганца, который, в свою очередь, может положительно влиять на свойства самого минерала в вопросе сорбции мышьяка и реакциях получения органических соединений [4, 5].



**Рис. 1.** Кристаллы армбрустерита (А-1) на кальците (А-2) (фото Г. Ю. Иванюка); изображение во вторичных электронах пластинчатых кристаллов армбрустерита (Б) 2 мм в диаметре [3]

Основным элементом кристаллической структуры минерала является трехслойный пакет НОН, где О — октаэдрический слой, содержащий  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , нередко Na, а Н — гетерополиэдрический слой, в построении которого, наряду с тетраэдрами  $SiO_4$ , могут участвовать различные катионы (Ti, Nb, Zr,  $Fe^{3+}$ ) с высокими силовыми характеристиками и координационными числами 6, реже 5 [6]. Структура армбрустерита основана на двойном силикатном слое состава  $[Si_9O_{22}]^{8-}$ , разделенного слоями октаэдров  $MnO_6$  и  $NaO_6$  (рис. 2). Для данного минерала также характерно наличие сети каналов, занятых





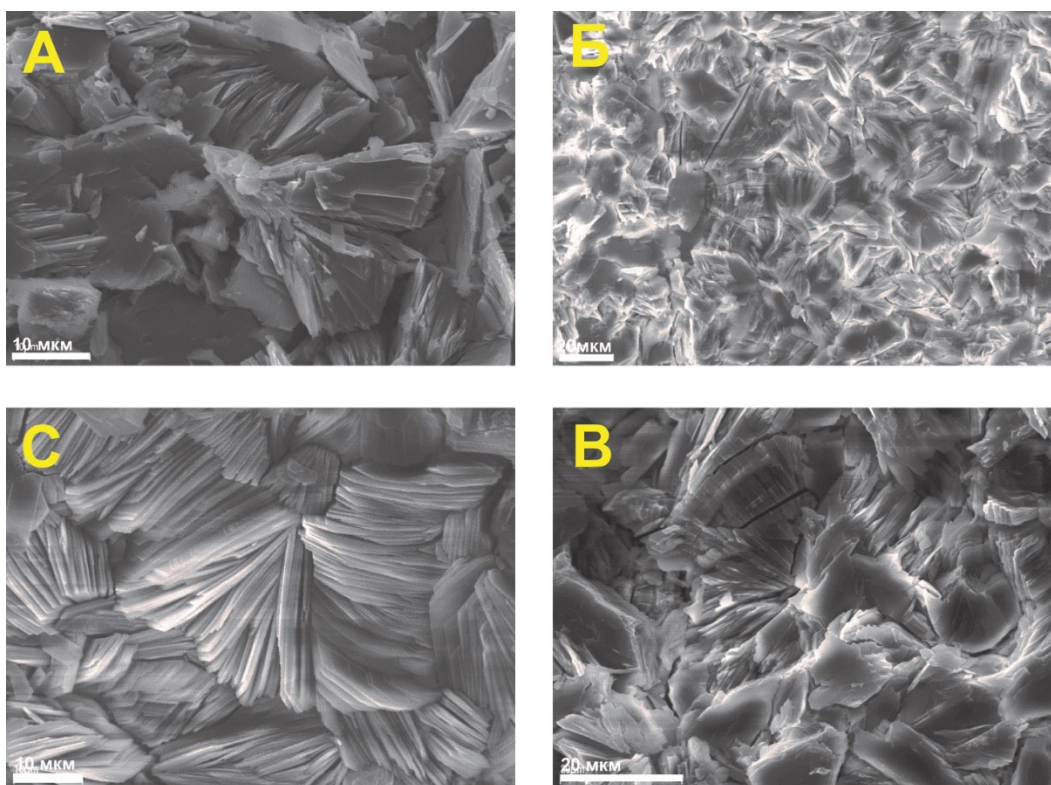
**Рис. 2.** Проекция кристаллической структуры армбрустерита вдоль оси *b* [3]

катионами калия и воды, что может быть интересно с точки зрения их дальнейшего заселения катионами цезия и развития работы в области получения селективного сорбента для цезия или катализаторов на его основе [5].

Для определения устойчивости минерала к агрессивным средам образцы армбрустерита выдерживали в кислотах HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацией 5 моль/л. Эксперименты проводили при периодическом перемешивании в течение 2,5 сут. По истечении данного времени все кристаллы были промыты дистиллированной водой и высушены на воздухе. Данные эксперименты позволяют оценить возможность использования материала в промышленных

процессах, многие из которых часто имеют условия с pH среды менее 5.

После обработки кислотами исходные кристаллы минерала изменили свою морфологию (стали более хрупкими при надавливании иглой) и окраску. Так, образцы минерала после контакта с серной кислотой приобрели практически черную окраску, с соляной кислотой — стали белыми и матовыми, с азотной — приобрели черный цвет и белую окантовку с краев (рис. 3). Примечательно, что по результатам рентгенофазового анализа исходную кристалличность сохранил только образец, обработанный азотной кислотой.



**Рис. 3.** Исходные кристаллы армбрустерита (А) и образцы после обработки растворами кислот: HCl (Б), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (С), HNO<sub>3</sub> (В), изображения во вторичных электронах

На основании полученных данных рентгенофазового анализа образцов и их химического состава при помощи системы микроанализа AZtechLive Advanced Ultim Max 100 для сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 (ГИ КНЦ РАН) можно отметить, что в кислых средах минерал способен терять свои каркасные и внекаркасные катионы, причем, по всей видимости, происходит этот процесс постепенно, поскольку удаление внекаркасных катионов калия, а также каркасных катионов натрия и марганца, входящих в состав пакета MnO<sub>6</sub> (рис. 2) [3], может быть как полным, так и частичным.

Также в работе была предпринята первая попытка синтеза данного минерала гидротермальным способом — при температуре 200 °С из реагентов, включающих в себя элементы, которые необходимы для кристаллизации выбранного минерала:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ . Серию параллельных синтезов проводили в автоклавах с фторопластовыми вкладышами объемом 50 мл в течение 2 сут, без перемешивания. В результате синтеза был получен продукт в виде порошка, включающий в себя две основные фазы (рис. 4), по морфологии напоминающие отдельные кристаллы. По данным рентгенофазового анализа, для коричневых агрегатов характерны слабые диффузные линии, которые сложно диагностировать. Вторая фаза, представленная черными включениями, является минералом бернесситом (сложным оксидом марганца и калия).

Таблица 1

Химический состав полированных образцов армбрустерита, wt. %:  
исходного (1) и обработанного кислотами  $\text{HCl}$  (2),  $\text{HNO}_3$  (3)

Состав	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Состав	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$\text{Na}_2\text{O}$	4,52	0,08	0,46	$\text{CaO}$			0,22
$\text{MgO}$	0,78			$\text{TiO}_2$			0,15
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,96		0,34	$\text{MnO}$	22,76	0,08	7,28
$\text{SiO}_2$	43,39	79,03	54,90	$\text{FeO}$	0,80		0,36
$\text{K}_2\text{O}$	14,20	0,05	0,12	Total	87,41	79,23	63,83

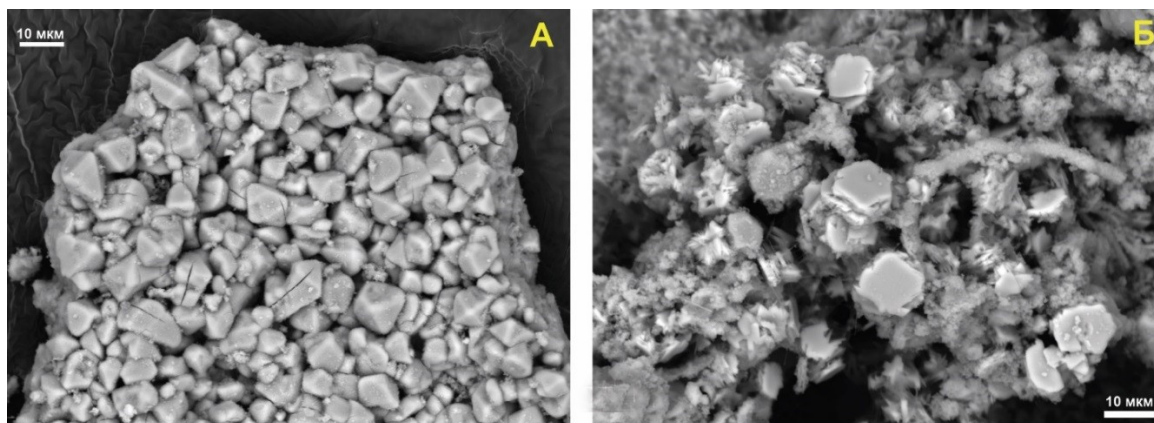


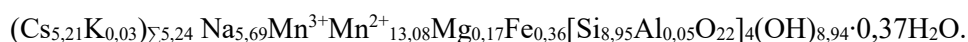
Рис. 4. Изображения во вторичных электронах коричневых кристаллоподобных агрегатов (А) и черных включений бернессита (В), полученных в процессе синтеза

Таблица 2

Химический состав образцов армбрустерита, wt. %: исходного (полированный) (1)  
и обработанного раствором  $\text{CsCl}$  (2,5 г/л) (неполированный) (2)

Состав	Образец 1	Образец 2	Состав	Образец 1	Образец 2
$\text{Na}_2\text{O}$	4,52	4,27	$\text{MnO}$	22,76	22,58
$\text{MgO}$	0,78	0,17	$\text{FeO}$	0,80	0,69
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,96	0,23	$\text{Cs}_2\text{O}$	—	17,76
$\text{SiO}_2$	43,39	52,38	Total	87,41	98,12
$\text{K}_2\text{O}$	14,20	0,03			

Эмпирическую формулу Cs-формы армбрустерита можно записать следующим образом:



Для проверки сорбционных свойств армбрустерита образцы минерала сначала были тщательно очищены от сростков с другими сопутствующими минералами под бинокулярным микроскопом, после чего обработаны растворами солей  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$  и  $\text{CsCl}$  концентрацией 1 и 2,5 г/л соответственно.

Эксперименты с природными образцами армбрустерита проводились в течение 3 сут при комнатной температуре и периодическом перемешивании. После обработки растворами образцы кристаллов армбрустерита не претерпели видимых изменений и сохранили свою морфологию.

После обработки растворами указанных солей все образцы тщательно промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре. Далее изучали характер распределения сорбируемых элементов при помощи электронного микроскопа и системы микроанализа AZtechLive Advanced Ultim Max 100. По результатам анализов практически весь калий в составе армбрустерита замещается на цезий. В образцах армбрустерита, обработанных раствором соли  $\text{Na}_2\text{HAsO}_3$ , при указанных условиях As не обнаружен.

### Заключение

Основным результатом проведенных исследований является экспериментальное доказательство того, что строение кристаллической структуры армбрустерита и наличие в ней внекаркасных катионов калия позволяет в полной мере осуществить катионный обмен калия на катионы цезия. Ввиду наличия в структуре марганца материал теоретически также интересен для сорбции мышьяка и его соединений, однако при выбранных в работе условиях минерал подобных свойств не проявляет. Поэтому дальнейшие эксперименты с As-содержащими растворами требуют корректировки условий и более детальной проработки.

Продукты первой серии гидротермального синтеза свидетельствуют о возможности протекания процесса формирования Mn,K,Na-содержащих соединений, о чем свидетельствует образование бернессита, однако требуют доработки условий синтеза и корректировки соотношения исходных компонентов ввиду образования плохо раскристаллизованной массы коричневых агрегатов, внешне напоминающих кристаллы.

### Список источников

1. Николаев А. И., Кривовичев С. В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 8. С. 7–20.
2. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of layered materials. 2004.
3. Armbrusterite a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk [et al.] // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 416–423.
4. Коваленко К. А., Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И. Марганцевые руды как перспективный материал для удаления соединений мышьяка из подземных вод // Вода: химия и экология. 2013. № 10 (64). С. 80–84.
5. Хуснутдинов Р. И., Байгузина А. Р., Джемилев У. М. Соединения и комплексы марганца в катализе органических реакций // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 3. С. 319–356.

### References

1. Nikolaev A. I., Krivovichev S. V. Prirodnye mineraly i ih sinteticheskie analogi kak prototipy funkcional'nyh materialov: opyt raboty Centra nanomaterialovedeniya Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Natural minerals and their synthetic analogues as prototypes of functional materials: experience of the Center for Nanomaterial Science of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. *Vestnik Tomskogo Gosudarstvennogo universiteta. Himiya* [Bulletin of the Tomsk State University. Chemistry], 2017, No. 8, pp. 7–20. (In Russ.).
2. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of layered materials. 2004.
3. Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V., Pakhomovsky Ya. A., Ivanyuk G. Yu., Selivanova E. A., Men'shikov Yu. P., Britvin S. N. Armbrusterite a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *American Mineralogist*, 2007, Vol. 92, pp. 416–423.
4. Kovalenko K. A., Bochkaev G. R., Pushkareva G. I. Margancevye rudy kak perspektivnyj material dlya udaleniya soedinenij mysh'yaka iz podzemnyh vod [Manganese ores as a promising material for removing arsenic compounds from underground waters]. *Voda: Himiya i Ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology], 2013, No. 10 (64), pp. 80–84. (In Russ.).
5. Husnutdinov R. I., Bajguzina A. R., Dzhemilev U. M. Soedineniya i komplekсы marganca v katalize organicheskij reakcij [Compounds and complexes of manganese in the catalysis of organic reactions] *Zhurnal organicheskij himii* [Journal of Organic Chemistry], 2012, Vol. 48, No. 3, pp. 319–356. (In Russ.).

### **Библиографический список**

1. Бритвин, С. Н. Сложные оксиды и силикаты титана, ниобия и тантала в щелочных системах: кристаллохимия, условия образования, свойства и новые области применения : специальность 25.00.05 «Минералогия, кристаллография» : автореферат диссертации на соискание степени доктора геолого-минералогических наук / Бритвин Сергей Николаевич ; С.-Петербург. гос. ун-т. Санкт-Петербург, 2013. 42 с.
2. Nikolaev, A. I. Natural Materials and Their Synthetic Analogs: the Experience of the Kola Nanomaterials Research Centre / A. I. Nikolaev, S. V. Krivovichev // Tomsk State University J. Chemistry. Chemistry. 2017. No. 8. P. 7–20.
3. Auerbach, S. M. Handbook of layered materials / S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. 2004.
4. Armbrusterite a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk [et al.] // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 416–423.
5. Kovalenko, K. A. Manganese ores as a promising material for removing arsenic compounds from underground waters / K. A. Kovalenko, G. R. Bochkarev, G. I. Pushkareva // Water: Chemistry and Ecology. 2013. No. 10 (64). P. 80–84.
6. Khusnutdinov, R. I. Manganese compounds in the catalysis of organic reactions / R. I. Khusnutdinov, A. R. Bayguzina, U. M. Dzhemilev // Russian J. Organic Chemistry. 2012. Vol. 48, No. 3. P. 309–348.

### ***Сведения об авторах***

**Д. В. Грязнова** — инженер;

**Г. О. Калашникова** — кандидат технических наук, научный сотрудник.

### ***Information about the authors***

**D. V. Gryaznova** — Engineer;

**G. O. Kalashnikova** — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 19.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 19.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.056:546.719:547.268-547-316  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.016

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕНИЯ СМЕСЬЮ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТА И КЕТОНА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

**Анна Михайловна Дворникова<sup>1✉</sup>, Александр Георгиевич Касиков<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*petrova\_am@mail.ru*

<sup>2</sup>*cobaltag@yandex.ru*

### Аннотация

В работе представлены результаты экстракции рения (VII) синергетической смесью октиловых спирта и кетона из кислых хлоридного и сульфатного растворов выщелачивания ренийсодержащих отходов с высоким содержанием примесных металлов (платины и молибдена). Показано, что при экстракции рения (VII) смесями, содержащими 30–50 об. % 2-октанола в 2-октаноне, коэффициенты синергизма не превышают 1,2–1,3. Однако такие смеси в меньшей степени соэкстрагируют примеси платины (IV) и молибдена (VI), и коэффициенты разделения достигают 16,0 и 573,2 соответственно. Кроме того, смесь спирта с кетоном характеризуется большей емкостью по рению по сравнению с индивидуальным экстрагентом.

### Ключевые слова:

синергетическая экстракция, 2-октанол, 2-октанон, рений, платина, молибден

Original article

## THE STUDY OF THE SELECTIVE RHENIUM SOLVENT EXTRACTION POSSIBILITY WITH THE MIXTURE OF ALIPHATIC ALCOHOL AND KETONE FROM ACID SOLUTIONS OF RHENIUM-CONTAINING WASTES PROCESSING

**Anna M. Dvornikova<sup>1✉</sup>, Alexandr G. Kasikov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*petrova\_am@mail.ru*

<sup>2</sup>*cobaltag@yandex.ru*

### Abstract

The results of rhenium (VII) solvent extraction with synergistic mixtures of octyl alcohol and ketone from the high acid chloride and sulphate solutions with high accompanying metals (platinum and molybdenum) content, obtained from leaching of rhenium-containing wastes, were presented. It is shown that synergistic coefficients at rhenium solvent extraction by mixtures of 30–50 % v/v 2-octanol in 2-octanone were not exceeded 1.2–1.3. However, such mixtures recovered fewer impurities of Pt (IV) and Mo (VI), and the separation factors reached 16.0 and 573.2. Besides, mixtures of alcohol and ketone are characterized by higher rhenium (VII) capacity than the alcohol alone.

### Keywords:

synergistic extraction, 2-octanol, 2-octanone, rhenium, platinum, molybdenum

Рений — самый редкий металл, стратегически важный для авиакосмической отрасли и электроники. Его ресурсы крайне ограничены, поэтому все ренийсодержащие отходы подвергают переработке с целью рециклинга рения, при этом часто используют гидрометаллургические методы. В результате вскрытия ренийсодержащих отходов получают концентрированные многокомпонентные растворы, содержащие, как правило, значительные количества минеральных кислот [1]. Для выделения рения из подобных растворов удобно использовать метод жидкостной экстракции с применением нейтральных экстрагентов и их смесей [2]. Селективное извлечение рения из таких растворов является весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению возможности селективной экстракции рения смесью нейтральных экстрагентов — октиловых спирта и кетона, ранее показавшей повышенную эффективность при экстракции рения [2], из растворов выщелачивания ренийсодержащих отходов — концентрата от переработки отработанного Pt-Re-катализатора и лома Re-Mo-сплава.



Поскольку платина (VI) и молибден (VI) экстрагируются из соответствующих кислот значительно хуже рения (VII) как алифатическими спиртами [3, 4], так и кетонами [5, 6], стоит ожидать достаточно высокую селективность экстракции рения их смесями, даже несмотря на возможность синергизма при экстракции сопутствующих элементов [3].

Экстракционные равновесия в настоящей работе получены при экстракции рения (VII) из растворов кислотного выщелачивания двух типов ренийсодержащих отходов:

- платино-ренийевый концентрат, полученный путем плавки отработанного Pt-Re-катализатора с железным коллектором и представляющий собой металлизированный порошок, содержащий, %: 20,6 — Re; 14,6 — Pt; 28,9 — Fe;
- отходы Re-Mo-сплава МР47 в виде обрезков фольги, состава, %: 44,4 — Re; Mo — основа.

Для гидрометаллургического вскрытия подобных отходов с переводом рения в раствор необходимы жесткие условия: концентрированные кислоты, сильные окислители, длительное выщелачивание при повышенных температурах. Для перевода в раствор рения и платины первый концентрат в несколько этапов выщелачивали концентрированными минеральными кислотами в присутствии концентрированной  $H_2O_2$ , лом фольги вскрывали концентрированной  $H_2SO_4$  также в присутствии  $H_2O_2$ . По окончании введения окислителя растворы выдерживали при температуре 80–90 °С в течение 3 часов для разложения перекисных соединений.

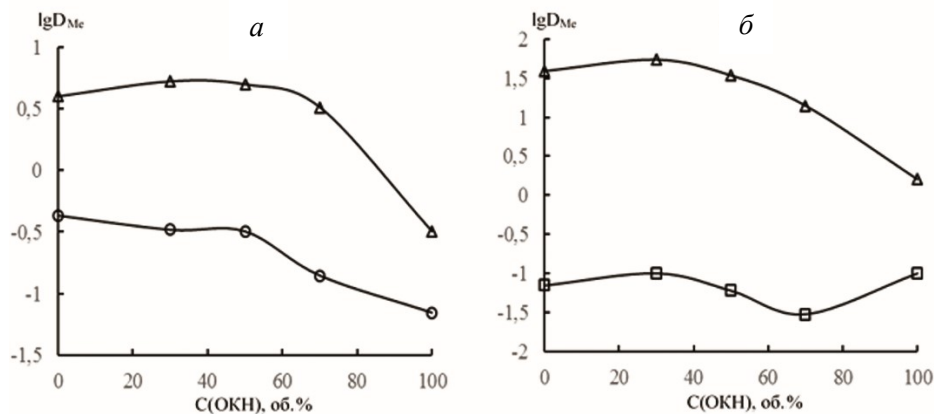
В экстракционных тестах как исходные использовали растворы выщелачивания, содержащие, г/л:

- хлоридный платино-ренийевый: 200 — HCl, 3,3 — Re, 12,0 — Pt;
- сульфатный молибден-ренийевый: 490 —  $H_2SO_4$ , 34,0 — Re, 44,2 — Mo.

Для приготовления экстракционных смесей использовали 2-DL-октанол (ОКЛ), содержащий 97 % основного вещества (Acros Organics), и 2-октанон (ОКН) 98 % (Alfa Aesar). 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 ( $298 \pm 2$  К). Разделение фаз вели в делительной воронке. Концентрацию металлов в водной фазе определяли методом АЭС ИСП на приборе Shimadzu ICPE 9000, то же в органической фазе рассчитывали по материальному балансу.

При экстракции из технических кислых растворов с достаточно высокими концентрациями металлов, как видно из рисунка, сохраняется тенденция к улучшению экстракции рения при добавлении кетона ко вторичному октиловому спирту (до определенной концентрации) как в хлоридной, так и в сульфатной системах, хотя синергетический эффект выражен несколько слабее по сравнению с разбавленными растворами [2]. (Количественные характеристики можно видеть в табл. 1).



Влияние состава экстракционной смеси ОКЛ+ОКН на экстракцию (Δ) рения (VII) и примесных металлов: (○) платины (IV) и (□) молибдена (VI) — из хлоридного (а) и сульфатного (б) растворов соответственно

В то же время экстракция примесных металлов смесями происходит несколько хуже, чем чистым экстрагентом, коэффициенты синергизма ниже единицы во всех случаях (табл. 1). Максимальные коэффициенты разделения пар элементов получены при содержании кетона в смесях 30–50 об. %, рений при этом извлекается на 1–2 порядка лучше сопутствующих металлов (см. рис.).

Экстракция примесных металлов смесями происходит несколько хуже, чем чистым экстрагентом, коэффициенты синергизма ниже единицы во всех случаях (табл. 1). Максимальные коэффициенты разделения пар элементов получены при содержании кетона в смесях 30–50 об. %, рений при этом извлекается на 1–2 порядка лучше сопутствующих металлов (см. рис.).

Таблица 1

Количественные характеристики экстракции рения (VII), платины (IV) и молибдена (VI) смесями экстрагентов ОКЛ+ОКН

Состав экстрагента, об. %	ОКН	30	50	70
	ОКЛ	70	50	30
Хлоридный раствор				
Коэффициент синергизма $K = [D_{12}/(D_1 + D_2)]$	Re	1,22	1,16	0,75
	Pt	0,66	0,64	0,28
Коэффициент разделения $\beta_{Re/Pt} = D_{Re}/D_{Pt}$		16,0	15,6	23,3
Сульфатный раствор				
Коэффициент синергизма $K = [D_{12}/(D_1 + D_2)]$	Re	1,34	0,84	0,34
	Mo	0,63	0,38	0,19
Коэффициент разделения $\beta_{Re/Mo} = D_{Re}/D_{Mo}$		531,4	573,2	468,7

В табл. 2 и 3 представлены данные по многоступенчатой экстракции рения (VII) из растворов выщелачивания ренийсодержащих отходов. Как видно из табл. 1, рений из хлоридного платино-рениевого раствора извлекается преимущественно и накапливается в фазе экстрагента 30 об. % ОКЛ + 70 об. % ОКН, но за счет высокого содержания платины (IV) в растворе ее концентрация в экстракте сопоставима. Тем не менее, за пять ступеней удалось селективно выделить и сконцентрировать рений (VII) в экстракте более чем в 2 раза при относительно небольшой соэкстракции платины (IV), что потенциально может быть использовано для очистки платиновых растворов от рения.

Таблица 2

Многоступенчатая экстракция рения (VI) и платины (IV) из хлоридного раствора экстракционной смесью 30 % ОКЛ + 70 % ОКН

Содержание, г/л		1-я ступень	2-я ступень	3-я ступень	4-я ступень	5-я ступень
$C_{орг}$	Re	1,8	3,3	4,7	5,9	6,9
	Pt	2,9	3,5	4,3	4,8	5,0
$C_{водн}$	Re	0,9	1,3	1,4	1,5	1,8
	Pt	8,9	11,1	11,0	11,3	11,5

Таблица 3

Многоступенчатая экстракция рения (VII) и молибдена (VI) из сульфатного раствора экстракционной смесью 50 % ОКЛ+50 % ОКН

Содержание, г/л		1-я ступень	2-я ступень	3-я ступень	4-я ступень	5-я ступень	6-я ступень
$C_{орг}$	Re	34,1	64,7	90,5	109,2	123,5	130,8
	Mo	2,5	4,3	5,0	5,6	6,8	7,8
$C_{водн}$	Re	1,0	3,3	8,3	15,3	19,8	26,7
	Mo	42,0	42,4	43,5	43,6	43,0	43,2

Экстракция рения (VII) из сульфатного рений-молибденового раствора отличается более высокой селективностью, поэтому в данном эксперименте использовали экстрагент 50 об. % ОКЛ + 50 об. % ОКН с меньшим коэффициентом синергизма, но большим коэффициентом разделения Re/Mo и более высокой экстракционной емкостью. Как видно из табл. 3, даже за шесть ступеней экстракции на насыщение предел емкости экстрагента по рению (VII) не был достигнут и извлечение составляет менее 130 г/л Re (при емкости чистого 2-октанола по рению (VII) порядка 80 г/л [7]). Увеличение емкости синергетического экстрагента, по-видимому, связано со снижением степени ассоциации спирта в органической фазе, обусловленным взаимодействием молекул спирта с кетоном [3]. При этом содержание молибдена (VI) в экстракте не превышает 8 г/л, следовательно, опробованная экстракционная смесь позволяет извлечь и многократно сконцентрировать рений из сернокислого раствора при относительно небольшой соэкстракции молибдена.

Таким образом, установлено, что экстракционные смеси, содержащие 30–50 об. % вторичного октилового спирта в октиловом кетоне, проявляют синергетические свойства при экстракции рения (VII) из реальных кислых концентрированных растворов переработки ренийсодержащих отходов и могут быть использованы после соответствующей оптимизации процессов для грубой очистки хлоридных платиновых растворов от рения либо для выделения и концентрирования рения из сульфатных рений-молибденовых растворов.

#### Список источников

1. Касиков А. Г., Петрова А. М. Рециклинг рения: монография. М.: РИОР: ИНФРА-М, 2014. 95 с.
2. Дворникова А. М., Касиков А. Г. Синергетическая экстракция рения (VII) смесями на основе высокомолекулярных алифатических спиртов и кетонов из сернокислых растворов // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2020. Вып. 3, № 4. С. 51–54.
3. Synergetic extraction of platinum (IV) from dilute hydrochloric acid by isoamyl alcohol-Methylisobutylketone mixture / Z. Aneva [et al.] // Mikrochim. Acta. 1986. Vol. 88, No. 5–6. P. 341–350.
4. Травкин В. Ф., Глубоков Ю. М. Экстракция молибдена (VI) и рения (VII) алифатическими спиртами // Цветная металлургия. 2008. № 7. С. 21–25.
5. Cleare M. J., Charlesworth P., Bryson D. J. Solvent extraction in platinum group metal processing // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1979. Vol. 29, No. 4. P. 210–224.
6. Chaibou Yacouba A. R., Ibrahim S., Natatou I. Comparative study of solvent extraction of molybdenum by various extractants // Turk. J. Chem. 2019. Vol. 43. P. 84–93.
7. Петрова А. М. Исследование и разработка экстракционных процессов извлечения рения из отходов медно-никелевого производства и вторичного сырья: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2012. 25 с.

#### References

1. Kasikov A. G., Petrova A. M. *Recikling reniya* [Recycling of Rhenium]. Moskva, RIOR, INFRA-M, 2014, 95 p.
2. Dvornikova A. M., Kasikov A. G. Sinergeticheskaya ekstrakciya reniya (VII) smesyami na osnove vysokomolekulyarnyh alifaticeskikh spirtov i ketonov iz sernokislyh rastvorov [Synergetic extraction of rhenium (VII) by mixtures based on high-molecular aliphatic alcohols and ketones from sulfuric acid solutions]. *Trudy KNC RAN Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the KSC RAS Chemistry and Materials Science], 2020, Vol. 3, No. 4, pp. 51–54. (In Russ.).
3. Aneva Z. et al. Synergetic extraction of platinum (IV) from dilute hydrochloric acid by isoamyl alcohol-Methylisobutylketone mixture. *Mikrochim. Acta*, 1986, Vol. 88, No. 5–6, pp. 341–350.
4. Travkin V. F., Glubokov Yu. M. Ekstrakciya molibdena (VI) i reniya (VII) alifaticeskimi spirtami [Extraction of molybdenum (VI) and rhenium (VII) with aliphatic alcohols]. *Cvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy], 2008, No. 7, pp. 21–25. (In Russ.).
5. Cleare M. J., Charlesworth P., Bryson D. J. Solvent extraction in platinum group metal processing. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1979, Vol. 29, No. 4, pp. 210–224.
6. Chaibou Yacouba A. R., Ibrahim S., Natatou I. Comparative study of solvent extraction of molybdenum by various extractants. *Turk. J. Chem.*, 2019, Vol. 43, pp. 84–93.
7. Petrova A. M. *Issledovanie i razrabotka ekstrakcionnyh processov izvlecheniya reniya iz othodov medno-nikelevogo proizvodstva i vtorichnogo syr'ya. Diss. kandidata tekhnicheskikh nauk* [Research and development of extraction processes for rhenium extraction from copper-nickel production waste and secondary raw materials. PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2012, 25 p.

#### Сведения об авторах

**А. М. Дворникова** — кандидат технических наук;

**А. Г. Касиков** — кандидат технических наук.

#### Information about the authors

**A. M. Dvornikova** — PhD (Engineering);

**A. G. Kasikov** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 66.081:546.185:546.824  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.017

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФОСФАТОВ ТИТАНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Полина Евгеньевна Евстропова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты Россия, polinaevstropova@yandex.ru*

### Аннотация

Исследован процесс сорбции ионов свинца, цинка, кадмия и кобальта из водных растворов на титансодержащих сорбентах различного состава. Сорбционное равновесие определяли с помощью моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Установлено, что процесс сорбции ионов металлов на сорбентах с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра. Полученные данные позволили определить сродство металла к сорбенту и составить ряд селективности.

### Ключевые слова:

титановая соль, фосфат титана, сорбент, сорбционные свойства, сорбционное равновесие, изотермы сорбции

Original article

## INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF TITANIUM PHOSPHATE ON SORPTION PROPERTIES

**Polina E. Evstropova**

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, polinaevstropova@yandex.ru*

### Abstract

The process of sorption of lead, zinc, cadmium and cobalt ions from aqueous solutions on titanium-containing sorbents of various compositions is studied. Langmuir, Freundlich and Temkin models were used to determine sorption equilibrium. It was found that the process of sorption of metal ions on sorbents is described with the maximum probability by the Langmuir equation. The data obtained made it possible to determine the affinity of the metal to the sorbent and to compose a selectivity series.

### Keywords:

titanium salt, titanium phosphate, sorbent, sorption properties, sorption equilibrium, sorption isotherms

Тяжелые металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам. Очистка природных и сточных вод от катионов тяжелых металлов для обеспечения безопасности источников подземных вод и управление качеством водоподготовки — важная составная часть комплекса мероприятий по снижению отрицательного воздействия антропогенных и техногенных факторов на водные объекты [1, 2]. В зависимости от поставленных задач эффективность работы сорбента определяется его максимальной емкостью при коллективной сорбции или селективностью к удалению целевого компонента из сложных растворов.

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 [3]. 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  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ -TiP) материалы. Различный состав и структура синтезированных соединений может оказывать влияние на их сорбционные свойства.

В рамках данных исследований показана возможность использования фосфата титана для удаления катионов тяжелых металлов из водных сред. Для оценки возможности его практического применения изучены сорбционные равновесия в реагирующих системах, что позволяет получить информацию о природе взаимодействия между сорбентом и частицами сорбата, а также о механизме процесса.

Процесс сорбции изучали при температуре 25 °С методом ограниченного объема из водных растворов солей нитратов металлов значения при  $\text{pH} = 6$ . В качестве объектов исследований были выбраны катионы свинца, цинка, кадмия, кобальта, цезия и стронция, что обусловлено их широким распространением в сточных водах различных производств. Концентрация металла в растворе

составляла 0,1–5 г/л, объем раствора, контактирующего с сорбентом — 20 мл, навеска сорбента — 0,1 г. Полученная суспензия выдерживалась при постоянном перемешивании в течение 24 часов, а затем жидкая и твердая фаза разделялись фильтрованием. Количество сорбированного иона металла определяли по разности концентраций ионов металлов в растворе до и после сорбции. На основании полученных данных были рассчитаны значения сорбционной емкости  $q$  по формуле 1 и построены изотермы сорбции ионов  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$  сорбентом TiOP и  $\alpha$ -TiP (рис. 1–3).

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} 1000, \quad (1)$$

где  $q$  — сорбционная емкость, мг/г;  $C_0$  — начальная концентрация ионов металла в растворе, г/л;  $C$  — концентрация ионов металла в растворе после сорбции, г/л;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса сорбционного материала, г.

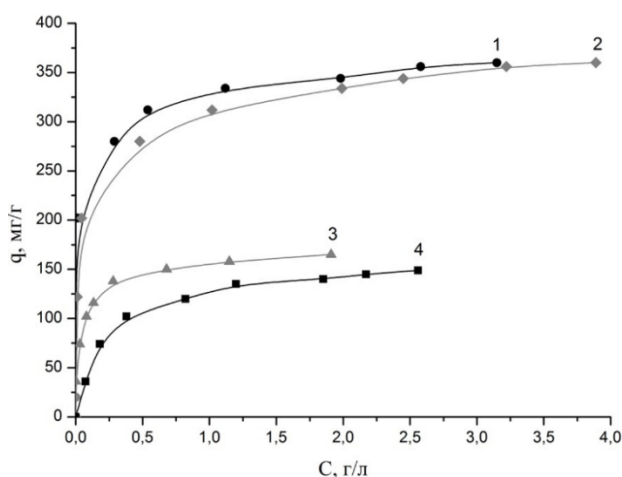


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $Pb^{2+}$  (1, 2) и  $Cd^{2+}$  (3, 4) на сорбенте  $\alpha$ -TiP (1, 3) и TiOP (2, 4)

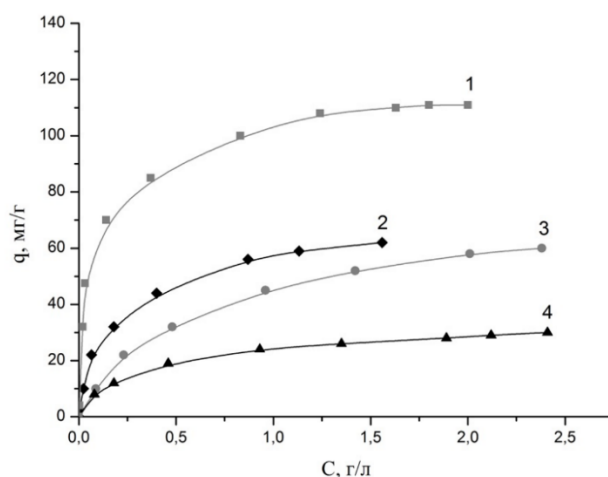


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $Zn^{2+}$  (1, 4) и  $Co^{2+}$  (2, 3) на сорбенте  $\alpha$ -TiP (1, 2) и TiOP (3, 4)

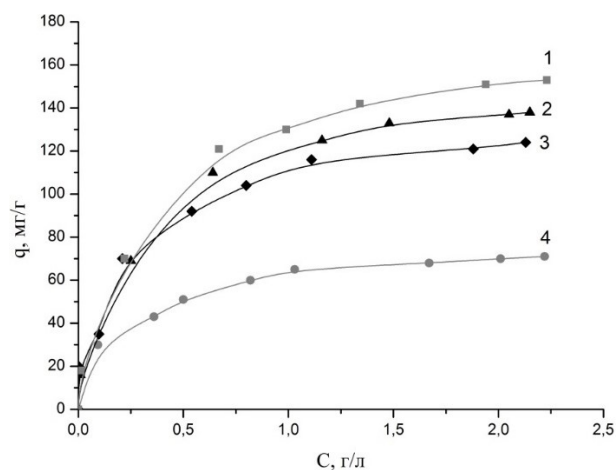


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $Sr^{2+}$  (1, 2) и  $Cs^+$  (3, 4) на сорбенте  $\alpha$ -TiP (1, 3) и TiOP (2, 4)

концентраций, которые являются наиболее информативными для получения основных параметров процесса адсорбции исследуемых сорбентов; установить механизм сорбции; высказать предположение о возможном строении адсорбционных слоев. Результаты обработки изотерм сорбции исследуемых ионов сорбентом TiOP и  $\alpha$ -TiP в рамках представлены в табл. 1.

Согласно полученным результатам, сорбция исследуемых ионов на TiOP и  $\alpha$ -TiP лучше описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 = 0,97-0,99$ ). Для модели Фрейндлиха коэффициент корреляции составляет 0,75–0,97. Значение константы  $n$  в уравнении Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует

Как видно из представленных изотерм на рис. 1–3, исследуемые иониты обладают высокой сорбционной способностью к ионам  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , изотермы сорбции относятся к изотермам Н-типа по классификации Джайлса и называются изотермами высокого сродства, когда на начальном этапе сорбции кривая практически вертикальная. Наименьшую сорбционную способность полученные сорбенты проявляют по отношению к иону  $Zn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ .

Изотермы сорбции, с целью рассмотрения закономерностей распределения ионов металла в гетерофазной системе «раствор соли металла — сорбент», были обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Уравнения изотерм адсорбции позволяют: определить области

о взаимном отталкивании адсорбированных частиц и, следовательно, об уменьшении энергии связи сорбент-сорбат по мере заполнения поверхности. Сорбция цинка и кобальта лучше всего описывается изотермой Темкина. Поскольку эти катионы имеют маленький кристаллохимический радиус, то взаимное отталкивание адсорбированных частиц менее выражено и в этом случае наблюдается линейное снижение энергии адсорбции с ростом степени заполнения. Обобщая полученные результаты можем констатировать, что в случае сорбции катионов тяжелых металлов фосфатом титана необходимо учитывать взаимодействие между адсорбированными частицами и активные сорбционные центры не являются полностью независимыми друг от друга.

Таблица 1

Результаты исследования процессов сорбции ионов металлов и их обработка в рамках модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина

Сорбируемый ион	Модель Ленгмюра: $\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{K_{q_{\max}}}\right)\left(\frac{1}{C_p}\right)$ [4]					
	TiOP			$\alpha$ -TiP		
	$K, \text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	$q_{\max} \text{ расч., мг/г}$	$R^2$	$K, \text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	$q_{\max} \text{ расч., мг/г}$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	15,07	473,93	0,97075	319,51	381,679	0,97075
Zn <sup>2+</sup>	3,8	33,22	0,98203	144,27	89,928	0,99269
Cd <sup>2+</sup>	14,42	149,7	0,98474	180,89	125	0,9883
Co <sup>2+</sup>	8,64	53,97	0,99428	121,73	72,993	0,99995
Cs <sup>+</sup>	12,48	89,61	0,99866	234,93	144,928	0,99866
Sr <sup>2+</sup>	13,57	114,55	0,97566	277,32	145,56	0,99557
Сорбируемый ион	Модель Фрейндлиха: $\log q = \lg Kf + \frac{1}{n} \lg C_p$ [5]					
	TiOP			$\alpha$ -TiP		
	$K, (\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}) (\text{л} \cdot \text{мг}^{-1})^{1-n}$	$n$	$R^2$	$K, (\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}) (\text{л} \cdot \text{мг}^{-1})^{1-n}$	$n$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	289,4	3,21	0,75235	429,58	3,77	0,93713
Zn <sup>2+</sup>	24,4	2,45	0,97213	113,86	2,91	0,89222
Cd <sup>2+</sup>	109,58	3,13	0,8255	192,4	2,3	0,94044
Co <sup>2+</sup>	35,16	2,38	0,8901	86,74	2,21	0,84524
Cs <sup>+</sup>	65,48	2,54	0,92028	112,21	3,47	0,97704
Sr <sup>2+</sup>	109,32	2,58	0,98907	137,32	3,61	0,93672
Сорбируемый ион	Модель Темкина: $qe = A \ln C_p + B$ [6]					
	TiOP			$\alpha$ -TiP		
	$K, \text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	$B, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$R^2$	$K, \text{л} \cdot \text{г}^{-1}$	$B, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	312,5	15,91	0,97706	287,47	15,34	0,97342
Zn <sup>2+</sup>	225,6	33,28	0,99272	248,17	35,02	0,99221
Cd <sup>2+</sup>	270,8	29,35	0,92757	275,32	26,44	0,95164
Co <sup>2+</sup>	96,7	34,36	0,97881	115,69	32,41	0,99278
Cs <sup>+</sup>	116,5	23,69	0,98078	124,41	24,18	0,84031
Sr <sup>2+</sup>	262,2	17,88	0,9407	287,84	19,53	0,98963

Полученные данные позволили определить сродство металла к сорбенту и составить ряд селективности для каждого сорбента:

- для TiOP: Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>;
- для  $\alpha$ -TiP: Pb<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup>.

Мы сравнили полученные сорбционные емкости с сорбцией на известных фосфатах титана, полученных из растворов солей титана (табл. 2) [7–13]. Сорбционные емкости всех элементов на полученных нами материалах выше на 10–30 %.

Таблица 2

Сравнение сорбционной емкости по отношению к исследуемым катионам известных фосфатов титана и синтезированных в рамках выполнения данной работы

Сорбируемый ион	Литературные данные		Экспериментальные данные	
	TiOP	$\alpha$ -TiP	TiOP	$\alpha$ -TiP
Sr <sup>2+</sup>	122	128	136	154
Cs <sup>+</sup>	64	120	80	140
Co <sup>2+</sup>	52	90	80	112
Pb <sup>2+</sup>	308	–	356	484
Zn <sup>2+</sup>	76	–	132	158
Cd <sup>2+</sup>	98	–	158	186

Данные по сорбции металлов на кристаллическом фосфате титана в литературных данных не представлены, но в нашей работе мы показали, что кристаллический фосфат титана может эффективно сорбировать не только катионы цезия и стронция, но и катионы токсичных металлов.

#### Список источников

- Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation / C. Barrios-Estrada [et al.] // A review, *Sci. Total Environ.* 2018. No. 612. P. 1516–1531.
- Renge V. C., Khedkar S. V., Pandey Sh. V. Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review // *Sci. Rev. Chem. Commun. J.* 2012. No. 2 (4). P. 580–584.
- Евстропова П. Е., Маслова М. В. Синтез фосфата титана из кристаллического прекурсора // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 12, вып. 3. С. 86–93.
- Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // *Chem. Eng. J.* 2010. No. 156. P. 2–10.
- Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste / A. B. Perez-Marin [et al.] // *J. Hazard. Mater.* 2007. No. 139. P. 122–131.
- Adamson A. W., Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6-th ed. New York: Wiley-Interscience, 1997.
- Lamellar inorganic ion-exchangers / R. Llavona [et al.] // *Alkali-metal ion exchange on  $\alpha$ - and titanium phosphate*. *Inorg. Chem.* 1989. No. 28. P. 2863.
- Synthesis of  $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and sorption of Eu (III) / H. B. Ortiz-Oliveros [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2014. No. 236. P. 398.
- Ion exchange/adsorption properties of crystalline compound of anatase and rutile / S. Yinjie [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. No. 222. P. 75–80.
- Engates K. E., Shipley H. J. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion // *Environ Sci. Pollut Res.* 2011. No. 18. P. 386–395.
- Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 1. Ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate / G. Alberti [et al.] // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. No. 29. P. 571–8.
- Clearfield A., Stynes J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. Vol. 26. P. 117–129.
- Parida K. M., Sahu B. B., Das D. P. A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline zirconium (IV), tin (IV), and titanium (IV) phosphates // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. No. 270. P. 436–445.

#### References

- Barrios-Estrada C., Jesús Rostro-Alanis M. de, Muñoz-Gutiérrez B. D., Iqbal H.M.N., Kannan S., Parra Saldívar R. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation // A review, *Sci. Total Environ.* 2018, No. 612, pp. 1516–1531.
- Renge V. C., Khedkar S. V., Pandey Shradha V. Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review. *Sci. Rev. Chem. Commun. J.*, 2012. No. 2 (4), pp. 580–584.

3. Evstropova P. E., Maslova M. V. Sintez fosfata titana iz kristallicheskogo prekursora [Synthesis of titanium phosphate from a crystalline precursor]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, Vol. 12, No. 3, pp. 86–93. (In Russ.).
4. Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 2010, No. 156, pp. 2–10.
5. Perez-Marin A. B., Meseguer Zapata V., Ortuno J. F., Saez Aguilar M. J., Llorens M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazard. Mater.*, 2007, No. 139, pp. 122–131.
6. Adamson A. W., Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Wiley-Interscience, 1997.
7. Llavona R., Suarez M., Garcia J. R., Rodriguez J. Lamellar inorganic ion-exchangers. Alkali-metal ion exchange on  $\alpha$ - and titanium phosphate. *Inorg. Chem.*, 1989, No. 28, pp. 2863.
8. Ortiz-Oliveros H. B., Flores-Espinosa R. M., Ordon ez-Regil E., Fernandez-Valverde S. M. Synthesis of  $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and sorption of Eu (III). *Chem. Eng. J.*, 2014, No. 236, pp. 398.
9. Yinjie S., Liqiang J., Aimin Z., Qixin J., Dakang S. Ion exchange/adsorption properties of crystalline compound of anatase and rutile. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. No. 222, pp. 75–80.
10. Engates K. E., Shipley H. J. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2011, Vol. 18, pp. 386–395.
11. Alberti G., Cardini-Galli P., Costantino U., Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 1. Ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967, No. 29, pp. 571-8.
12. Clearfield A., Stynes J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behavior. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, Vol. 26, pp. 117–129.
13. Parida K. M., Sahu B. B., Das D. P. A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline azirconium (IV), tin (IV), and titanium (IV) phosphates. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, Vol. 270, pp. 436–445.

***Сведения об авторах***

**П. Е. Евстროпова** — инженер-исследователь.

***Information about the authors***

**P. E. Evstropova** — Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 546.742  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.018

## ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ КОЛЬСКОЙ ГМК

**Мария Владимировна Железнова<sup>1</sup>, Людмила Владимировна Дьякова<sup>2</sup>,  
Александр Георгиевич Касиков<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, [mari.jeleznova@mail.ru](mailto:mari.jeleznova@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>[l.diakova@ksc.ru](mailto:l.diakova@ksc.ru)

<sup>3</sup>[cobaltag@yandex.ru](mailto:cobaltag@yandex.ru)

### Аннотация

Изучены возможности получения чистого сульфата никеля из фильтрата кобальтоочистки никелевого электролита АО «Кольская ГМК». Рассмотрены способы очистки никелевых растворов с использованием осадительных и экстракционных способов, обеспечивающих удаление примесей натрия, хлорид-ионов, микропримесей кальция и магния.

### Ключевые слова:

сульфат никеля, экстракция, кальций, магний, ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота

Original article

## PRODUCTION OF NICKEL SULFATE FROM SEMI-FINISHED PRODUCTS OF KOLA MMC

**Maria V. Jeleznova<sup>1</sup>, Lyudmila V. Dyakova<sup>2</sup>, Alexander G. Kasikov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, [mari.jeleznova@mail.ru](mailto:mari.jeleznova@mail.ru)

<sup>2</sup> Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, Apatity, Russia

<sup>2</sup>[l.diakova@ksc.ru](mailto:l.diakova@ksc.ru)

<sup>3</sup>[cobaltag@yandex.ru](mailto:cobaltag@yandex.ru)

### Annotation

The article studies the possibilities of obtaining pure nickel sulfate from the filtrate of the cobalt purification of the nickel electrolyte of JSC "Kola MMC". Methods of purification of nickel solutions using sedimentation and extraction methods that remove impurities of sodium, chloridones, micro-impurities of calcium and magnesium are considered.

### Keywords:

Nickel sulfate, extraction, calcium, magnesium, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

### Введение

В настоящее время в АО «Кольская ГМК» рассматриваются варианты расширения ассортимента продукции, в том числе никелевой. В связи с ростом перспектив использования никеля в производстве прекурсоров электродных материалов (полупродуктов, которые необходимы для изготовления катодного материала как составной части аккумуляторов) растет потребность в увеличении поставок сульфата никеля.

Сульфат никеля — продукт, широко применяемый не только в производстве аккумуляторов, спрос на никелевый купорос продиктован и тем, что этот продукт применяют в гальванотехнике при никелировании металлов, в производстве источников постоянного тока, для изготовления твердых сплавов и катализаторов, в жировой и парфюмерной промышленности [1–4].

В АО «Кольская ГМК» в качестве исходного раствора для получения чистых солей никеля можно использовать никелевый католит или фильтрат кобальтоочистки, который представляет собой сульфатно-хлоридный раствор, очищенный от основных примесей железа, кобальта, меди, но содержащий большое количество натрия и хлорид-ионов, а также микропримеси кальция и магния. Примеси магния, кальция и хлорид-ионов можно удалить из раствора с использованием сорбционных и экстракционных способов [4–9]. Однако после очистки раствора от примесей для прямого получения чистой соли никеля

методом упарки данный раствор непригоден из-за высокого содержания натрия, который селективно выделить из раствора не представляется возможным. Отделить никель от натрия возможно только в том случае, если проводить экстракционную конверсию никеля из исходного сульфатно-хлоридного раствора в сульфатный путем экстракции самого никеля с использованием неодекановой кислоты и реэкстракции из него никеля серной кислотой [10]. Для экстракции никеля неодекановой кислотой необходимо ее использование в солевой натриевой форме, следовательно, требуется высокий расход щелочи.

Цель данной работы — получение чистого сульфата никеля из фильтрата кобальтоочистки никелевого электролита АО «Кольская ГМК» путем очистки его от примесей.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного раствора для получения сульфата никеля использовали предварительно очищенный от меди и железа никелевый электролит Кольской ГМК, его состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного никелевого раствора

Элемент	Ni	Na	Cl	Ca	Mg	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	Al
Содержание, г/л	67,1	24,8	67,2	0,3	0,6	<0,0002	<0,0002	0,0002	0,0002	<0,0002	<0,001

Выделение никеля из исходного электролита проводили путем его осаждения карбонатом натрия квалификации «х.ч» при температуре 60 °С в течение 2 часов. Полученный осадок отфильтровывали и промывали горячей дистиллированной водой при соотношении Т : Ж = 1:5 для удаления хорошо растворимых примесей, таких как натрий и хлорид-ион. Для более глубокой очистки от этих примесей проводилась двухстадийная репульпация в термостойком стакане при интенсивном перемешивании в течение 30 мин и соотношении Т : Ж = 1:8.

Промытый карбонат никеля без предварительной сушки растворяли в серной кислоте (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 г/л). Кислотность раствора сернокислого никеля корректировали введением серной кислоты до требуемого рН, равного 2,5. Контроль рН производился при помощи рН-метра рН-150МИ с электродом и термодатчиком.

Для подбора лучшего способа удаления кальция из сульфата никеля рассмотрены два варианта — экстракция и сорбция. Экстракцию кальция из полученного раствора проводили в делительной воронке при комнатной температуре, в качестве экстрагента использовали 25 % Д2ЭГФК в Ni-форме в разбавителе Escaid. Время контакта фаз составляло 5 мин. Сорбция примесей проводилась в статическом режиме при интенсивном перемешивании в течение 30 мин при температуре 40 °С. В качестве сорбента применяли силикагель, пропитанный Д2ЭГФК, по методике, описанной в [11].

Содержание элементов на каждой стадии операции анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 Cross Flow фирмы Perkin Elmer.

### Результаты и обсуждение

По итогам проведенных экспериментов установлено, что полная очистка от примесей натрия и хлорид-ионов промывкой осадка карбоната никеля на фильтре горячей дистиллированной водой не достигается. Более полная очистка происходит только после двухступенчатой репульпации. В результате более 90 % натрия и хлорид-иона удалось отделить от осадка в фильтрат и промывные воды (табл. 2).

Таблица 2

Распределение Ni и примесей в фильтратах при промывке осадка карбоната никеля

Технологическая операция	Содержание, %		
	Ni	Cl	Na
Фильтрация непрореагировавшего электролита	19,22	60,11	80,00
Промывка осадка NiCO <sub>3</sub>	3,59	13,32	10,20
Репульпация 1	1,35	9,10	0,56
Репульпация 2	0,67	8,62	0,066

Сорбция кальция и магния при различных соотношениях твердой и жидкой фаз (Т : Ж) проводилась на силикагеле с нанесенной Д2ЭГФК. Зависимости содержания металлов в растворе от соотношения Т : Ж представлены на рис. 1, из которого видно, что максимальная степень очистки раствора сульфата никеля от кальция и магния составляет 34 и 8 % соответственно при невысоком соотношении Т : Ж.

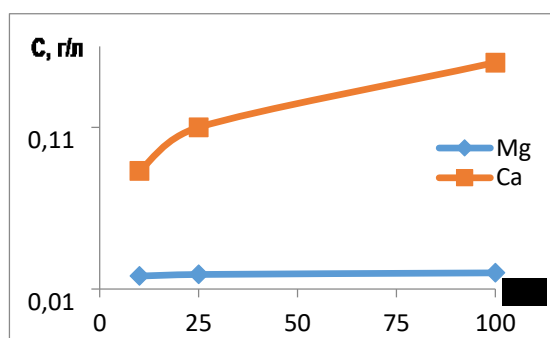


Рис. 1. Сорбция металлов на силикагеле с нанесенной Д2ЭГФК из раствора, состав, г/л: Ca — 0,126 и Mg — 0,020

Экстракцию Д2ЭГФК в Ni-форме проводили при различных соотношениях водной и органической фаз. При взаимодействии никелевой соли экстрагента с ионами кальция протекает обменная реакция между металлами, находящимися в разных фазах, с извлечением кальция в органическую фазу. Результаты экстракции приведены в табл. 3, из которой следует, что одна ступень экстракции недостаточна для полного извлечения кальция. При проведении второй ступени экстракции степень извлечения кальция достигла 95 %. Содержание кальция в выделенном из рафината кристаллическом сульфате никеля составило менее 0,001 %.

Таблица 3

Экстракция металлов из раствора сульфата никеля, состава, г/л:  
Ca — 0,126 и Mg — 0,020. Экстрагент 25 % Д2ЭГФК в Ni-форме

Ступени экстракции / О:В	Содержание Ni, г/л	Содержание Ca, г/л
1 ступень /1:1	51,11	0,048
1 ступень / 1:2	49,96	0,093
2 ступени /1:1	50,13	0,006

Сравнительный анализ растворов сульфата никеля представлен в табл. 4. Из данных видно, что соль никеля, полученная без дополнительных стадий репульпации и доочистки от кальция, имеет завышенные показатели по ряду примесей. Сульфат никеля, полученный из очищенного от примесей раствора, соответствует по содержанию примесей реактивной соли семиводного сульфата никеля квалификации «хч».

Таблица 4

Физико-химические показатели семиводного сульфата никеля

Наименование соли	Содержание, %									
	Ni	Na	Ca	Mg	Co	Fe	Cu	Zn	Mn	Cl
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (хч) по ГОСТ 4465-2016	22,0–22,5	<0,0020	<0,005	<0,0005	<0,0010	<0,0005	<0,001	<0,002	<0,0002	<0,001
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, получен при упарке без предварительной очистки	25,8	1,97	0,13	0,2	<0,0005	<0,0005	0,0018	0,0005	<0,0005	0,1
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, получен по разработанной технологии	21,7	0,0011	0,001	0,0003	<0,0005	<0,0005	0,001	0,0005	<0,0005	0,001

На основании полученных данных рекомендована принципиальная технологическая схема получения сульфата никеля из никелевого электролита Кольской ГМК (рис. 2).

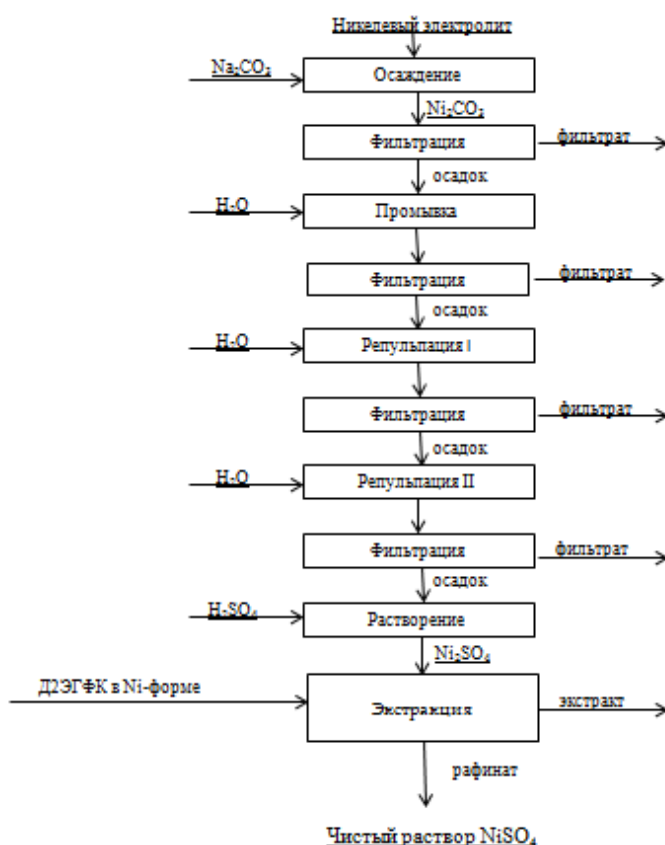


Рис. 2. Принципиальная схема получения сульфата никеля из никелевого электролита

## Выводы

В ходе работы определены способы и условия извлечения примесей натрия, кальция, хлорид-ионов из хлоридно-сульфатного никелевого раствора.

С использованием жидкостной экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, приготовленной в никелевой форме, достигнута глубокая очистка никелевого раствора от кальция.

Получены чистые никелевые растворы, пригодные для кристаллизации сульфата никеля квалификации «хч», что позволяет сделать вывод о возможности использования никелевого электролита Кольской ГМК для получения чистых солей никеля.

## Список источников

1. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель: в 3 т. Т. 3: Сульфидные медно-никелевые руды. Характеристика руд и месторождений. Пирометаллургия и гидрометаллургия сульфидного медно-никелевого сырья, получение электролитного и карбонильного никеля, поведение благородных металлов. Производство и потребление никеля в мире. М.: Наука и технологии, 2003. 608 с.
2. Roorda H. J., Queneau P. E. Recovery of Nickel and Cobalt from Ilmenites by Aqueous Chlorination in Sea Water // Trans. Inst. Min. Metal. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall). 1973. Vol. 82. P. 79–87.
3. Егорова И. В., Войтенко В. Н. Геологоразведочные работы в России в 2005–2006 // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 1. С. 10–20.
5. Santos L. H., Carvalho P. L., Rodrigues G. D. Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS) // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156. P. 259–263.
6. Dutrizac J. E., Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 82. P. 13–31.
7. Гордиенко П. С., Шабалина И. А., Ярусова С. Б. Уравнение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на синтетических алюмосиликатах // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 11. С. 1724–1730.

8. Darvishi D., Haghshenas D. F., Alamdari E. K. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D<sub>2</sub>ЭНПА // *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 77. P. 227–238.
9. Тимофеев К. Л., Краюхин С. А., Мальцев Г. И. Сорбционная очистка никелевых растворов от металлов-примесей // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2016. Т. 16, № 1. С. 157–165.
10. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Хомченко О. А. Экстракционная технология получения чистого сульфата никеля из растворов никелевого производства Кольской ГМК // *Химическая технология*. 2021. Т. 22, № 1. С. 30–35.
11. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Dvornikova A. M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents // *Separation Sci. and Technol.* 2021. Vol. 56. P. 242–251.

## References

1. Reznik I. D., Ermakov G. P., Shneerson Ya. M. *Nikel': v 3 t. T. 3. Sul'fidnye medno-nikelevye rudy. Charakteristika rud i mestorozhdenij. Pirometallurgiya i gidrometallurgiya sul'fidnogo medno-nikelevogo syr'ya, poluchenie elektrolitnogo i karbonil'nogo nikelya, povedenie blagorodnyh metallov. Proizvodstvo i potreblenie nikelya v mire* [Nickel: in 3 t. T. 3. Sulfide copper-nickel ores. Characteristics of ores and deposits. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of copper-nickel sulfide raw materials, production of electrolyte and carbonyl nickel, behavior of precious metals. Production and consumption of nickel in the world]. Moskva, Nauka i tekhnologii, 2003, 608 p.
2. Roorda H. J., Queneau P. E. Recovery of Nickel and Cobalt from Ilmenites by Aqueous Chlorination in Sea Water. *Trans. Inst. Min. Metal. (Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall)*, 1973, Vol. 82, pp. 79–87.
3. Egorova I. V., Vojtenko V. N. *Geologo-razvedochnye raboty v Rossii v 2005–2006* [Geological exploration in Russia in 2005–2006]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics and Management], 2007, No. 1, pp. 10–20. (In Russ.).
5. Santos L. H., Carvalho P. L., Rodrigues G. D. Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS). *Hydrometallurgy*, 2015, Vol. 156, pp. 259–263.
6. Dutrizac J. E., Kuiper A. The solubility of calcium sulphate in simulated nickel sulphate-chloride processing solutions. *Hydrometallurgy*, 2006. Vol. 82, pp. 13–31.
7. Gordienko P. S., Shabalina I. A., Yarusova S. B. Uravnenie kinetiki sorbcii ionov tyazhelyh metallov na sinteticheskikh alyumosilikatah [Equation of the kinetics of sorption of heavy metal ions on synthetic aluminosilicates]. *Zhurnal Fizicheskoy himii* [Journal of Physical Chemistry], 2019, Vol. 93, No. 11, pp. 1724–1730. (In Russ.).
8. Darvishi D., Haghshenas D. F., Alamdari E. K. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D<sub>2</sub>ЭНПА. *Hydrometallurgy*, 2005, Vol. 77, pp. 227–238.
9. Timofeev K. L., Krayuhin S. A., Mal'cev G. I. Sorbcionnaya oчитка nikel'evykh rastvorov ot metallov-primesej [Sorption purification of nickel solutions from metal impurities]. *Vestnik YUUrGU. Seriya "Metallurgiya"* [Bulletin of SUSU. Metallurgy Series], 2016, Vol. 16, No. 1, pp. 157–165. (In Russ.).
10. Kasikov A. G., D'yakova L. V., Homchenko O. A. Ekstrakcionnaya tekhnologiya polucheniya chistogo sul'fata nikelya iz rastvorov nikel'evogo proizvodstva Kol'skoj GМК [Extraction technology for obtaining pure nickel sulfate from solutions of nickel production of the Kola MMC]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2021, Vol. 22, No. 1, pp. 30–35. (In Russ.).
11. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Dvornikova A. M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents. *Separation Sci. and Technol.*, 2021, Vol. 56, pp. 242–251.

## Сведения об авторах

**М. В. Железнова** — студентка;  
**Л. В. Дьякова** — кандидат технических наук;  
**А. Г. Касиков** — кандидат химических наук.

## Information about the authors

**M. V. Jeleznova** — Student;  
**L. V. Dyakova** — PhD (Engineering);  
**A. G. Kasikov** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 29.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 29.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.05  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.019

## ПОЛУЧЕНИЕ СФЕР НА ОСНОВЕ NiO С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОНИТОВ С ГЕЛЕВОЙ И МАКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРАМИ

*Екатерина Артемовна Жиликова<sup>1✉</sup>, Ольга Сергеевна Халипова<sup>2</sup>, Владимир Васильевич Козик<sup>3</sup>*

*<sup>1, 2, 3</sup>Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup>zhilyakova.ekaterina97@yandex.ru*

*<sup>2</sup>chalipova@mail.ru*

*<sup>3</sup>vkozik@mail.ru*

### Аннотация

В статье рассматривается получение материалов на основе оксида никеля в виде гранул сферической формы размером от 300 до 700 нм методом термической деструкции предварительно насыщенных ионами никеля(II) катионитов с гелевой (ТОКЕМ-100) и макропористой (ТОКЕМ-250) структурами. Методом термического анализа установлены температурные режимы отжига образцов Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-250 и Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-100. Полученные материалы исследованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Использование катионита ТОКЕМ-100 позволяет получать образцы со сферической формой гранул на основе оксида никеля(II) тригональной сингонии, характеризующихся спекшейся морфологией поверхности. Применение катионита ТОКЕМ-250 приводит к образованию сфер на основе NiO кубической модификации с неоднородной морфологией поверхности.

### Ключевые слова:

сферы, оксид никеля, катиониты, свойства катионитов

Original article

## PREPARATION OF SPHERES BASED ON NiO USING CATION WITH GEL AND MACROPOROUS STRUCTURE

*Ekaterina A. Zhilyakova<sup>1✉</sup>, Olga S. Khalipova<sup>2</sup>, Vladimir V. Kozik<sup>3</sup>*

*Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup>zhilyakova.ekaterina97@yandex.ru*

*<sup>2</sup>chalipova@mail.ru*

*<sup>3</sup>vkozik@mail.ru*

### Abstract

The article discusses the production of materials based on nickel oxide in the form of spherical granules ranging in size from 300 to 700 nm, by the method of thermal destruction of cation exchangers with gel (ТОКЕМ-100) and macroporous (ТОКЕМ-250) structures saturated with nickel (II) ions. Thermal analysis was used to establish the temperature regimes of annealing of Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-250 and Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-100 samples. The prepared materials were investigated by XRD and SEM. The use of ТОКЕМ-100 cation exchanger makes it possible to obtain samples with spherical granules based on trigonal nickel (II) oxide, characterized by a sintered surface morphology. The use of ТОКЕМ-250 cation exchanger leads to the formation of spheres based on NiO cubic modification with an inhomogeneous surface morphology.

### Keywords:

spheres, nickel oxide, cation exchangers, properties of cation exchangers

Одной из основных проблем в мире является загрязнение атмосферы различными токсичными органическими соединениями, оксидами азота и углерода, значительная доля выброса которых приходится на промышленные предприятия и автотранспорт. Снижение загрязнения окружающей среды возможно при использовании гетерогенных катализаторов для глубокого или парциального окисления углеводородов [1]. Альтернативой катализаторам на основе дорогостоящих благородных металлов, таких как Pt, Pd, Ru и Au, могут выступать катализаторы на основе оксидов переходных металлов, в том числе на основе NiO [2–4].

В настоящее время уделяется значительное внимание разработке новых способов получения катализаторов заданной формой без применения носителя для каталитически активного вещества. Особый интерес представляют материалы сферической формы, что связано с их низкой плотностью, пористой структурой и большой площадью удельной поверхности [5, 6]. Среди методов получения

оксидных материалов в виде гранул сферической формы наибольший интерес представляет метод термического разложения ионообменных матриц, предварительно насыщенных ионами металлов, благодаря простоте, легкости масштабирования (в промышленности), доступности и невысокой стоимости исходных компонентов [5–10]. В рассматриваемых работах предложено использовать иониты различного состава и структуры. Несмотря на многочисленные исследования, актуальной задачей остается выбор ионитов и разработка методов, позволяющих получать прочные сферы.

Целью настоящей работы являлось определение условий получения материалов на основе NiO сферической формы методом термического разложения катионитов гелевой и макропористой структуры, предварительно насыщенных ионами Ni<sup>2+</sup>, а также установление влияния типа катионита на их состав и морфологию поверхности.

Получение сфер NiO осуществляли путем термической обработки катионитов, предварительно насыщенных ионами никеля(II). В качестве органических матриц в работе были использованы катиониты ТОКЕМ-100 и ТОКЕМ-250 в Na-форме со сферической формой гранул. На первом этапе катиониты в Na-форме помещали в насыщенный водный раствор нитрата никеля (II) на 1 сут при перемешивании при комнатной температуре. После ионного обмена катиониты фильтровали, промывали водой и сушили также при комнатной температуре. На втором этапе полученные образцы Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-250 и Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-100 подвергали стадийной термической обработке — отжигу:

- для образца Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-250 — в течение 30 мин при температурах 100, 200 и 300 °С и в течение 60 мин — при 400 и 600 °С;
- для образца Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-100 — в течение 30 мин при температурах 150 и 200 °С и в течение 60 мин — при 350, 400, 500, 600 и 700 °С.

Скорость нагрева муфельной печи составляла 14 °С/мин. Полученные образцы были обозначены NiO (Т-250) и NiO (Т-100). Температурные режимы отжига были выбраны на основании результатов термического анализа катионитов, насыщенных ионами Ni<sup>2+</sup>, проведенного на приборе STA 449 F1 Jupiter. Съемку осуществляли в атмосфере воздуха в температурном интервале 30–900 °С. Рентгенофазовый анализ полученных образцов исследовали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK $\alpha$ -излучения в интервале 30–90° (2 $\theta$ ) с шагом 0,02° и скоростью съемки 5 /мин. Морфологию поверхности изучали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000.

Свойства используемых в работе катионитов (влагосодержание и полную статическую обменную емкость (ПОЕ)) определяли по методикам, представленным в работах [7, 11]. Рабочий диапазон pH катионитов определяли потенциометрическим титрованием по методике [7]. Измерение pH равновесных растворов проводили на иономере I-160 MI (электрод стеклянный комбинированный ЭСК-1062). Кривую титрования строили в координатах pH — количество титранта NaOH (мл). Сорбционную емкость катионитов по иону Ni<sup>2+</sup> определяли в статических условиях. Навески воздушно-сухих катионитов ТОКЕМ-100 и ТОКЕМ-250 в Na-форме массой 0,100 г помещали в конические колбы на 100 мл и заливали 25 мл раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с точно установленной концентрацией, близкой к 0,02М. Иониты оставляли в растворе до достижения равновесия. Концентрацию ионов металла в исходных и равновесных растворах определяли комплексонометрическим титрованием ЭДТА (0,025М) с индикатором пирокатехиновым фиолетовым. Сорбционную емкость по Me<sup>2+</sup> (ммоль-экв/г) рассчитывали по формуле, приведенной в работах [7, 12].

Катионит ТОКЕМ-100 представляет собой сульфокатионит со стирол-дивинилбензольной матрицей и гелевой структурой со средним диаметром зерна 0,4–1,2 мм. ТОКЕМ-250 — карбоксильный катионит с акрил-дивинилбензольной матрицей и макропористой структурой, со средним размером гранул 0,3–1,6 мм. Рабочий диапазон pH максимальной обменной емкости каждого катионита установлен по кривым потенциометрического титрования H-формы катионитов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, на кривых потенциометрического титрования сульфокатионита ТОКЕМ-100 (кривая 1) и карбоксильного катионита ТОКЕМ-250 (кривая 2) наблюдается один скачок, что указывает на монофункциональность данных ионитов [12]. Рабочий диапазон pH ТОКЕМ-100 составляет от 2 до 11. Нахождение скачка титрования при pH  $\approx$  4,7 указывает на сильнокислотный характер активных групп катионита ТОКЕМ-100. Рабочий диапазон pH катионита ТОКЕМ-250 находится в диапазоне от 5 до 10. Точка эквивалентности на кривой потенциометрического титрования данного ионита соответствует значению pH  $\approx$  8, что указывает на слабокислотный характер его активных групп. Было установлено, что значение pH насыщенных водных растворов нитрата никеля (II) при комнатной температуре находится в рабочем диапазоне pH катионитов и составляет 4,5. Свойства исследуемых катионитов представлены в таблице.

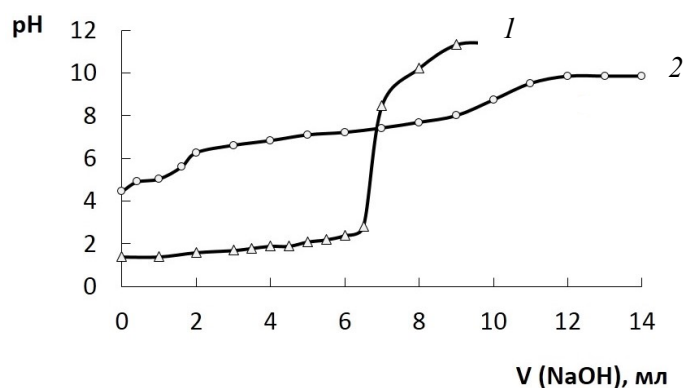


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования катионитов ТОКЕМ-100 (1), ТОКЕМ-250 (2)

Некоторые свойства катионитов ТОКЕМ-100 и ТОКЕМ-250

Катионит	СЕ $\pm 0,06$ , ммоль-экв/г	ПОЕ $\pm 0,20$ , ммоль-экв/г	Влагосодержание $\pm 0,3$ , %
ТОКЕМ-100	3,38	4,67	52,2
ТОКЕМ-250	7,87	8,09	54,0

Как видно из табл. 1, карбоксильный катионит ТОКЕМ-250 характеризуется более высоким значением полной обменной емкости по сравнению с сульфокатионитом ТОКЕМ-100, что связано с его макропористой структурой, обеспечивающей большую проницаемость полимерной матрицы. Значение сорбционной емкости катионита ТОКЕМ-250 по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  также выше значений сорбционной емкости гелевых катионитов в связи с тем, что функциональные группы сорбента макропористой структуры более доступны для участия в сорбционном процессе. Максимально проявляемое значение сорбционной емкости для катионита ТОКЕМ-100 по иону  $\text{Ni}^{2+}$  составляет  $\sim 82\%$  от значения ПОЕ, а для катионита ТОКЕМ-250 —  $\sim 96\%$ . Это указывает на то, что не все активные группы данных ионитов участвуют в сорбционном процессе. Препятствие проникновению ионов  $\text{Ni}^{2+}$  может быть вызвано уменьшением размеров ячеек между цепями полимера и увеличением жесткости полимерного каркаса от поверхности к центру катионита. Результаты термического анализа образцов  $\text{Ni}^{2+}$ -ТОКЕМ-100 и  $\text{Ni}^{2+}$ -ТОКЕМ-250 представлены на рис. 2 и 3.

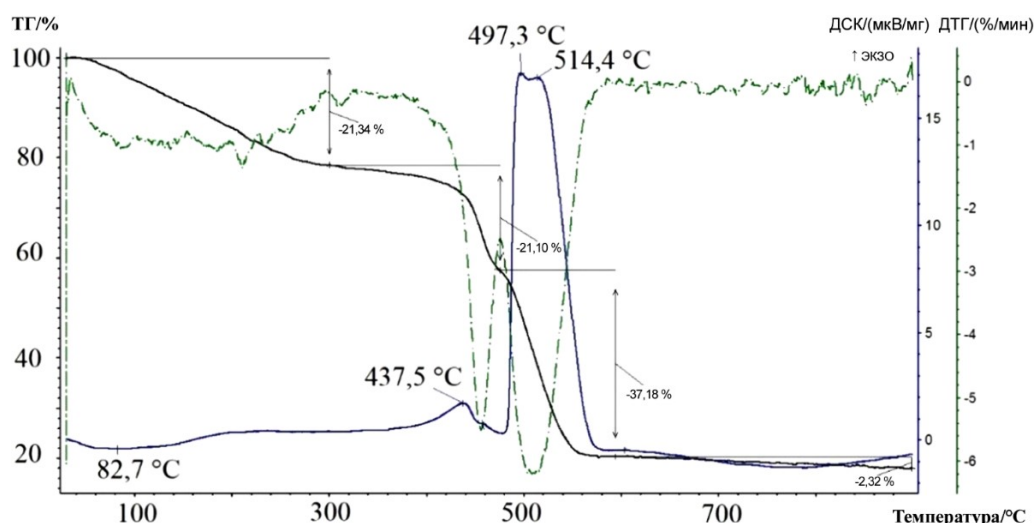


Рис. 2. Термограмма разложения катионита ТОКЕМ-100, насыщенного ионами  $\text{Ni}^{2+}$

Как видно из рис. 2, на ТГ кривой образца  $\text{Ni}^{2+}$ -ТОКЕМ-100 наблюдается три области изменения массы, которые сопровождаются одним эндотермическим и тремя экзотермическими эффектами. Полная термическая деструкция образца завершается при температуре 700 °С формированием, согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 4, кривая 1), оксида никеля (II). На рентгенограмме образца



NiO (T-100) (рис. 4, кривая 1) фиксируются рефлексы при углах отражения  $2\theta$ , равных  $43,46^\circ$ ,  $50,67^\circ$  и  $74,51^\circ$ , которые сопоставимы с эталонным образцом базы PDF-2 [карта № 00-044-1159] и свидетельствуют об образовании фазы  $\alpha$ -NiO тригональной сингонии структуры бунзенита с размером области когерентного рассеивания (ОКР), определенной по уравнению Шеррера, равной 28 нм. На ТГ-кривой образца Ni<sup>2+</sup>-ТОКЕМ-250 (рис. 3) также наблюдаются три области изменения массы, которые сопровождаются одним эндотермическим и двумя экзотермическими эффектами.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 4, кривая 2), термическая деструкция катионита ТОКЕМ-250 при  $600^\circ\text{C}$  завершается образованием кристаллической модификации  $\beta$ -NiO кубической сингонии и размером ОКР 23 нм. На рентгенограммах данных образцов NiO (T-250) (рис. 4, кривая 2) зафиксированы рефлексы при  $2\theta$ , равных  $43,48^\circ$ ,  $50,67^\circ$  и  $74,49^\circ$ , которые сопоставимы с эталонным образцом базы PDF-2 [карта № 01-071-1179] и соответствуют кристаллической модификации NiO со структурой типа NaCl.

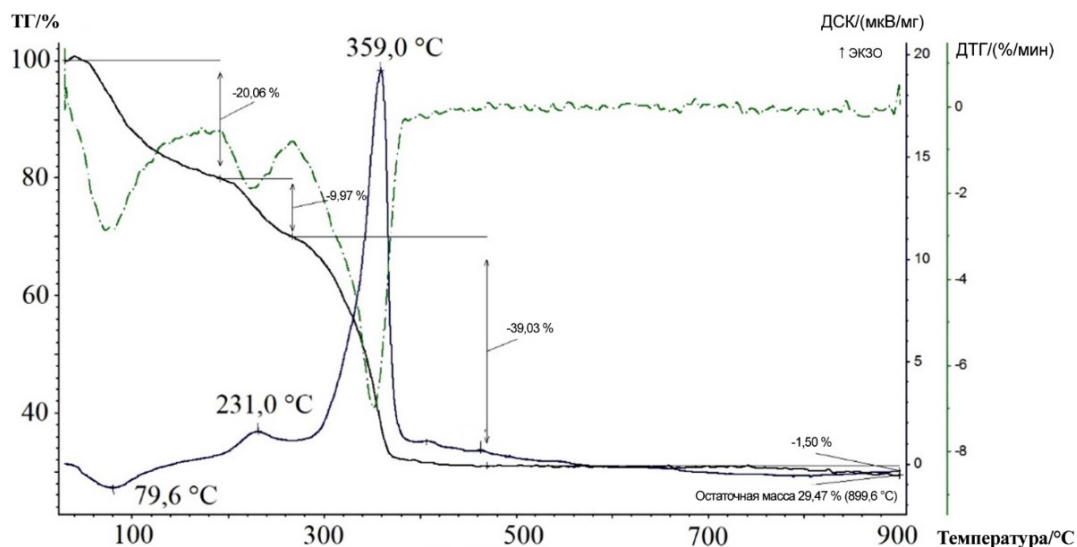


Рис. 3. Термограмма разложения катионита ТОКЕМ-250, насыщенного ионами Ni<sup>2+</sup>

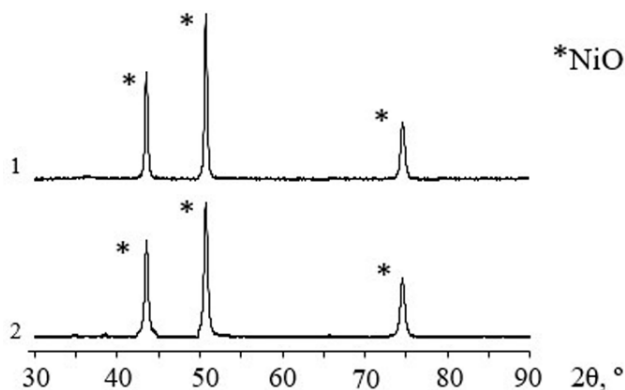
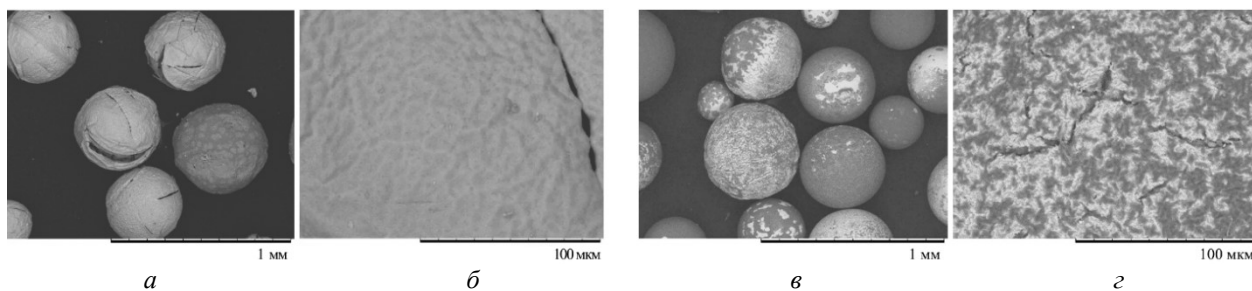


Рис. 4. Рентгенограммы полученных образцов: 1 — NiO (T-100); 2 — NiO (T-250)

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (рис. 5), полученные образцы NiO (T-100) и NiO (T-250) имеют сферическую форму гранул, повторяющую форму катионитов. Как видно из рис. 5, *a* и *б*, сферы NiO (T-100), полученные с использованием катионита ТОКЕМ-100, представляют собой гранулы сферической формы размером от 300 до 500 мкм, образованные спекшимися агломератами, что может быть связано с высокой температурой синтеза. Использование сфер в качестве органической матрицы катионита ТОКЕМ-250 приводит к формированию более крупных NiO (ТОКЕМ-250) с диаметром гранул 400–700 мкм, что связано с изначально более крупным размером гранул исходного катионита. Морфология поверхности образцов NiO (ТОКЕМ-250) не однородна, наблюдаются небольшие трещины (рис. 5, *в*, *г*).



**Рис. 5.** Микрофотографии полученных образцов: *а, б* — NiO (Т-100); *в, г* — NiO (Т-250)

Как видно из рис. 5, *а* и *б*, сферы NiO (Т-100), полученные с использованием катионита ТОКЕМ-100, представляют собой гранулы сферической формы размером от 300 до 500 мкм, образованные спекшимися агломератами, что может быть связано с высокой температурой синтеза. Использование сфер в качестве органической матрицы катионита ТОКЕМ-250 приводит к формированию более крупных NiO (ТОКЕМ-250) с диаметром гранул 400–700 мкм, что связано с изначально более крупным размером гранул исходного катионита. Морфология поверхности образцов NiO (ТОКЕМ-250) не однородна, наблюдаются небольшие трещины (рис. 5, *в, г*).

Таким образом, методом термического разложения катионитов ТОКЕМ-100 и ТОКЕМ-250, предварительно насыщенных ионами никеля (II), получены сферические гранулы на основе оксида никеля (II). Установлено, что тип катионита оказывает влияние на температуру формирования оксида и морфологию поверхности полученных сфер. Использование катионита ТОКЕМ-100 при стадийной термической обработке позволяет получать образцы со сферической формой гранул диаметром 300–500 мкм на основе оксида никеля (II) тригональной сингонии, характеризующихся спекшейся морфологией поверхности. Применение катионита ТОКЕМ-250 приводит к образованию сфер на основе NiO кубической модификации при температуре 600 °С, характеризующихся диаметром 400–700 мкм и неоднородной морфологией поверхности.

#### Список источников

1. Брыкин А. В., Артемов А. В., Колегов К. А. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 7–15.
2. Choudhary V. R., Jha R., Jana P. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO<sub>3</sub>) as highly active environmentally-friendly catalyst // Catalysis Communications. 2008. P. 205–207.
3. Титова Ю. А., Федорова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Оксиды металлов и кремния — эффективные катализаторы процессов препаративной органической химии // Успехи химии. 2015. С. 1296–1298.
2. Deraz N. M. Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO<sub>2</sub> system // Ceramics International. 2012. P. 747–753.
3. Wang M. L., Wang C. H., Wang W. Porous macrobeads composed of metal oxide nanocrystallites and with percolated porosity // J. Mater. Chem. 2007. P. 2133–2138.
4. Wang M. L., Wang, C. H. Wang W. Preparation of porous ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> macrobeads from ion-exchange resin templates // J. Mater. Sci. 2011. P. 1220–1227.
5. Preparation and Properties of Mo O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites with Spherical Shape of Agglomerates / S. A. Kuznetsova [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. 2019. P. 171–180.
6. Preparation of hollow layered MoO<sub>3</sub> microspheres through a resin template approach / W. Z. Li [et al.] // J. Solid State Chem. 2005. P. 390–394.
7. Sol-gel synthesis of spherical biomaterials of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO composition and study of their properties / V. Kozik [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. P. 012028-1–012028-6.
8. Темплатный синтез и исследование структурных характеристик материалов на основе оксидов вольфрама с развитой макропористой структурой / Е. К. Папынов [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2012. С. 83–92.
9. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. А. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.

10. Жаркова В. В. Динамическое концентрирование ионов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) на сильносшитых карбоксильных катионитах и создание тест-систем для анализа питьевых вод: дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2016. С. 11–69.

## References

1. Brykin A. V., Artemov A. V., Kolegov K. A. Analiz rynka redkozemel'nyh elementov (RZE) i RZE-katalizatorov [Analysis of the Rare Earth elements (REE) market and REE-catalysts]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2013, No. 4, pp. 7–15. (In Russ.).
2. Choudhary V. R., Jha R., Jana P. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO<sub>3</sub>) as highly active environmentally-friendly catalyst. *Catalysis Communications*, 2008, pp. 205–207.
3. Titova Yu. A., Fedorova O. V., Rusinov G. L., Charushin V. N. Oksidy metallov i kremniya — effektivnye katalizatory processov preparativnoj organicheskoj himii. [Metal and silicon oxides are effective catalysts for the processes of preparative organic chemistry]. *Uspekhi himii* [Achievements of chemistry], 2015, pp. 1296–1298. (In Russ.).
11. Deraz N. M. Effect of NiO content on structural, surface and catalytic characteristics of nano-crystalline NiO/CeO<sub>2</sub> system. *Ceramics International*, 2012, pp. 747–753.
12. Wang M. L., Wang C. H., Wang W. Porous macrobeads composed of metal oxide nanocrystallites and with percolated porosity. *J. Mater. Chem.*, 2007, pp. 2133–2138.
13. Wang M. L., Wang, C. H. Wang W. Preparation of porous ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> macrobeads from ion-exchange resin templates. *J. Mater. Sci.*, 2011, pp. 1220–1227.
14. Kuznetsova S. A., Brichkov A. S., Lisitsa K. V., Shamsutdinova A. N., Kozik V. V. Preparation and Properties of Mo O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites with Spherical Shape of Agglomerates. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2019, pp. 171–180.
15. Li W. Z., Qin C. G., Xiao W. M., Sheng J. Preparation of hollow layered MoO<sub>3</sub> microspheres through a resin template approach. *J. Solid State Chem*, 2005, pp. 390–394.
16. Kozik V., Borilo L., Lyutova E., Izosimova E., Brichkov A. Sol-gel synthesis of spherical biomaterials of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO composition and study of their properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, pp. 012028-1–012028-6.
17. Papynov E. K., Majorov V. Yu., Palamarchuk M. S., Shichalin O. O., Nepomnyashchij A. V., Avramenko V. A. Templatnyj sintez i issledovanie strukturnyh harakteristik materialov na osnove oksidov vol'frama s razvitoj makroporistoju strukturoju [Template synthesis and study of structural characteristics of materials based on tungsten oxides with a developed macroporous structure]. *Vestnik DVO RAN* [Bulletin of the FEB RAS], 2012, pp. 83–92. (In Russ.).
18. Polyanskij N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. A. *Metody issledovaniya ionitov* [Methods of ionite research]. Moskva, Himiya, 1976, 208 p.
19. Zharkova V. V. *Dinamicheskoe koncentrirovaniye ionov Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) na sil'nosshityh karboksl'nyh kationitah i sozdaniye test-sistem dlya analiza pit'evykh vod. Diss. kand. him. nauk.* [Dynamic concentration of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ions on highly crosslinked carboxyl cationites and creation of test systems for the analysis of drinking water. PhD (Chemistry) diss.]. Tomsk, 2016, pp. 11–69.

## Сведения об авторах

**Е. А. Жилыкова** — магистрант 2-го года обучения;  
**О. С. Халипова** — кандидат технических наук;  
**В. В. Козик** — доктор технических наук, профессор.

## Information about the authors

**E. A. Zhilyakova** — second-year Master's Student;  
**O. S. Khalipova** — PhD (Engineering) Sciences;  
**V. V. Kozik** — Dr. Sc. (Engineering), professor.

Статья поступила в редакцию 23.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 23.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.773.3  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.020

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОПОРИСТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

**Павел Станиславович Загоскин<sup>1</sup>, Сергей Александрович Широких<sup>2</sup>,  
Анатолий Александрович Фенин<sup>3</sup>, Марина Юрьевна Королёва<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>sulphurs@yandex.ru*

*<sup>2</sup>serega-teo@mail.ru*

*<sup>3</sup>fenin@muctr.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

### Аннотация

Исследовано влияние параметров полимеризации и температуры сушки на структуру пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного на основе обратных высококонцентрированных эмульсий. Структуру данного материала составляли два типа пор: пустоты со средним размером  $3,5 \pm 0,3$  мкм и вторичные отверстия в стенках пор со средним размером  $0,7 \pm 0,2$  мкм. Определено, что как при вещественно инициируемой, так и при радиационной полимеризации образуются пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с одинаковой структурой.

### Ключевые слова:

пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, высококонцентрированная обратная эмульсия, радиационная полимеризация

### Финансирование

Данная работа осуществлялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований контракт № 20-03-00397/20. При выполнении части исследования было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Original article

## STUDY OF THE INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF THE PREPARATION PROCESS ON THE STRUCTURE OF A HIGHLY POROUS COPOLYMER OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE

**Pavel S. Zagoskin<sup>1</sup>, Sergey A. Shirokikh<sup>2</sup>, Anatoly A. Fenin<sup>3</sup>, Marina Yu. Koroleva<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>sulphurs@yandex.ru*

*<sup>2</sup>serega-teo@mail.ru*

*<sup>3</sup>fenin@muctr.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

### Abstract

The effect of polymerization parameters and drying temperature on the structure of a porous styrene-divinylbenzene copolymer obtained on the basis of highly concentrated emulsions was investigated. The structure of this material consisted of two types of pores: voids with an average size of  $3.5 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$  and holes in the pore walls with an average size of  $0.7 \pm 0.2$   $\mu\text{m}$ . It was determined that both in materially initiated and radiation polymerization, porous copolymers of styrene and divinylbenzene with the same structure are formed.

### Keywords:

porous polymer, highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene, highly concentrated reverse emulsion, radiation polymerization

### Funding

This work was supported financially by the Russian Foundation for Basic Research, Contract No. 20-03-00397/20. The equipment of the D. I. Mendeleev Russian Chemistry and Technical University was used for part of this work.

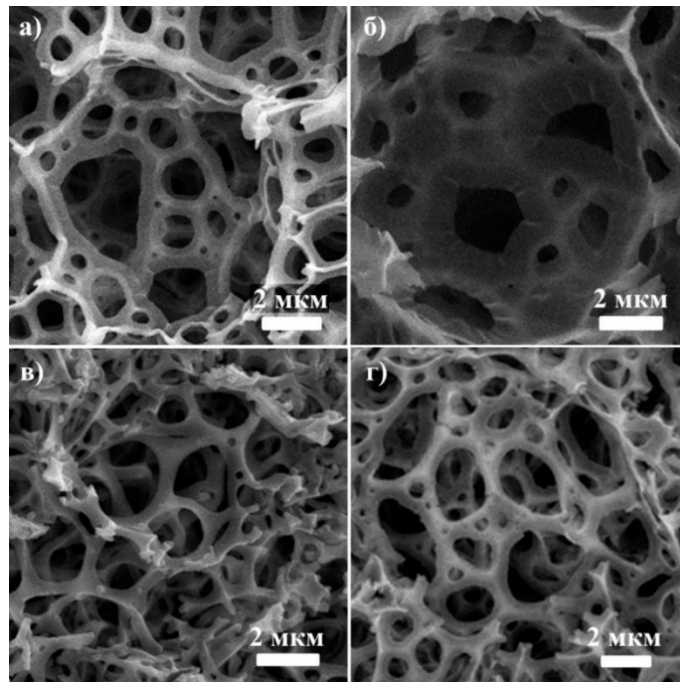
В современном мире существует множество разработок, связанных с использованием нефти и нефтепродуктов. За последние сорок лет произошло двадцать крупных аварий с разливом нефтепродуктов на поверхности воды, причинами которых являлись аварии на нефтяных баржах, танкерах, трубопроводах и морских буровых установках. Ликвидация их последствий заняла от нескольких месяцев до десяти лет, что, несомненно, повлияло на экологическую обстановку

в местах аварий. Среди множества способов ликвидации аварийных разливов можно выделить использование сорбентов, поскольку они позволяют удалять тонкие нефтяные пленки, остающиеся на поверхности воды после первичной очистки водоемов. В качестве сорбентов могут применяться высокопористые полимерные материалы, одним из методов получения которых является полимеризация дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [1–3]. Данный метод позволяет получать высокопористые материалы с взаимосвязанной структурой открытых пор, это подразумевает наличие в полимере пор-пустот и вторичных отверстий, за счет которых сорбируемая жидкость может проникать в объем материала [4]. Необходимо определить основные факторы, влияющие на образование вторичных отверстий, так как отверстия могут возникать в стенках полимерной матрицы как на стадии полимеризации из-за избытка ПАВ на участках поверхности пор, так и во время сушки образца.

Чтобы определить, на какой стадии происходит образование вторичных отверстий, были исследованы полимерные материалы, полученные полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий при помощи вещественно инициированной радикальной полимеризации и при воздействии рентгеновского облучения. Высококонцентрированные обратные эмульсии получали методом диспергирования верхнеприводной мешалкой IKA EUROSTAR power control-visc P1 со скоростью 1200 об/мин. Доля дисперсной фазы эмульсии составляла 95 об. %. Состав дисперсионной среды включал в себя смесь сомономеров стирола и дивинилбензола в объемном соотношении 9:1. Обратные эмульсии стабилизировались путем добавления 10 об. % Span 80.

В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался водорастворимый пероксодисульфат аммония в количестве 3 мас. % от массы сомономеров. Образец полимеризовался при температуре 65 °С в течение 4 часов. Для проведения радиационной полимеризации образец высококонцентрированной эмульсии помещали в стеклянный сосуд и облучали с помощью рентгеновской трубки БХВ 6-Мо (анодный ток 50 мА, напряжение 40 кВ) с мощностью поглощенной дозы 3 Гр/с в течение 6 часов. Полученные полимеры вынимали из сосуда, разделяли на две части, одну высушивали при температуре 65 °С в течение 36 часов, а вторую — при 25 °С в течение 3 сут.

На рисунке показаны микрофотографии образцов, полученных при радикальной и радиационной полимеризации и при разных температурах сушки.



Микрографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных при радикальной (а, б) и радиационной полимеризации (в, г). Температура сушки 65 °С (а, в) и 25 °С (б, г)

При вещественно-иницированной радикальной полимеризации и сушке при температуре 65 °С полимерный материал имел вторичные отверстия с ровными краями (рис., а). В случае проведения сушки при температуре 25 °С образовывались вторичные отверстия с гофрированными краями (рис., б). Так как при температуре 25 °С сушка протекала медленнее, чем при 65 °С, прослойки

дисперсионной среды растягивались по мере испарения воды. После прорыва полимерной пленки гофрированная поверхность по краям отверстий сохранялась.

При радиационной полимеризации получаемые образцы имели схожую структуру с одинаковым размером вторичных отверстий как при температуре 65 °С (рис., в), так и при 25 °С (рис., з). Вероятно, при облучении происходило частичное разрушение образцов, так как полимеры обладали более хрупкой структурой по сравнению с образцами, полученными методом радикальной полимеризации. Так как вторичные отверстия образовывались в процессе полимеризации, то во время сушки образца их размер практически не изменялся. Также не влияло на их формирование и частичное разрушение структуры полимерной матрицы.

Изменение параметров процесса полимеризации и сушки не повлияло на размеры пор-пустот и вторичных отверстий в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола. Диаметр пор-пустот был равен  $3,5 \pm 0,3$  мкм, размер вторичных отверстий составлял  $0,7 \pm 0,2$  мкм. Решающим фактором в образовании вторичных отверстий, по-видимому, является избыточная концентрация ПАВ в дисперсионной среде обратной эмульсии, поэтому необходимо более подробно изучить влияние ПАВ на образование вторичных отверстий.

### Список источников

1. Изучение влияния концентрации пероксида бензоила на размер пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / В. А. Щербakov [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 13 (194). С. 26–28.
2. Изучение гидрофобности нанокompозита на основе высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / В. А. Щербakov [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 13 (194). С. 45–47.
3. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе / С. А. Широких [и др.] // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82 (6). С. 771–780.
4. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption / M. Y. Koroleva [et al.] // Polymer Testing, 2019, Vol. 77. P. 105931.

### References

1. Shcherbakov V. A., Hasanova L. H., Shirokih S. A., Rakitin A. I., Anisimova E. D., Korchagina M. G., Korolyova M. Yu. Izuchenie vliyaniya koncentracii peroksida benzoila na razmer por vysokoporistogo sopolimera stirola i divinilbenzola [The study of the effect of the concentration of benzoyl peroxide on the pore size of a highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene]. *Uspekhi v himii i himicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2017, Vol. 31, No. 13 (194), pp. 26–28. (In Russ.).
2. Shcherbakov V. A., Hasanova L. H., Rakitin A. I., Shirokih S. A., Korchagina M. G., Anisimova E. D., Korolyova M. Yu. Izuchenie gidrofobnosti nanokompозita na osnove vysokoporistogo sopolimera stirola i divinilbenzola [Study of the hydrophobicity of a nanocomposite based on a highly porous copolymer of styrene and divinylbenzene]. *Uspekhi v himii i himicheskoi tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2017, Vol. 31, No. 13 (194), pp. 45–47. (In Russ.).
3. Shirokih S. A., Kulieva L. E., Koroleva M. Yu., Yurtov E. V. Vliyanie ustojchivosti vysokokontcentrirovannyh emul'sij so stirolom i divinilbenzolom na strukturu vysokoporistogo sopolimera na ih osnove [The effect of stability of highly concentrated emulsions with styrene and divinylbenzene on the structure of a highly porous copolymer based on them]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloidal Journal], 2020, Vol. 82 (6), pp. 771–780. (In Russ.).
4. Koroleva M. Y., Shirokikh S. A., Zagoskin P. S., Yurtov E. V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // *Polymer Testing*, 2019, Vol. 77, pp. 105931.

### Сведения об авторах

**П. С. Загоскин** — студент 4-го года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**С. А. Широких** — ассистент, аспирант 2-го года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**А. А. Фенин** — старший преподаватель кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;  
**М. Ю. Королёва** — доктор химических наук, профессор.

***Information about the authors***

**P. S. Zagoskin** — fourth-year Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**S. A. Shirokikh** — assistant, second-year Graduate Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**A. A. Fenin** — Senior Lecturer at the Department of High Energy Chemistry and Radioecology;

**M. Yu. Koroleva** — Dr. Sci. (Chemistry), Professor.

Статья поступила в редакцию 25.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 25.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.45  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.021

## СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОБАЛЬТОВОЙ И НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

**Кирилл Владимирович Захаров<sup>1✉</sup>, Дмитрий Евгеньевич Андреев<sup>2</sup>, Владимир Исаакович Юхвид<sup>3</sup>, Наталья Юрьевна Хоменко<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия

<sup>1</sup>zakharov@ism.ac.ru

<sup>2</sup>ade@ism.ac.ru

<sup>3</sup>yukh@ism.ac.ru

<sup>4</sup>natashayrievna@gmail.com

### Аннотация

Рассматриваются закономерности синтеза новых композиционных материалов с помощью процессов горения и их особенности физико-химических превращений для применения в современных технологиях и технике. В ранних исследованиях авторами была показана возможность синтеза композиционных материалов методом центробежной СВС-металлургии, в которых были изучены горение термитных смесей и протекающие химические превращения. Также были исследованы составы, структуры и механические свойства синтезированных материалов.

### Ключевые слова:

СВС-металлургия, кобальтовые сплавы, никелевые сплавы, автоволновой синтез, композиционные материалы, термитные смеси

### Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00088).

Original article

## SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS ON COBALT AND NICKEL BASES VIA CENTRIFUGAL SHS-METALLURGY

**Kirill V. Zakharov<sup>1✉</sup>, Dmitry Ev. Andreev<sup>2</sup>, Vladimir Is. Yukhvid<sup>3</sup>, Natalia Yr. Khomenko<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN), Chernogolovka, Russia

<sup>1</sup>zakharov@ism.ac.ru

<sup>2</sup>ade@ism.ac.ru

<sup>3</sup>yukh@ism.ac.ru

<sup>4</sup>natashayrievna@gmail.com

### Abstract

This paper discusses the synthesis regularities of new composite materials via combustion processes and their features of physicochemical transformations for task of a modern technology. In early studies, the authors showed the possibility of synthesizing composite materials via centrifugal SHS metallurgy, in which the combustion of thermite mixtures and the chemical transformations were studied. The compositions, structures and mechanical properties of the synthesized materials were also investigated.

### Keywords:

SHS-metallurgy, Co-based alloys, Ni-based alloys, autowave synthesis, composite materials, thermite mixtures

### Funding

The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 19-03-00088).

Ресурс деталей горячего тракта газотурбинного двигателя, деталей сельскохозяйственных машин, применяемых в абразивных условиях, а также покрытий в химической и нефтегазохимической промышленности, работающих в агрессивных средах, во многом определяется химическим составом материала, его структурой и свойствами. Одним из способов получения новых композиционных материалов с необходимыми характеристиками является СВС-металлургия [1]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, который заключается в комбинации процессов химического горения



и структурообразования, позволяет при низком уровне энергозатрат за короткое (2–10 с) время получить жаропрочные сплавы, готовые к работе при температурах до 2000 °С и обладающие прочностью до 250 МПа. Классические методы получения таких материалов имеют свои недостатки, которые заключаются в использовании сложного технологического оборудования, что делает метод центробежной СВС-металлургии конкурентноспособным по отношению к алюмотремии и печной металлургии. Синтез проводится иницированием горения высококалорийных смесей термитного типа в жаропрочных графитовых и кварцевых формах. Процесс горения протекает между оксидами целевых элементов будущего сплава и металлом-восстановителем (Al, Ca и др.). В смесь могут быть добавлены неметаллы (C, Si, B), которые тоже могут участвовать в химических реакциях. В результате химического превращения и высоких температур горения все компоненты переходят в расплавленное состояние с последующим фазоразделением, которое протекает за счет разности удельных весов и гравитационных сил. В результате формируется двухфазный продукт, состоящий из металлической фазы, находящейся на дне формы, и оксидного продукта ( $Al_2O_3$  с примесями металлов) сверху. Однако фазоразделение не всегда проходит полномерно, в таком случае продуктом является керамика. Для лучшего отделения сплава от оксида используют центробежное оборудование, позволяющее применять перегрузки значением от 1 до 1100g.

Перспективным для аэрокосмической отрасли является получение материалов на основе таких элементов, как Ni и Co, создающих интерметаллические соединения с Al (Co-Al, Ni-Al). Для улучшения прочностных свойств такие сплавы легируются как тугоплавкими металлами (Cr, Mo, Ti), так и неметаллами (C, B). Эти материалы можно использовать для лопаток ГТД, их покрытий, обшивок летательных аппаратов, реактивных сопел и т. д. В данной работе группой авторов рассмотрены физико-химические особенности получения методом центробежной СВС-металлургии сплавов Ni-Cr-Al-Mo-Ti-C и Co-Nb-Cr-W-Mo-C-Al, а также исследованы их свойства.

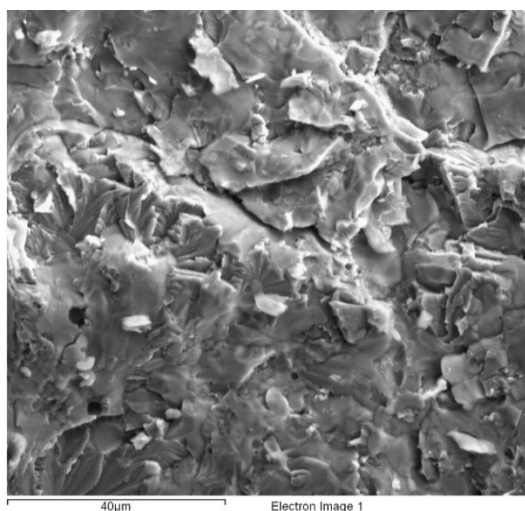
Современные NiAl-материалы не обладают достаточными эксплуатационными характеристиками. Один из подходов к улучшению характеристик хрупкого интерметаллида — легирование тугоплавкими элементами. Композиции таких материалов чаще всего представляют собой основной матричный материал, по которому равномерно распределены дисперсные частицы других. Сплав состава Ni-Cr-Al-Mo-Ti-C имеет перспективу для создания защитных покрытий на деталях оборудования, работающего в условиях интенсивного износа и агрессивных сред [2]. Базовой смесью для синтеза сплава являлась смесь порошковых оксидов никеля и хрома ( $NiO$  и  $Cr_2O_3$ ) с алюминием в качестве восстановителя (смесь «X»). В качестве легирующих компонентов выступали  $MoO_3$ ,  $TiO_2$ , C, Al (смесь «Y») в различных соотношениях, сгенерированных в ходе расчетов ожидаемых композиций целевого продукта (многокомпонентного сплава), с расчетной адиабатической температурой горения выше температуры плавления  $Al_2O_3$ . Ранее в экспериментальных исследованиях было показано, что изменение соотношения высоко- и низкоэкзотермической составляющих оказывает влияние на процессы горения, формирование химического состава полученного сплава и его микроструктуры. Синтез проводился при нормальных условиях, а также в компланарной и ортогональной ориентации вектора действия перегрузки. После проведения синтеза полученные образцы были подвергнуты рентгенофазовым исследованиям, структурному и химическому анализу. Фазовая композиция таких материалов характеризовалась многофазностью и состояла из интерметаллических соединений на основе NiTi, MoCr и титанохромового карбида.

На основе вышеизложенных результатов и относительно невысокой температуры горения было принято решение исследовать три случая с поочередным замещением в составе шихты пероксидной составляющей на основе магния, кальция и бария ( $MgO_2$ ,  $CaO_2$ ,  $BaO_2$ ) со своим алюминием для обеспечения восстановительного процесса. Величину легирующей смеси «Y» в данной серии экспериментов фиксировали, выбирая наиболее подходящую точку из «пристрелочной» серии экспериментов. Предполагалось, что добавление в шихту высокоэкзотермических термитных составов (пероксидов) значительно повысит температуру горения смесей [3] и существенно повлияет на полученную фазовую композицию и структуру сплава. Согласно термодинамическим расчетам по программе Thermo, максимальная адиабатическая температура горения смесей при начальных условиях составляла ~2470 °С, а с пероксидами — около 3000 °С. Образцы с пероксидными добавками синтезировались при нормальных условиях в условиях компланарного воздействия вектора перегрузки относительно фронта горения. Один из наиболее перспективных экспериментов с пероксидной добавкой —  $MgO_2$  был продублирован в «бомбе постоянного давления» в атмосфере аргона (рис. 1) с целью выявления потенциала неравновесных условий и конкуренции воздействия перегрузки и повышенного давления на структуру, фазовую композицию получаемых продуктов СВС [4].

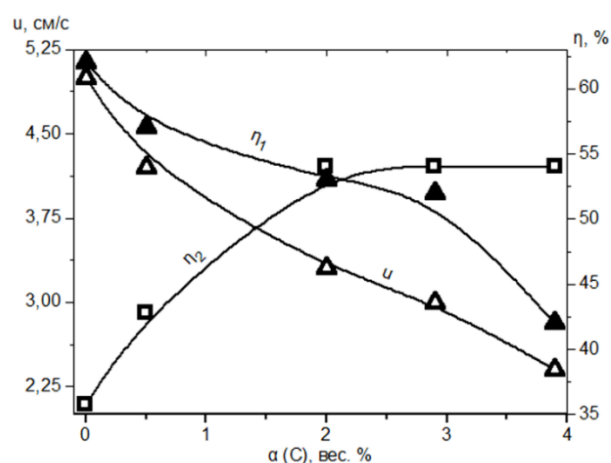
Третья серия экспериментов предполагала замену имеющегося в составе восстановителя Al марки ПА-4 на АСД-1 с целью изучения влияния дисперсности реагента. Смеси с пероксидными добавками  $MgO_2$  и  $CaO_2$  сжигали в центрифуге с наложением минимальных (50g) и максимальных (1100g) значений перегрузки. С помощью такого подхода было оценено влияние величины перегрузки, определен оптимальный интервал ее влияния на процессы горения, фазоразделения, а также на их выход.

Сплавы как Ni-основе, так и на Co-основе могут использоваться в агрессивных средах. Эти элементы вместе со многими другими образуют широкие области твердых растворов. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния содержания углерода на горение и химическое превращение в волне горения. Композиционный материал имел основу из Co, Cr и Nb, а также добавки Mo, W и C. Шихтовые заготовки состояли из  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ , Al и C, смеси массой 150 г помещались в алундовые формы, после чего проводился синтез. Исследование имело шесть реперных точек, где содержание C варьировалось от 0 до 3,9 вес. %, при этом содержание остальных компонентов изменялось пропорционально. Процесс синтеза проходил с наложением перегрузки 200g. Термодинамический расчет показал монотонное снижение температуры горения с 2610 до 2180 °С.

В ходе проведения синтезов была определена линейная средняя скорость горения ( $u$ ), полнота выхода целевых элементов в слиток ( $\eta_1$ ) и относительная потеря массы при горении ( $\eta_2$ ). Полученные слитки и шлаковые фазы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), также был проведен рентгенофазовый анализ, а процентное содержание легких элементов (C, Al) определялось методами аналитической химии. Результаты экспериментов показали (рис. 2) снижение скорости горения и полноты выхода слитка при росте содержания углерода в смеси ( $\alpha(C)$ ).



**Рис. 1.** Микроструктура образца Ni-Cr-Al-Mo-Ti-C-Mg (сгоревшего с пероксидной добавкой магния в бомбе постоянного давления)



**Рис. 2.** Закономерности горения. Изменение скорости горения ( $u$ ), полноты выхода целевых элементов в слиток ( $\eta_1$ ) и относительной потери массы при горении ( $\eta_2$ ) от содержания углерода в смеси ( $\alpha(C)$ )

Химический и рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал присутствие остаточного алюминия в металлической фазе, что можно объяснить тем, что углерод тоже участвует в процессах восстановления. Шлаковый продукт, в свою очередь, помимо оксида алюминия, содержал оксиды хрома и ниобия, из чего можно сделать вывод о неполном восстановлении данных оксидов при горении.

#### Список источников

1. Юхвид В. И. СВС-металлургия: фундаментальные и прикладные исследования // *Advanced materials and technologies*. 2016. No. 4. P. 23–34.
2. Горшков В. А., Качин А. Р., Юхвид В. И. СВС-металлургия литого композиционного материала  $Cr_3C_2$ -NiAl и защитные покрытия на его основе // *Перспективные материалы*. 2014. № 10. С. 60–67.
3. Закономерности горения гибридных смесей  $CaO_2/Al/Ti/Cr/B$  / Д. Е. Андреев [и др.] // *Физика горения и взрыва*. 2011. Т. 47, № 6. С. 62–67.
4. Афанасьев Н. И., Лепаква О. К. Синтез композиционных материалов на основе МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$ , содержащей бориды // *Новые материалы и технологии в космической технике*. 2018. Т. 2, № 4.

## References

1. Yuhvid V. I. SVS-metallurgiya: fundamental'nye i prikladnye issledovaniya [SHS-metallurgy: fundamental and applied research]. *Advanced materials and technologies* [Advanced materials and technologies], 2016, No. 4, pp. 23–34. (In Russ.).
2. Gorshkov V. A., Kachin A. R., Yuhvid V. I. SVS-metallurgiya litogo kompozitsionnogo materiala  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$  i zashchitnye pokrytiya na ego osnove [SHS-metallurgy of cast composite material  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiAl}$  and protective coatings based on it]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2014, No. 10, pp. 60–67. (In Russ.).
3. Andreev D. E., Sanin V. N., Yuhvid V. I., Kovalev D. Yu. Zakonomernosti gorenija gibridnyh smesey  $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Cr}/\text{B}$  [Gorenje regularities of hybrid mixtures of  $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Cr}/\text{B}$  combustion]. *Fizika gorenija i vzryva* [Physics of gorenje and explosion], 2011, Vol. 47, No. 6, pp. 62–67. (In Russ.).
4. Afanas'ev N. I., Lepakova O. K. Sintez kompozitsionnyh materialov na osnove MAX-fazy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , sodержashchej boridy [Synthesis of composite materials based on the MAX-phase  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  containing borides]. *Novye materialy i tekhnologii v kosmicheskoy tekhnike* [New materials and technologies in space technology], 2018, Vol. 2, No. 4. (In Russ.).

## Сведения об авторах

**К. В. Захаров** — аспирант;  
**Д. Е. Андреев** — кандидат технических наук;  
**В. И. Юхвид** — доктор технических наук;  
**Н. Ю. Хоменко** — научный сотрудник.

## Information about the authors

**K. V. Zakharov** — Graduate Student;  
**D. E. Andreev** — Dr. Sc. (Engineering);  
**V. Is. Yuhvid** — Dr. Sc. (Engineering);  
**N. Y. Khomenko** — Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 22.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 669.283  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.022

## КОМБИНИРОВАННЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ОСНОВЕ ОБЖИГА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

**Виталий Александрович Имидеев<sup>1</sup>, Алексей Олегович Бербенеv<sup>2✉</sup>,  
Павел Владимирович Александров<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

<sup>1</sup>[vimideev@gmail.com](mailto:vimideev@gmail.com)

<sup>2</sup>[elsilvano86@gmail.com](mailto:elsilvano86@gmail.com)

<sup>3</sup>[alexandrovpv@mail.ru](mailto:alexandrovpv@mail.ru)

### Аннотация

В статье рассматривается перспективный на сегодняшний день комбинированный способ переработки молибденитового концентрата на основе обжига с карбонатом натрия и последующим водным выщелачиванием огарка. Данный способ характеризуется практически полным связыванием выделяемых сернистых соединений в водорастворимый сульфат натрия, переводом молибденита в водорастворимый молибдат натрия, а в случае присутствия рения в концентрате — в водорастворимый перренат натрия.

### Ключевые слова:

молибден, молибденитовый концентрат, комбинированный метод, низкотемпературный обжиг, водное выщелачивание, карбонат натрия, перренат натрия

Original article

## COMBINED METHOD FOR PROCESSING MOLYBDENITE CONCENTRATES BASED ON FIRING WITH SODIUM CARBONATE

**Vitaly A. Imideev<sup>1</sup>, Aleksey O. Berbenev<sup>2✉</sup>, Pavel V. Aleksandrov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>[vimideev@gmail.com](mailto:vimideev@gmail.com)

<sup>2</sup>[elsilvano86@gmail.com](mailto:elsilvano86@gmail.com)

<sup>3</sup>[alexandrovpv@mail.ru](mailto:alexandrovpv@mail.ru)

### Abstract

The article describes a perspective combined method of treatment molybdenite concentrate based on roasting with sodium carbonate and following water leaching process. This method is characterized by almost completely binding of the sulfur compounds into water-soluble sodium sulfate, conversion of molybdenite into water-soluble sodium molybdate, and if concentrate contains rhenium - transform into water-soluble sodium perrhenate.

### Keywords:

molybdenum, molybdenite concentrate, combined processing method, low-temperature roasting, water-leaching, sodium carbonate, sodium perrhenate

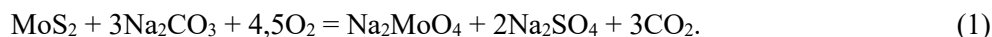
В последние годы переработка молибденитовых концентратов проводится по технологии окислительного обжига при температурах, близких к 600 °С, с получением огарка, который, исходя из особенностей концентрата, направляют на получение ферромolibдена или перерабатывают гидрометаллургическими методами [1]. Основным недостатком в производстве ферромolibдена является значительный выброс сернистых газов вместе с большим количеством пыли, в особенности при обжиге в печах кипящего слоя, а в гидрометаллургических методах — выделение шламов и производственных стоков в окружающую среду.

Данное влияние вредных производственных факторов на окружающую среду вынуждает производство модернизироваться или адаптироваться к более экологически безопасным методам переработки молибденового сырья. В связи с этим учеными проводится множество лабораторных испытаний для реализации технологически эффективных способов [2–6].

Перспективной альтернативой традиционной технологии на сегодняшний день может послужить комбинированный способ переработки молибденитового концентрата [7]. Основными переделами данного способа является обжиг концентрата с предварительной подшихтовкой карбоната натрия и последующая гидрометаллургическая переработка огарка. Данный метод имеет ряд преимуществ,

которые заключаются в практически полном связывании сернистых соединений в ходе обжига в водорастворимый сульфат натрия, а молибден — в водорастворимый молибдат натрия. Этот механизм позволяет сократить потребность выщелачивающих реагентов, а также упрощает передел выщелачивания полученных продуктов обжига.

Обжиг молибденитового концентрата с карбонатом натрия характеризуется следующей реакцией:



Процесс ведут при температуре обжига 550 °С. Исходя из реакции 1 молибденит переходит в водорастворимую форму молибдата натрия и сульфата натрия. Выщелачивание огарка осуществляют водой, образующийся фильтрат направляют на получение молибденсодержащих продуктов, пригодных для производства ферромolibдена.

Вероятная реакция при присутствии рения в концентрате выглядит следующим образом:



Сульфид рения во время обжига образует в водорастворимую форму перрената натрия и сульфата натрия. Образованные соединения остаются в огарке. Во время водного выщелачивания огарка перренат так же, как и молибдат, переходит в фильтрат. В данном случае фильтрат перерабатывают экстракционным или сорбционным разделением рения и молибдена [8].

Способ реализован с использованием молибденитового концентрата следующего состава, определенным методом ICP, мас. %: Mo — 52,6; Fe — 2,3; Cu — 1,4.

Минеральная основа концентрата — молибденит и халькопирит, пустая порода представлена кварцем. Основные компоненты шихты смешивали в массовом соотношении 1:1, обжигали при температуре 550 °С, продувая воздухом в течение 90 мин. Водное выщелачивание огарка проводили в течение 90 мин при температуре 85–90 °С.

Дальнейшие исследования будут посвящены изучению механизма реакций, сопровождающих процесс обжига, а также оптимизации режимов технологической схемы.

#### Список источников

1. Зеликман А. Н. Молибден. М.: Metallurgy, 1970. 440 с.
2. Medvedev A. S., Aleksandrov P. V. Investigations on Processing Low-Grade Molybdenum Concentrate by the Nitric-Acid Method // Russian J. of Non-Ferrous Metals. 2009. Vol. 50, No. 4. P. 353–356.
3. Aleksandrov P., Medvedev A., Imideev V. Chemistry and Mechanism of Interaction Between Molybdenite Concentrate and Sodium Chloride When Heated in the Presence of Oxygen // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. Vol. 48. P. 878–888.
4. Aleksandrov P., Medvedev A., Imideev V. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride // Intern. J. Mineral Processing. 2017. Vol. 161. P. 13–20. DOI:10.1016/j.minpro.2017.02.007.
5. Oxidation roasting of molybdenite concentrate / L. Wang [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2015. Vol. 25. P. 4167–4174.
6. Roasting oxidation behaviors of ReS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> in powdery rhenium-bearing, low-grade molybdenum concentrate / Xiao-hui Fan [et al.] // School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University. 2018. Vol. 29. P. 840–848.
7. Переработка медьсодержащих молибденитовых концентратов обжигом с натриевыми солями с получением технического триоксида молибдена / П. В. Александров [и др.] // Metallurg. 2020. Т. 237, № 9. С. 77–82.
8. Enterzari-Zarandi A., Azizi D., Nikolaychuk P. V. Selective Recovery of Molybdenum over Rhenium from Molybdenite Flue Dust Leaching Solution Using PC88A Extractant // MDPI Metals. 2020. Vol. 10. P. 19. DOI:10.3390/MET10111423.

#### References

1. Zelikman A. N. *Molibden* [Molybdenum]. Moskva, Metallurgiya, 1970, 440 p.
2. Medvedev A. S., Aleksandrov P. V. Investigations on Processing Low-Grade Molybdenum Concentrate by the Nitric-Acid Method. Russian J. of Non-Ferrous Metals, 2009, Vol. 50, No. 4, pp. 353–356.
3. Aleksandrov P., Medvedev A., Imideev V. Chemistry and Mechanism of Interaction between Molybdenite Concentrate and Sodium Chloride When Heated in the Presence of Oxygen. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, Vol. 48, pp. 878–888.

4. Aleksandrov P., Medvedev A., Imideev V. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride / P. Aleksandrov. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, Vol. 161, pp. 13–20. DOI:10.1016/j.minpro.2017.02.007.
5. Wang L., Zhang G., Dang J., Chou K. Oxidation roasting of molybdenite concentrate. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, Vol. 25, pp. 4167–4174.
6. Xiao-hui Fan, Qiong Deng, Min Gan, Xu-ling Chen Roasting oxidation behaviors of ReS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> in powdery rhenium-bearing, low-grade molybdenum concentrate. *School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University*, 2018, Vol. 29, pp. 840–848.
7. Aleksandrov P. V., Medvedev A. S., Imideev V. A., Berbenev A. O. Pererabotka med'soderzhashchih molibdenitovykh koncentratov obzhigom s natrievymi solyami s polucheniem tekhnicheskogo trioksida molibdena [Processing of copper-containing molybdenum concentrates by firing with sodium salts to obtain technical molybdenum trioxide]. *Metallurg [Metallurgist]*, 2020, Vol. 237, No. 9, pp. 77–82. (In Russ.).
8. Enterzari-Zarandi A., Azizi D., Nikolaychuk P. V. Selective Recovery of Molybdenum over Rhenium from Molybdenite Flue Dust Leaching Solution Using PC88A Extractant. *MDPI Metals*, 2020, Vol. 10, pp. 19. DOI:10.3390/MET10111423.

#### ***Сведения об авторах***

**В. А. Имидеев** — кандидат технических наук;

**А. О. Бербенеv** — аспирант;

**П. В. Александров** — кандидат технических наук.

#### ***Information about the authors***

**V. A. Imideev** — PhD (Engineering);

**A. O. Berbenev** — Graduate Student;

**P. V. Aleksandrov** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 19.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 19.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 548.736.442, 620.179.152.1  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.023

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

*Александра Владимировна Кадетова*<sup>1✉</sup>, *Михаил Николаевич Палатников*<sup>2</sup>,  
*Ольга Владимировна Сидорова*<sup>3</sup>, *Воробьев Данил Алексеевич*<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*ttyc9@mail.ru*

<sup>2</sup>*palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>3,4</sup>*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

<sup>3</sup>*solvak@yandex.ru*

<sup>4</sup>*hsabuse@yandex.ru*

### Аннотация

Рентгенографическими методами исследовались структурные искажения, возникающие в решетке кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных самарием с концентрацией 1,0, 1,9, 2,5 мол. %. Было установлено, что во всех исследованных образцах атомы самария и часть атомов ниобия занимают вакантные позиции лития в кристаллической решетке, а также часть атомов ниобия располагается в пустом октаэдре. Октаэдры  $\text{SmLiO}_6$  искажаются сильнее, чем таковые  $\text{NbLiO}_6$  при вхождении атомов ниобия в вакантные позиции лития. Наименьшие изменения длины связей в октаэдрах основного мотива и в области дефекта, а также вдоль полярной оси в решетке ниобата лития наблюдаются в образце с концентрацией самария 2,5 мол. %.

### Ключевые слова:

ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики

### Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90038.

Original article

## X-RAY STUDIES OF FERROELECTRIC LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH RARE EARTH ELEMENTS

*Alexandra V. Kadetova*<sup>1✉</sup>, *Mikhail N. Palatnikov*<sup>2</sup>, *Olga V. Sidorova*<sup>3</sup>, *Danil A. Vorobyov*<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*ttyc9@mail.ru*

<sup>2</sup>*palat\_mn@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>3,4</sup>*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

<sup>3</sup>*solvak@yandex.ru*

<sup>4</sup>*hsabuse@yandex.ru*

### Abstract:

The lattice structural distortions of  $\text{LiNbO}_3$  crystals doped with samarium with a concentration of 1.0, 1.9, 2.5 mol. % were studied by X-ray diffraction methods. It was found that the samarium atoms and some of the niobium atoms occupied the vacant positions of lithium in the crystal lattice, and some of the niobium atoms were located in the empty octahedron. The octahedra of  $\text{SmLiO}_6$  was distorted more strongly than octahedra of  $\text{NbLiO}_6$  when niobium atoms entered the vacant positions of lithium. The smallest changes in the bond lengths in the octahedra of the main motif and in the defect region as well as along the polar axis in the lithium niobate lattice were observed in the sample with a samarium concentration of 2.5 mol. %.

### Keywords:

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

### Funding

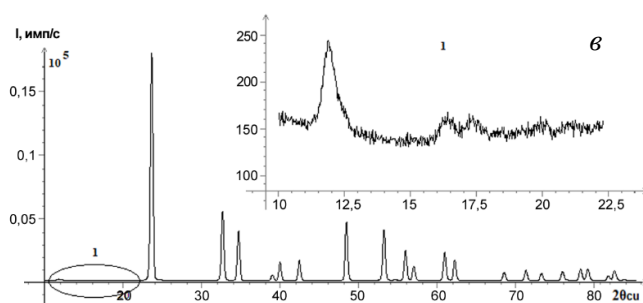
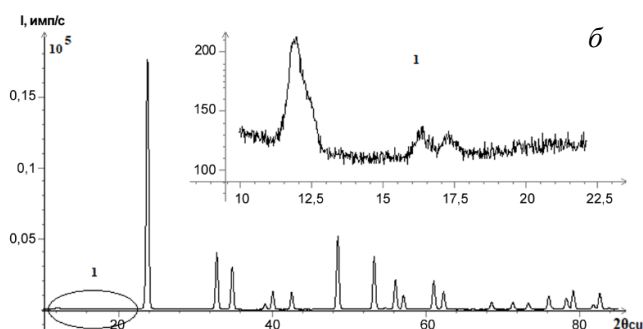
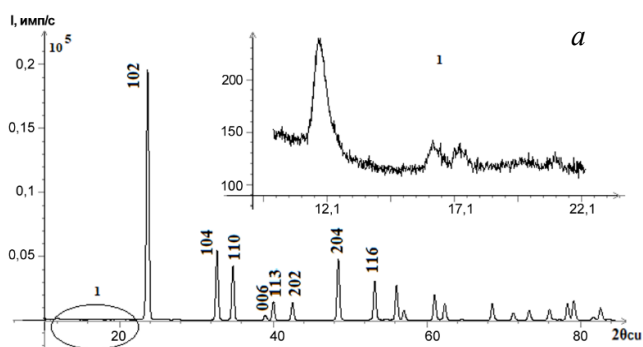
The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project № 20-33-90038).

Кристаллы ниобата лития — нелинейно-оптические материалы, имеющие большой потенциал в использовании в различных областях науки и техники. Кислородно-октаэдрические кристаллы ниобата лития применяются в оптических волноводах, амплитудных и фазовых модуляторах, поляризационных фильтрах и т. д. [1, 2].

Легирование нефторофрактивными элементами позволяет повысить устойчивость кристаллов к оптическим повреждениям и открывает возможности применения материалов для новых приложений. Кислородно-октаэдрический каркас построен таким образом, что допускает легирование кристаллов различными элементами, начиная от  $H^+$  с валентностью +1 и заканчивая редкоземельными катионами с валентностью +3, а также двойное и тройное легирование.

Легирование кристаллов ниобата лития редкоземельными элементами улучшает его эмиссионные свойства, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на ионах редкоземельных элементов и самоудвоения частоты. Свойства неразрывно связаны с расположением примеси в решетке кристалла и степени упорядочения структуры вдоль полярной оси [3].

Цель данной работы — анализ структурных искажений, возникающих в решетке кристаллов ниобата лития при легировании их редкоземельным элементом самарием с различной концентрацией методами рентгенографии, а также анализ концентрационных зависимостей и характерных особенностей искажений структуры.



Рентгенограммы исследуемых образцов  $LiNbO_3:Sm$  с различной концентрацией примеси в кристалле, мол. %: *a* — 1; *б* — 1,9; *в* — 2,5. Отдельно вынесены области углов рассеяния от 11 до 22° с дополнительными отражениями

В работе исследовались кристаллы ниобата лития, легированные самарием ( $LiNbO_3:Sm$ ), концентрация легирующей примеси в них составляла 1,0, 1,9 и 2,5 мол. % соответственно. Кристаллы выращивались методом Чохральского, легирующая примесь добавлялась в форме оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Образцы для исследований предоставлены Лабораторией материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Подробно методика приготовления шихты и выращивания кристаллов разного состава описана в работах [4, 5].

Прецизионные дифракционные картины регистрировались в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от 5 до 145° на дифрактометре ДРОН-6 в  $CuK\alpha$ -излучении, монохроматор из пиролитического графита был установлен в первичных лучах.

Регистрация областей брэгговских отражений рентгенограмм для расчетов методом полнопрофильного анализа производилась с мелким шагом по углам рассеяния — 0,02°. В процессе регистрации рентгенограммы осуществляется контроль за стабильностью регистрирующей схемы. Кроме того, рентгенограмма снимается неоднократно, достигается точность в определении интенсивности в каждой точке дифракционной линии не меньше 5 %.

Рентгенограммы исследуемых образцов  $LiNbO_3:Sm$  представлены на рисунке. Заметим, что на графиках исследуемых кристаллов в области углов рассеяния от 11 до 22° и с 25,3 до 31° наблюдаются дополнительные отражения, подобные тем, которые фиксировались на рентгенограммах исследованных ранее кристаллов, легированных цинком, тербием и эрбием.

Данные отражения являются результатом формирования в кристалле упорядоченной сверхструктурной гексагональной подрешетки дефектов с удвоенным периодом  $a$  элементарной ячейки по отношению к основной ячейке [6].



Рентгенограммы исследуемых образцов подобны и соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии R3c — гексагональная упаковка. На рисунке (а) приведены индексы первых брегговских отражений.

Значения периодов элементарной ячейки, уточненные методом полнопрофильного анализа рентгенограмм исследуемых кристаллов, следующие:

$a = 5,155 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,845 \text{ \AA}$  (1 мол. % Sm в кристалле);

$a = 5,1587 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,833 \text{ \AA}$  (1,9 мол. % Sm в кристалле);

$a = 5,161 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,832 \text{ \AA}$  (2,5 мол. % Sm в кристалле).

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

Анализ полученных данных показывает, что с повышением концентрации самария в кристалле увеличивается значение периода  $a$  и уменьшается значение периода  $c$ . При концентрации самария, равной 2,5 мол. %, период  $a$  выше примерно на  $0,02 \text{ \AA}$ , чем таковое значение в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Уменьшение периода  $c$  указывает на то, что изменяются расстояния между атомами вдоль полярной оси кристалла, а это может привести к изменению оптических свойств в этом направлении.

При концентрации самария, равной 2,5 мол. %, период  $c$  ниже примерно  $0,01 \text{ \AA}$ , чем таковое значение в кристалле  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . В целом с увеличением концентрации самария в кристалле значение периода  $a$  изменяется линейно, значение периода  $c$  сначала резко уменьшается, а в образцах с концентрацией 1,9 и 2,5 мол. % совпадает в пределах погрешности.

В ранее исследуемых кристаллах, легированных редкоземельными элементами эрбием и тербием, в широком концентрационном диапазоне при схожих концентрациях наблюдалась такая же зависимость периодов, в образце  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (2,48 мол. %) периоды равны [6]:

$$a = 5,163(1) \text{ \AA}, c = 13,838(7) \text{ \AA}.$$

В кристаллах ниобата лития, легированных цинком, в диапазоне концентраций примеси в кристалле 3,43–5,84 мол. % значения периода  $a$  меньше (изменяются в пределах  $5,149\text{--}5,151 \text{ \AA}$ ), чем в исследуемых в данной работе кристаллах, а периода  $c$  больше ( $13,859\text{--}13,864 \text{ \AA}$ ). В кристаллах, легированных магнием, можно наблюдать схожие значения периодов, как и в кристаллах, легированных цинком [7, 8]. В целом же при легировании редкоземельными элементами значение периода  $a$  выше, а периода  $c$  ниже, чем соответствующие показатели в кристаллах, легированных магнием или цинком.

Далее методом Ритвельда по известным из литературы моделям расположения собственных и примесных дефектов уточнялись структурные характеристики исследуемых кристаллов: координаты атомов, коэффициенты заполнения позиций, тепловые параметры.

Анализируя полученные данные (табл. 1), можем констатировать, что во всех исследуемых образцах расположение примесных и собственных дефектов описывается одной и той же моделью: атомы самария и часть атомов ниобия занимают вакантные позиции

лития в кристаллической решетке, часть атомов ниобия также располагаются в пустом октаэдре.

Следует отметить, что в образце 2 ( $C_{\text{в}} = 1,9$  мол. %) коэффициент заселенности атома ниобия в основной позиции (позиция 6  $a$ ) меньше, чем в остальных образцах, но при этом количество дефектов

Таблица 1

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

	$G$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
<i>Образец 1</i> ( $C_{\text{в}} = 1$ мол. %) $R_{\text{wp}}(\%) = 12,13$ , $R_p(\%) = 9,50$ $a = 5,155(0)$ $c = 13,845(5)$				
Nb	0,953	0	0	0
O	1,00	0,0739	0,321(3)	0,0649
Li	0,94	0	0	0,2783
Nb <sub>Li</sub>	0,012	0	0	0,2809
Nb <sub>окт</sub>	0,020	0	0	0,11
Sm <sub>Li</sub>	0,014	0	0	0,2651
<i>Образец 2</i> ( $C_{\text{в}} = 1,9$ мол. %) $R_{\text{wp}}(\%) = 9,93$ , $R_p(\%) = 7,02$ $a = 5,158(7)$ $c = 13,833(8)$				
Nb	0,93	0	0	0
O	1,00	0,0724	0,3319	0,0625
Li	0,927	0	0	0,2821
Nb <sub>Li</sub>	0,015	0	0	0,265
Nb <sub>окт</sub>	0,037	0	0	0,1429
Sm <sub>Li</sub>	0,02	0	0	0,2655
<i>Образец 3</i> ( $C_{\text{в}} = 2,5$ мол. %) $R_{\text{wp}}(\%) = 6,13$ , $R_p(\%) = 4,53$ $a = 5,160(9)$ $c = 13,832(5)$				
Nb	0,965	0	0	0
O	1,00	0,0630(9)	0,3387(8)	0,0645(0)
Li	0,96	0	0	0,282(3)
Nb <sub>Li</sub>	0,014	0	0	0,2801(7)
Nb <sub>окт</sub>	0,016	0	0	0,116(4)
Sm <sub>Li</sub>	0,026	0	0	0,2792(4)

по ниобию (атомы ниобия в вакантных позициях лития и в пустом октаэдре) больше, чем в остальных образцах. Коэффициент заселенности атома ниобия в позиции лития практически не изменяется при увеличении концентрации самария в кристалле и равен примерно 0,014, а в пустом октаэдре значение коэффициента заселенности сначала резко увеличивается на 0,017, а затем уменьшается на 0,011. Во всех образцах большая часть атомов ниобия находится в пустом октаэдре.

Вхождение атомов ниобия в вакантный октаэдр приводит к изменению порядка следования катионов и вакансий вдоль полярной оси и, как следствие, к дополнительному увеличению дефектности структуры. 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.

В образце 3 вакансий по литию и ниобию практически не остается, в остальных образцах присутствуют вакантные позиции по ниобию и литию, наибольшее количество их в образце 2.

В кристаллах ниобата лития, легированных эрбием и тербием ( $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (0,8 и 2,48 мол. %),  $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$  (1 и 2,7 мол. %), исследованных ранее [6], атомы примеси занимают вакантные позиции лития и часть атомов ниобия находится в пустом октаэдре, кроме образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  (2,48 мол. %), в нем не наблюдается дефектов по ниобию, вместо атомов ниобия пустые октаэдры занимает часть атомов эрбия. Также следует отметить, что в легированных эрбием и тербием кристаллах ниобата лития не наблюдается антиструктурного дефекта — атомы ниобия в вакантных позициях лития, вакантные позиции лития занимают только атомы редкоземельного элемента.

Таким образом, кристаллы, легированные самарием, содержат больше дефектов по ниобию, чем кристаллы, легированные эрбием и тербием.

Из уточненных 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. 2).

Таблица 2

Рассчитанные межатомные расстояния для исследованных в данной работе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , легированных самарием, и данные для кристалла  $\text{LiNbO}_3$  состава, близкого к стехиометрическому

Пары атомов	Близкий к стехиометрическому	Образец 1	Образец 2	Образец 3
		Концентрация Sm в кристалле, мол. %		
C <sub>v</sub> , мол. %		1	1,9	2,5
Расстояния Nb-O в октаэдрах NbO <sub>6</sub> основного мотива				
Nb-O	2,093	2,136	2,132	2,108
Nb-O	1,842	1,751	1,783	1,841
Расстояния Li-O в октаэдрах LiO <sub>6</sub> основного мотива				
Li-O	2,246	2,310	2,221	2,236
Li-O	2,146	2,227	2,224	2,151
Расстояния Sm <sub>Li</sub> -O в октаэдрах Sm <sub>Li</sub> O <sub>6</sub>				
Sm <sub>Li</sub> -O	–	2,444	2,392	2,267
Sm <sub>Li</sub> -O	–	2,181	2,156	2,138
Расстояния Nb <sub>Li</sub> -O в октаэдрах Nb <sub>Li</sub> O <sub>6</sub>				
Nb <sub>Li</sub> -O	2,263(3)	2,284	2,397	2,258
Nb <sub>Li</sub> -O	2,076(7)	2,238	2,154	2,141
Расстояния между атомами металла в области основного мотива: вдоль полярной оси Nb-Li, Li-Nb'				
Nb-Li	3,869(7)	3,853	3,903	3,905
Li-Nb'	3,065(7)	3,070	3,014	3,011
Расстояния между атомами металла в области дефекта по примеси легирующей: вдоль полярной оси Nb-Sm <sub>Li</sub> , Sm <sub>Li</sub> -Nb'				
Nb-Sm <sub>Li</sub>	–	3,670	3,673	3,862
Sm <sub>Li</sub> -Nb'	–	3,252	3,244	3,054

Пары атомов	Близкий к стехиометрическому	Образец 1	Образец 2	Образец 3
		Концентрация Sm в кристалле, мол. %		
	$C_B$ , мол. %	1	1,9	2,5
Расстояния между атомами металла в области дефекта по ниобию: вдоль полярной оси Nb-Nb <sub>Li</sub> , Nb <sub>Li</sub> -Nb' — и в диагональном направлении в ячейке: Nb'-Nb <sub>Li</sub> "', Nb <sub>Li</sub> "'-Nb''				
Nb-Nb <sub>Li</sub>	3,883(1)	3,889	3,666	3,874
Nb <sub>Li</sub> -Nb'	3,051(1)	3,034	3,251	3,042

С увеличением концентрации примеси в кристаллах значения длинных расстояний в ниобиевом многограннике основного мотива уменьшаются, а короткие межатомные расстояния увеличиваются. В образце 3 (с наибольшей концентрацией примеси) разница между длинными и короткими расстояниями минимальна относительно таковых данных для остальных исследуемых образцов.

Наиболее правильная форма литиевого многогранника наблюдается в образце 2: короткие и длинные расстояния практически равны. В остальных образцах форма октаэдра LiO<sub>6</sub> искажена одинаково, разница между длинными и короткими расстояниями примерно равна 0,084 Å.

При вхождении самария в вакантную позицию лития октаэдры Sm<sub>Li</sub>O<sub>6</sub> искажаются сильнее, чем при вхождении ниобия в литиевый октаэдр. Наименьшие изменения в длинах связей относительно таковых в кристалле, состав которого близок к стехиометрическому, при таких замещениях происходят в образце 3.

Наибольшее искажение формы октаэдра Sm<sub>Li</sub>O<sub>6</sub> происходит в образце 1 относительно остальных образцов и образца состава, близкого к стехиометрическому.

Таким образом, изменения длины связей металл-кислород в октаэдрах определяют степень их искаженности по отношению к октаэдрам, образующим мотив структуры конгруэнтного кристалла. Наименьшие структурные искажения (изменения длины связей в кислородных многогранниках основного мотива и в области дефекта, а также вдоль полярной оси) в решетке ниобата лития наблюдаются в образце с концентрацией легирующей примеси 2,5 мол. %.

#### Список источников

1. Theoretical study of a pure LinbO<sub>3</sub>/Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source / Makram A. Fakhri [et al.] // Optical Materials. 2020. Vol. 109. P. 110363.
2. Direct bonding of LiNbO<sub>3</sub> and SiC wafers at room temperature / Ryo Takigaw [et al.] // Scripta Materialia. 2020. Vol. 174. P. 58–61.
3. Green up-converted luminescence in (Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>) co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals / M. Stoffel [et al.] // Optical Materials. 2016. Vol. 57. P. 79–84.
4. Фундаментальные аспекты технологии сильнолегированных кристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
5. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 291. P. 390–397.
6. Ordered Defect Lattice in Lithium Niobate Crystals / L. A. Aleshina [et al.] // Inorganic materials. 2019. Vol. 55, No. 7. P. 692–697.
7. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals / M. N. Palatnikov [et al.] // J. American Ceramic Society. 2017. Vol. 100, No. 8. P. 3703–3711.
8. Анализ влияния легирования на структурные дефекты в LiNbO<sub>3</sub> / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Кольского научного центра. 2020. Т. 11, № 8. С. 87–91.

#### References

1. Makram A. Fakhri et al. Theoretical study of a pure LinbO<sub>3</sub>/Quartz waveguide coated gold nanorods using supercontinuum laser source. Optical Materials, 2020, Vol. 109, pp. 110363.
2. RyoTakigaw et al. Direct bonding of LiNbO<sub>3</sub> and SiC wafers at room temperature. Scripta Materialia, 2020, Vol. 174, pp. 58–61.
3. Stoffel M. et al. Green up-converted luminescence in (Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>) co-doped LiNbO<sub>3</sub> crystals. Optical Materials, 2016, Vol. 57, pp. 79–84.

4. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'nolegirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of highly doped lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p.
5. Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals. *J. Cryst. Growth*, 2006, Vol. 291, pp. 390–397.
6. Aleshina L. A., Sidorova O. V., Kadetova A. V., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Ordered Defect Lattice in Lithium Niobate Crystals. *Inorganic materials*, 2019, Vol. 55, No. 7, pp. 692–697.
7. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Aljoshina L. A., Kadetova A. V. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals. *J. American Ceramic Society*, 2017, Vol. 100, No. 8, pp. 3703–3711.
8. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Aljoshina L. A., Sidorova O. V. Analiz vliyaniya legirovaniya na strukturnye defekty v  $\text{LiNbO}_3$  [Analysis of the effect of doping on structural defects in  $\text{LiNbO}_3$ ]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Proceedings of the Kola Scientific Center], 2020, Vol. 11, No. 8, pp. 87–91. (In Russ.).

#### ***Сведения об авторах***

**А. В. Кадетова** — аспирант;  
**М. Н. Палатников** — доктор технических наук;  
**О. В. Сидорова** — кандидат физико-математических наук;  
**Д. А. Воробьев** — студент.

#### ***Information about the authors***

**A. V. Kadetova** — Graduate Student;  
**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering);  
**O. V. Sidorova** — PhD (Physics & Mathematics);  
**D. A. Vorobyov** — Student.

Статья поступила в редакцию 22.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 22.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 67.08  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.024

## УТИЛИЗАЦИЯ СТОКОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Юрий Геннадьевич Киселев<sup>1✉</sup>, Екатерина Сергеевна Щукина<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*iu.kiselev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru*

### Аннотация

Минеральное сырье имеет поликомпонентный состав. Извлечение и перевод всех или основных компонентов в полезные продукты — задача актуальная и важная. Комплексное использование минерального сырья является неотъемлемым требованием экологов к разработчикам технологии. Разработанные авторами способы утилизации стоков солянокислотной переработки сфена позволяют проводить процесс в экологически чистом варианте с получением востребованной основной и побочной продукции.

### Ключевые слова:

минеральное сырье, утилизация солянокислотных стоков, нейтрализация, хлорид кальция, получение наполнителей

Original article

## UTILIZATION OF EFFLUENTS FROM HYDROCHLORIC ACID PROCESSING OF SPHENE CONCENTRATE

**Yuri G. Kiselev<sup>1✉</sup>, Ekaterina S. Shchukina<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*iu.kiselev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*shuki\_es@chemy.kolasc.net.ru*

### Abstract

Mineral raw materials have a multicomponent composition. The extraction and translation of all or the main components into useful products is an urgent and important task. The integrated use of mineral raw materials is an essential requirement of environmentalists for technology developers. The methods of disposal of hydrochloric acid processing of sphene, developed by the authors, make it possible to carry out the process in an environmentally friendly version with obtaining the demanded main and by-products.

### Keywords:

mineral raw materials, utilization of hydrochloric acid effluents, neutralization, calcium chloride, obtaining fillers

### Введение

Рациональное использование сырьевых ресурсов — важная экологическая и экономическая задача, без решения которой невозможно успешно развивать промышленность и социальную сферу страны. Как правило, минеральное сырье имеет поликомпонентный состав. Извлечение и перевод всех или основных компонентов в полезные продукты — задача не из легких. Значительно усложняется технологический передел, повышается расход реагентов, и появляются новые стоки. Тем не менее комплексное использование минерального сырья является неотъемлемым требованием экологов к разработчикам технологии при создании нового производства.

Так, при переработке сфенового концентрата по сернокислотным вариантам технологии [1] с получением востребованной продукции, например дубителя кож или диоксида титана, степень использования исходного сырья не превышает 30 %. Остальная часть остается в кальцийсиликатном остатке, направляемом в отвал, или перерабатывается в наполнитель строительных материалов, который не имеет широкого применения [2].

Целью исследований, результаты которых представлены в данной статье, является утилизация стоков, образующихся при солянокислотной переработке сфенового концентрата с получением реализуемой продукции.

## Экспериментальная часть

Объектами исследований служили солянокислотные фильтраты 1 и 2 (рис. 1), образовавшиеся соответственно после химической очистки некондиционного сфенового концентрата (содержание компонентов, мас. %:  $TiO_2$  — 16,0;  $Al_2O_3$  — 7,5;  $P_2O_5$  — 6,0) и после разложения очищенного концентрата соляной кислотой.

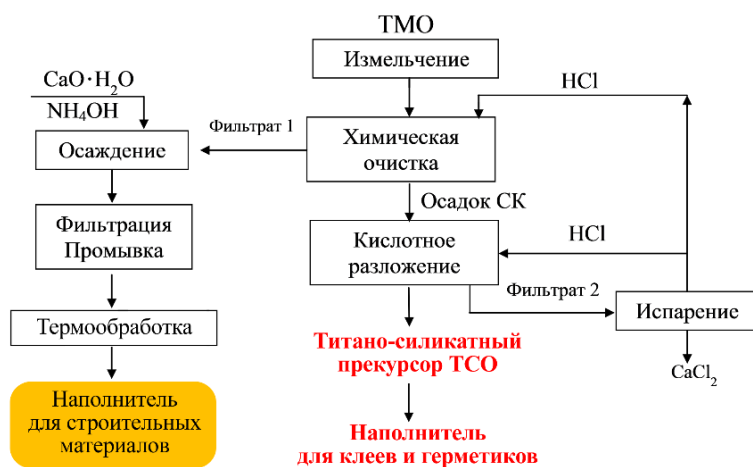


Рис. 1. Принципиальная схема переработки некондиционного сфенового концентрата

Для химической очистки, которая проводится с целью удаления кислоторастворимых минералов апатита и нефелина, использовали  $HCl$  с концентрацией 30 и 50 г·л<sup>-1</sup>. В солянокислый раствор постепенно при перемешивании добавляли расчетное количество исходного сфена до  $T : V_{ж} = 1:3-4$ . Продолжительность перемешивания — 3 часа при температуре 40 °С [3, 4]. После чего фильтрованием отделяли обработанный осадок, промывали его дистиллированной водой от кислого маточного раствора. Влагу из осадка удаляли путем его выдержки до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105 °С. Содержание минерала сфена в полученном концентрате повышается в 2 раза и составляет 80 %, что соответствует содержанию в нем титана 31,5 % по  $TiO_2$ .

В разбавленном растворе  $HCl$  растворяются апатит и нефелин по реакциям:

- апатит —  $Ca_5(PO_4)_3F + 10HCl \rightarrow 5CaCl_2 + 3H_3PO_4 + HF$ ;
- нефелин —  $(NaK)_2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 8HCl = 2NaCl + 2KCl + 2AlCl_3 + 2SiO_2 \cdot nH_2O$ .

Фильтрат 1 после химической очистки ТКО имеет поликомпонентный состав. Его утилизировали методом нейтрализации с выделением аморфного осадка. Оптимальные условия нейтрализации выбирали из результатов экспериментов, проведенных с использованием в качестве реагента — водного раствора аммиака или известкового молока, при этом значения pH осаждения варьировали от 7 до 12. После нейтрализации и промывки осадки подвергали термообработке при 105 и 500 °С. Дифрактограммы представлены в виде диаграмм (рис. 2).

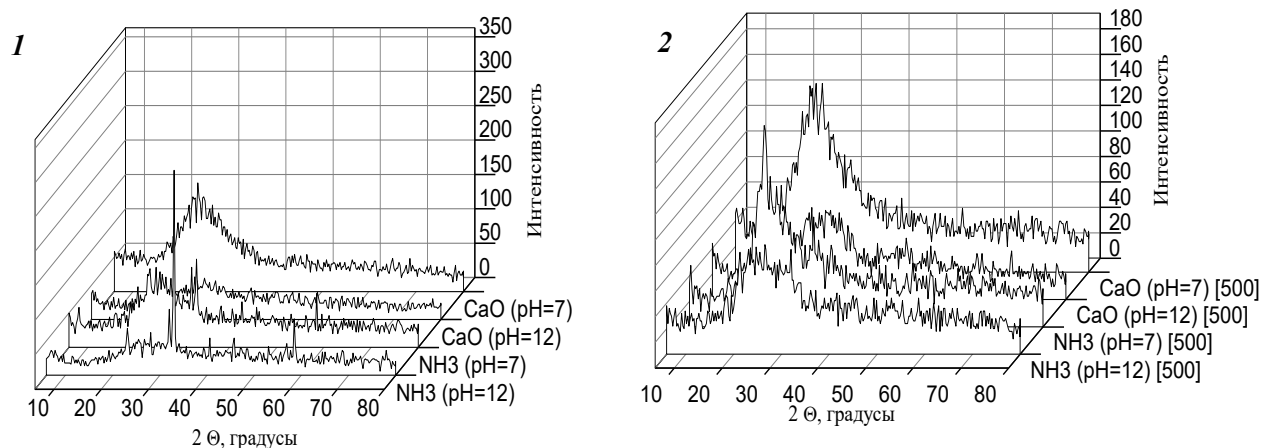
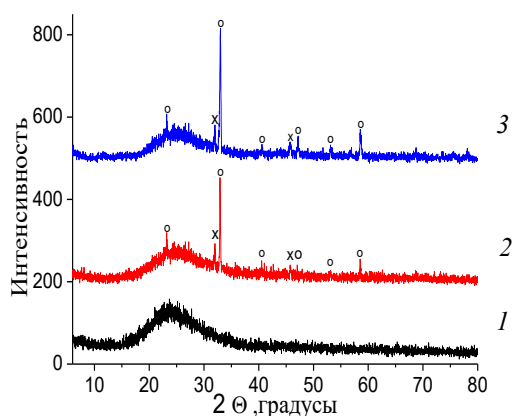


Рис. 2. Дифрактограммы осадков, полученных после нейтрализации, промывки и термообработки:  
1 — 105 °С; 2 — 500 °С



**Рис. 3.** Дифрактограммы осадков, полученных при нейтрализации и последующей термообработке при 500 °С в течение 2 часов. Реагент: 1 — CaO до pH 7; 2 — NH<sub>3</sub> до pH 7; 3 — NH<sub>3</sub> до pH 12

можно предположить, что полученная композиция состоит в основном из рентгеноаморфных фаз в виде фосфатов алюминия, кальция, а также кремнезема (табл. 1).

*Таблица 1*

Состав осадков

Компоненты, мас. %	NH <sub>3</sub> pH = 7 (t = 500 °C)	CaO pH = 7 (t = 500 °C)	Компоненты, мас. %	NH <sub>3</sub> pH = 7 (t = 500 °C)	CaO pH = 7 (t = 500 °C)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,58	11,57	Fe	1,06	1,09
SiO <sub>2</sub>	40,5	39,85	K	0,72	0,61
Al	13,2	13,6	Na	1,47	1,06
Ca	4,44	5,44	Ti	0,48	0,5

*Таблица 2*

Состав фильтратов после нейтрализации, г/л

Аммиаком		CaO	
до pH 12	до pH 7	до pH 7	
Fe	<10 <sup>-4</sup>	Fe	<10 <sup>-4</sup>
Ca	0,66	Ca	2,65
P	<0,10 <sup>-3</sup>	P	<0,10 <sup>-3</sup>
Si	<0,10 <sup>-3</sup>	Si	<0,10 <sup>-3</sup>

Отмечено, что при нейтрализации раствором аммиака достигается достаточно высокая степень осаждения компонентов. В щелочных фильтратах после нейтрализации (табл. 2) практически отсутствуют регламентируемые примеси. При использовании известкового молока в фильтрате остается достаточно большое количество Ca — до 20г·л<sup>-1</sup>, и данный факт не препятствует повторному применению фильтрата в обороте для получения известкового молока.

С помощью прибора TriStar-3020 установлена удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов 120–185 м<sup>2</sup>/г в качестве одного из основных показателей, обеспечивающих эффективное использование композиционного материала, например, в строительной или лакокрасочной промышленности.

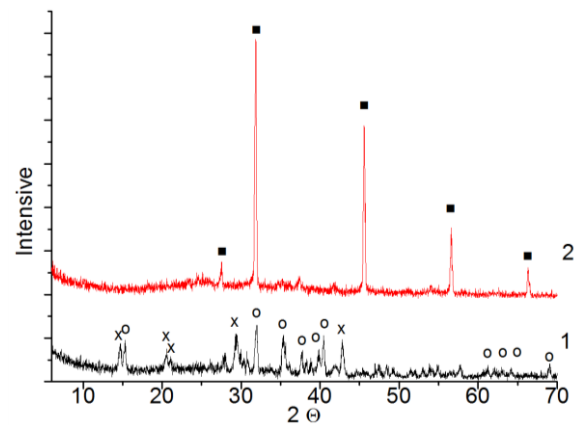
**Фильтрат 2** образуется после проведения разложения очищенного сфена 32,5 %-й HCl при  $T: V_{ж} = 1:3-3,5$  и выдержке в режиме кипения в течение 10–12 часов и последующем отделении титаносиликатного осадка (ТСО). Фильтрат имеет следующий состав, г/л: Ca — 77, Ti — 4,4, Fe — 3,64, Na — 2,03, Al — 1,00, Ce — 0,56, Sr — 1,39 (определено с помощью масс-спектрометрии на ELAN-9000). Исследована возможность использования фильтрата для получения хлорида кальция. Это соединение имеет низкую температуру замерзания, благодаря чему его можно использовать как хладоноситель, антифриз для двигателей внутреннего сгорания в авиации, а при смешивании с хлоридом натрия его можно применять как антиобледенитель при посыпке на дорогах [5]. Посыпание же дорог в летний период времени уменьшает пылеобразование на песчаных и грунтовых дорогах, а при добавлении в бетон увеличивает скорость твердения бетона и повышает морозостойкость.



Эксперимент проводили по двум методикам.

1. Фильтрат 2 (140 г/л по HCl) упаривали при температуре 100 °С с отгоном парогазовой фазы (ПГФ), которая конденсировалась в холодильнике, и кислота собиралась в емкости. Продолжительность упаривания фильтрата — до полного удаления ПГФ и образования осадка. Содержание HCl в «отгоне» составило 140 г/л.

2. Кислоту из фильтрата отгоняли частично до помутнения раствора. Содержание HCl в «отгоне» составило 115 г/л.



**Рис. 4.** Дифрактограммы осадков:  
x —  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; o —  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ■ — NaCl;  
1 и 2 — образцы по методике 1 и 2 соответственно

После упаривания в реакционную смесь в опытах 1 и 2 вводили насыщенный раствор щелочи (NaOH — 1000 г/л) до pH ~ 5 и фильтровали полученную суспензию. Осадки сушили на воздухе и с помощью РФА устанавливали их фазовый состав (рис. 4).

Первый образец представлен двумя фазами одно- и двухводного хлорида кальция с превалированием первой. Во втором образце определяется только хлорида натрия. Условия его получения не обеспечивают образование фазы хлорида кальция из-за недостаточного количества нейтрализующего реагента. Полученные образцы имеют желтый оттенок из-за содержания в них железа. Эксперименты требуют оптимизации условий их проведения.

Таким образом можно констатировать, что проведены исследования и разработаны принципиальные способы утилизации стоков, образующихся при солянокислотной переработке сфенового концентрата. Также показано, что их реализация позволяет повысить комплексность использования исходного сырья, экологичность процесса его переработки и при этом дает возможность получать востребованные на рынке продукты в виде наполнителей для лакокрасочной и строительной индустрии и широко используемого хлорида кальция.

#### Список источников

1. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова / С. Г. Федоров [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. 186 с.
2. Щукина Е. С. Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Апатиты, 2014. 26 с.
3. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титаносодержащих продуктов при солянокислотной обработке перовскита // Химическая технология. 2009. № 11. С. 674–680.
4. Изучение взаимодействия сфена с соляной кислотой / Л. Г. Герасимова [и др.] // Химическая технология. 2005. № 9. С. 26.
5. Свойства и получение хлорида кальция // Учебные материалы: сайт. URL: <https://works.doklad.ru/view/YUgoENKA2DY.html> (дата обращения: 20.03.2021).

#### References

1. Fedorov S. G., Nikolaev A. I., Brylyakov Yu. E., Gerasimova L. G., Vasil'eva N. Ya. *Himicheskaya pererabotka mineral'nyh koncentratov Kol'skogo poluostrova* [Chemical processing of mineral concentrates of the Kola Peninsula]. Apatity, KNC RAN, 2003, 186 p.
2. Shchukina E. S. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii titanovyh dubitelej iz sfenovogo koncentrata. Avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk.* [Research and development of the technology of titanium tanning agents from sphene concentrate. PhD (Engineering) avtoref. diss.]. Apatity, 2014, 26 p.
3. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. *Poluchenie titanosoderzhashchih produktov pri solyano-kislotnoj obrabotke pererabotke sfena i perovskita* [Production of titanium-containing products during hydrochloric acid processing processing of hay and perovskite]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2009, No. 11, pp. 674–680. (In Russ.).



4. Gerasimova L. G., Petrov V. B., Bychin Yu. G., Okhrimenko R. F. Izuchenie vzaimodejstviya sfena s solyanoj kislotoj [Studying the interaction of sphene with hydrochloric acid]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2005, No. 9, pp. 26. (In Russ.).
5. Svoystva i poluchenie hlorida kal'ciya [Properties and preparation of calcium chloride]. *Uchebnye materialy* [Educational materials]. (In Russ.). Available at: <https://works.doklad.ru/view/YUgoENKA2DY.html> (accessed 20.03.2021).

#### **Сведения об авторах**

**Ю. Г. Киселев** — инженер;  
**Е. С. Щукина** — научный сотрудник.

#### **Information about the authors**

**Y. G. Kiselev** — Engineer;  
**E. S. Shchukina** — Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 26.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.05  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.025

## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ. КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

*Ирина Владимировна Козерожец<sup>1✉</sup>, Георгий Павлович Панасюк<sup>2</sup>*

*<sup>1, 2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>irina135714@yandex.ru*

*<sup>2</sup>panasyuk@igic.ras.ru*

### Аннотация

Работа посвящена разработке физико-химических основ процессов получения порошков оксидов и гидроксидов, в том числе алюминия, магния, кальция, кремния, с заданными формой, размером, примесным и фазовым составом, низким значением теплопроводности и др., методами пиролиза полимерной матрицы и гидротермальной обработки элементосодержащих прекурсоров, а также созданию механизма, позволяющего описать фазовые превращения порошков оксидов и гидроксидов и выявляющего роль кластеров воды с низким значением теплоты испарения в фазовых превращениях.

### Ключевые слова:

пиролиз полимерной матрицы, гидротермальная обработка, кластерная модель воды

Original article

## SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION OF NANOSIZED POWDERS OF OXIDES AND HYDROXIDES. CLUSTER MODEL OF WATER STATE ON THEIR SURFACE

*Irina V. Kozerozhets<sup>1✉</sup>, Georgiy P. Panasyuk<sup>2</sup>*

*<sup>1, 2</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>irina135714@yandex.ru*

*<sup>2</sup>panasyuk@igic.ras.ru*

### Abstract

The work is devoted to the development of the physicochemical foundations of the processes of obtaining powders of oxides and hydroxides, including aluminum, magnesium, calcium, and silicon with a given shape, size, impurity and phase composition, low thermal conductivity, etc., by methods of pyrolysis of a polymer matrix and hydrothermal treatment element-containing precursors, as well as the creation of a mechanism that allows describing the phase transformations of powders of oxides and hydroxides and reveals the role of water clusters with a low heat of vaporization in phase transformations.

### Keywords:

pyrolysis of polymer matrix, hydrothermal treatment, cluster model of water

Для достижения поставленной цели по разработке физико-химических основ процессов получения наноразмерных порошков оксидов исследовано поведение водорастворимых солей алюминия/магния/кальция/кремния в концентрированном водном растворе D-глюкозы с последующим упариванием полученной смеси до образования вязкой коричневой консистенции, при прогреве которой до 350 °C формируется переходная рентгеноаморфная форма солей группы гуминов с исследуемым элементом. На данном этапе синтеза свойства наноразмерных порошков оксидов не находятся в прямой зависимости от исследуемого химического элемента, а определяются свойствами продуктов пиролиза D-глюкозы, а именно свойствами солей группы гуминов с исследуемым элементом.

Термическая обработка до 850 °C переходной рентгеноаморфной формы солей группы гуминов с исследуемым элементом приводит к формированию наноразмерного порошка оксида со средним размером частиц 10–40 нм, с низким насыпным весом, низким значением теплопроводности, высокой пористостью, с заданными формой, размером, примесным и фазовым составом [1–7].

Для определения роли водных кластеров с низким значением теплоты испарения в фазовых превращениях порошков оксидов и гидроксидов было изучено методами ДТА и ИК-спектроскопии поведение концентрированного водного раствора D-глюкозы с различными солями при прогреве до 350 °C с последующим прогревом до 850 °C и превращение наноразмерных порошков  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlOOH}$ ,  $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при гидротермальной и термической обработке.

При исследовании поведения концентрированного водного раствора D-глюкозы с различными водорастворимыми солями выявлено, что для катионов, например  $Al^{3+}$ , характерны сольватация водой и образование гидроксокомплексов в растворе и связь их с D-глюкозой и продуктами ее термической обработки, что просматривается на уширении и увеличении интенсивности полосы деформационных колебаний молекул воды при  $1640\text{ см}^{-1}$ .

На кривых ДТА и ТГ наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$ , полученного по разработанному методу, фиксируется отсутствие тепловых эффектов на всех этапах прогрева до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом потеря массы образца составляет 5,5 мас. %, что косвенно указывает на испарение с поверхности и из пор наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$  поверхностно-связанной воды в виде мономеров, димеров и тримеров.

Метод гидротермальной обработки для определения роли водных кластеров с низким значением теплоты испарения воды при превращении наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$  в наноразмерный порошок бемита ( $AlOOH$ ) был выбран на основании того, что в зависимости от pH среды он позволяет получать частицы бемита ( $AlOOH$ ) различной морфологии: изометрической, игольчатой и пластинчатой. Исследована кинетика превращения при гидротермальной обработке синтезированного  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow AlOOH$  при температурах  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $170\text{ }^\circ\text{C}$  и  $200\text{ }^\circ\text{C}$  методом РФА и ИК-спектроскопии. Показано, что полученные кинетические кривые удовлетворительно аппроксимируются уравнением Ерофеева — Авраами. Энергия активации процесса составляет  $84\text{ кДж/моль}$ , что указывает на сравнительную легкость образования частиц бемита ( $AlOOH$ ). Методом ДСК исследован процесс превращения синтезированного наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$  в  $AlOOH$  при гидротермальной обработке при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в 1,5 мас. % растворе  $HCl$  в течение разного промежутка времени. Определена энтальпия испарения воды в диапазоне температур  $60\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$  и энтальпия превращения  $AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$  в диапазоне температур  $450\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  [8].

Понижение значения теплового эффекта превращения  $AlOOH \rightarrow \gamma-Al_2O_3$  составляет  $7\text{ кДж/моль}$   $AlOOH$ , что объясняется в основном размером частиц  $AlOOH$ . Энтальпия испарения воды в диапазоне температур  $60\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$  для наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$ , подвергнутого разному времени гидротермальной обработки в 1,5 мас. % растворе  $HCl$  при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , составляет  $8\text{ кДж/моль}$   $H_2O$ ,  $16\text{ кДж/моль}$   $H_2O$ ,  $22\text{ кДж/моль}$   $H_2O$ , что указывает на наличие воды с низкой теплотой испарения, которая, по-видимому, представлена на поверхности наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3$  в виде отдельных молекул, димеров и тримеров воды [8–12].

Кластеры воды с низким значением теплоты испарения на начальных этапах фазовых превращений порошков оксидов и гидроксидов играют определяющую роль в формировании не только формы и размеров будущих наноразмерных частиц, но и в физико-химических свойств получаемых порошков, например, высокой реакционной способности наноразмерных частиц  $\gamma-Al_2O_3$  при гидротермальной обработке при низких температурах от  $80\text{ }^\circ\text{C}$  [4].

Физико-химические исследования процесса превращения наноразмерного порошка  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow AlOOH$  положены в основу технологической схемы получения исходного сырья для производства лейкосапфира методом Киропулоса, защищенной патентом.

#### Список источников

1. New approach to prepare the highly pure ceramic precursor for the sapphire synthesis / I. V. Kozerozhets [et al.] // *Ceramics International*. 2020. No. 46 (18). P. 28961–28968. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.08.067.
2. How Acid Medium Affects the Hydrothermal Synthesis of Boehmite / I. V. Kozerozhets [et al.] // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, No. 10. P. 1529–1534. DOI:10.1134/S0036023620100149.
3. Transformations of Nanosized Boehmite and  $\gamma-Al_2O_3$  upon Heat Treatment / I. V. Kozerozhets [et al.] // *Rus. J. Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, Issue 4. P. 587–591. DOI:10.1134/S0036023620040099.
4. Synthesis of Boehmite Nanosized Powder ( $AlOOH$ ) at Low Temperatures of Hydrothermal Treatment / I. V. Kozerozhets [et al.] // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 54, Issue 3. P. 465–473. DOI:10.1134/S0040579520030082.
5. Mechanism of the Conversion of  $\gamma-Al_2O_3$  Nanopowder into Boehmite under Hydrothermal Conditions / I. V. Kozerozhets [et al.] // *Inorganic Materials*. 2020. Vol. 56, Issue 7. P. 716–722. DOI:10.1134/S002016852007009.
6. A new method for producing nanosized  $\gamma-Al_2O_3$  powder / G. P. Panasyuk [et al.] // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 63, No. 10. P. 1303–1308. DOI:10.1134/S0036023618100157.

7. A new method of synthesis of nanosized metal oxide powders / G. P. Panasyuk [et al.] // *Doklady chemistry*. 2018. Vol. 482, No. 1. P. 201–203. DOI: 10.1134/S0012500818090033.
8. Water State in the Products of Hydrothermal Treatment of Hydrargillite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / I. V. Kozerozhets, [et al.] // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, Issue 9. P. 1384–1389 DOI:10.1134/S0036023620090090.
9. Thermodynamics and Kinetics of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH Transformations under Hydrothermal Conditions / G. P. Panasyuk [et al.] // *Inorganic Materials*. 2019. Vol. 55, No. 9. P. 920–928. DOI:10.1134/S0020168519090127.
10. Mechanism of Phase Transformations of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(OH)<sub>(3)</sub> into Boehmite (AlOOH) during Hydrothermal Treatment / G. P. Panasyuk [et al.] // *Inorganic Materials*. 2019. Vol. 55, No. 9. P. 929–933. DOI:10.1134/S0020168519090139.
11. The thermodynamic properties and role of water contained in dispersed oxides in precursor-boehmite conversion, based on the example of aluminum hydroxide and oxide under hydrothermal conditions in different environments / G. P. Panasyuk [et al.] // *Rus. J. Physical Chemistry A*. 2015. Vol. 89, No. 4. P. 592–597. DOI:10.1134/S0036024415040196.
12. The study of hydrargillite and gamma-alumina conversion process in boehmite in different hydrothermal media / G. P. Panasyuk [et al.] // *Theoretical foundations of chemical engineering*. 2013. Vol. 47, No. 4. P. 415–421. DOI:10.1134/S0040579513040143.

## References

1. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Avdeeva V. V., Ivakin Yu. D., Danchevskaya M. N. New approach to prepare the highly pure ceramic precursor for the sapphire synthesis. *Ceramics International*, 2020, No. 46 (18), pp. 28961–28968. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.08.067.
2. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Vasil'ev M. G., Ivakin Yu. D., Danchevskaya M. N. How Acid Medium Affects the Hydrothermal Synthesis of Boehmite. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 65, No. 10, pp. 1529–1534. DOI:10.1134/S0036023620100149.
3. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Danchevskaya M. N., Azarova L. A., Simonenko N. P. Transformations of Nanosized Boehmite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upon Heat Treatment. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 65, Issue 4, pp. 587–591. DOI:10.1134/S0036023620040099.
4. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Simonenko N. P., Azarova L. A., Belan V. N. Synthesis of Boehmite Nanosized Powder (AlOOH) at Low Temperatures of Hydrothermal Treatment. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, Vol. 54, Issue 3, pp. 465–473. DOI:10.1134/S0040579520030082.
5. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Voroshilov I. L., Azarova L. A., Belan V. N. Mechanism of the Conversion of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopowder into Boehmite under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, Issue 7, pp. 716–722. DOI:10.1134/S002016852007009.
6. Panasyuk G. P., Kozerozhets I. V., Semenov E. A., Azarova L. A., Belan V. N., Danchevskaya M. N. A new method for producing nanosized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, Vol. 63, No. 10, pp. 1303–1308. DOI: 10.1134/S0036023618100157.
7. Panasyuk G. P., Semenov E. A., Kozerozhets I. V., Yorov Kh. E., Azarova L. A., Khol'kin A. I. A new method of synthesis of nanosized metal oxide powders. *Doklady Chemistry*, 2018, Vol. 482, No. 1, pp. 201–203. DOI: 10.1134/S0012500818090033.
8. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A., Simonenko T. L., Nikiforova G. E., Azarova L. A. Water State in the Products of Hydrothermal Treatment of Hydrargillite and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 65, Issue 9, pp. 1384–1389. DOI:10.1134/S0036023620090090.
9. Panasyuk G. P., Kozerozhets I. V., Semenov E. A., Danchevskaya M. N., Azarova L. A., Belan V. N. Thermodynamics and Kinetics of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlOOH Transformations under Hydrothermal Conditions. *Inorganic Materials*. 2019, Vol. 55, No. 9, pp. 920–928. DOI: 10.1134/S0020168519090127.
10. Panasyuk G. P., Kozerozhets I. V., Semenov E. A., Danchevskaya M. N., Azarova L. A., Belan V. N. Mechanism of Phase Transformations of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al(OH)<sub>(3)</sub> into Boehmite (AlOOH) during Hydrothermal Treatment. *Inorganic Materials*, 2019, Vol. 55, No. 9, pp. 929–933. DOI:10.1134/S0020168519090139.
11. Panasyuk G. P., Kozerozhets I. V., Voroshilov I. L., Belan V. N., Semenov E. A., Luchkov I. V. The thermodynamic properties and role of water contained in dispersed oxides in precursor-boehmite conversion, based on the example of aluminum hydroxide and oxide under hydrothermal conditions

in different environments. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, Vol. 89, No. 4, pp. 592–597. DOI:10.1134/S0036024415040196.

12. Panasyuk G. P., Belan V. N., Voroshilov I. L., Kozerozhets I. V., Luchkov I. V., Kondakov D. F., Demina L. I. The study of hydrargillite and gamma-alumina conversion process in boehmite in different hydrothermal media. Theoretical foundations of chemical engineering. 2013, Vol. 47, No. 4, pp. 415–421. DOI:10.1134/S0040579513040143.

*Сведения об авторах*

**И. В. Козерожец** — кандидат химических наук;

**Г. П. Панасюк** — доктор химических наук.

*Information about the authors*

**Irina V. Kozerozhets** — PhD (Chemistry);

**Georgiy P. Panasyuk** — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 18.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 18.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.774.2  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.026

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

**Анастасия Алексеевна Колмакова<sup>1✉</sup>, Александр Евгеньевич Баранчиков<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия*

<sup>1</sup>*a.kolmakova@yandex.ru*

<sup>2</sup>*a.baranchikov@yandex.ru*

### Аннотация

Аэрогели кремнезема представляют собой неорганические аэрогели с низкой плотностью, обладают трехмерной нанопористой структурой. Благодаря свойствам, присущим нанопористым материалам, возможность применения аэрогеля диоксида кремния вызывает большой интерес в различных областях. Для упрощения процесса и снижения затрат перспективно использование сушки при атмосферном давлении (APD), полученные в результате этого материалы называются ксерогелями. Были синтезированы кремнеземные ксерогели на основе метилтриметоксисилана с использованием различных спиртовых растворителей. Оптимальным сочетанием свойств обладает образец, полученный с использованием в качестве растворителя метанола. Угол смачивания всех ксерогелей составил 158°, что характеризует полученный материал как супергидрофобный.

### Ключевые слова:

кремнеземные аэрогели, МТМС, ксерогели, метилтриметоксисилан

### Финансирование

Работа выполнена при поддержке РФФ 19-73-20125.

Original article

## STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIOUS SOLVENTS ON THE PROPERTIES OF HYDROPHOBIC SILICA XEROGELS

**Anastasia A. Kolmakova<sup>1✉</sup>, Alexander E. Baranchikov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry., Moscow, Russia*

<sup>1</sup>*a.kolmakova@yandex.ru*

<sup>2</sup>*a.baranchikov@yandex.ru*

### Abstract

Silica aerogels are low-density inorganic aerogels with a three-dimensional nanoporous structure. Due to the inherent properties of nanoporous materials, the possibility of using silica aerogel is of great interest in various fields. To simplify the process and reduce costs, the use of atmospheric pressure drying (APD) is promising, the resulting materials are called xerogels. Silica xerogels based on methyltrimethoxysilane were synthesized using various alcohol solvents. The optimal combination of properties is possessed by a sample obtained using methanol as a solvent. The wetting angle of all xerogels was 158°, which characterizes the resulting material as superhydrophobic.

### Keywords:

silica aerogels, MTMS, xerogels, methyltrimethoxysilane

### Funding

This work was supported by the Russian Science Foundation 19-73-20125.

Аэрогели кремнезема представляют собой неорганические аэрогели с низкой плотностью, обладают трехмерной нанопористой структурой. Благодаря свойствам, присущим нанопористым материалам, возможность применения аэрогеля диоксида кремния вызывает большой интерес в различных областях, особенно в качестве изоляционных материалов и сорбентов для неполярных органических соединений. Большая площадь поверхности в сочетании с высокой пористостью аэрогелей также дает большие возможности для использования в качестве гетерогенного катализатора или носителя катализатора при изготовлении теплоизоляции. Также из-за нетоксичности аэрогели получили обширное применение в качестве экологически чистого и эффективного материала для обеззараживания углеводородов и защиты окружающей среды по средствам удаления загрязняющих органических материалов [1–2].

Аэрогели синтезируются золь-гель-процессом как из неорганических, так и из органических прекурсоров с последующей сверхкритической сушкой. Наиболее широко для получения аэрогелей кремнезема используется метасиликат натрия. Однако процесс изготовления сложный и трудоемкий, а полученный аэрогель склонен к адсорбции влаги из воздуха, что с течением времени приводит к снижению свойств, также он чрезвычайно хрупкий. Из-за плохих механических свойств применение аэрогелей на основе диоксида кремния ограничено [3]. Кроме того, в литературе отмечается использование метилтриметоксисилана (MTMS) в качестве прекурсора для получения гибких гидрофобных кремнеземных аэрогелей.

Для упрощения процесса и снижения затрат перспективно использование сушки при атмосферном давлении (APD), полученные в результате этого материалы называются ксерогелями. Были синтезированы и исследованы ксерогели на основе MTMS (табл.).

Свойства ксерогелей кремнезема

№ п/п	Используемый растворитель	Объемная плотность	Скелетная плотность	Пористость	Удельная площадь поверхности
1	Изопропанол	0,212	1,6	87	503,9
2	Метанол	0,190	1,5	87	468,6
3	Этанол	0,192	1,5	87	413,5

Можно сделать вывод, что ксерогели, синтезированные с использованием различных спиртовых растворителей, не сильно различаются по свойствам. Оптимальным сочетанием свойств обладает образец, полученный с использованием в качестве растворителя метанола. Угол смачивания всех ксерогелей составил 158°, что характеризует данный материал как супергидрофобный.

#### Список источников

1. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства / С. А. Лермонтов [и др.] // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 4. С. 549–549.
2. Лермонтов С. А., Сипягина Н. А., Малкова А. Н. Влияние условий синтеза на свойства аэрогелей на основе метилтриметоксисилана // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1641–1641.
3. Mechanical modeling and simulation of aerogels: a review / S. P. Patil [et al.] // Ceramics International. 2020.

#### References

1. Lermontov S. A., Sipyagina N. A., Malkova A. N. Elastichnye aerogeli na osnove metiltrimetoksisilana: vliyanie sverhkriticheskoj sredy na strukturno-chuvstvitel'nye svojstva [Elastic aerogels based on methyltrimethoxysilane: the effect of a supercritical medium on structurally sensitive properties]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2015, Vol. 60, No. 4, pp. 549–549.
2. Lermontov S. A., Sipyagina N. A., Malkova A. N., Baranchikov A. E., Erova H. E., Petuhov D. I., Ivanov V. K. Vliyanie uslovij sinteza na svojstva aerogelej na osnove metiltrimetoksisilana [Effect of synthesis conditions on the properties of aerogels based on methyltrimethoxysilane]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, Vol. 59, No. 12, pp. 1641–1641.
3. Patil S. P. et al. Mechanical modeling and simulation of aerogels: A review. *Ceramics International*, 2020.

#### Сведения об авторах

**А. А. Колмакова** — младший научный сотрудник;  
**А. Е. Баранчиков** — кандидат химических наук.

#### Information about the authors

**Anastasia A. Kolmakova** — Junior Researcher;  
**Alexander E. Baranchikov** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 09.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 09.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.03  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.027

## МО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ

**Валерия Александровна Крысанова<sup>1</sup>, Максим Леонидович Беликов<sup>2</sup>,  
Сергей Александрович Сафарян<sup>3✉</sup>**

<sup>1,3</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

<sup>1</sup>lera23499@yandex.ru

<sup>3</sup>S63-50-26@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, m.belikov@ksc.ru

### Аннотация

Синтезированы оксидные композиты на основе диоксида титана, модифицированного молибденом. Изучены особенности формирования этих композитов, их физико-химические и фотокаталитические свойства. Показано, что модифицирование  $\text{TiO}_2$  молибденом обеспечивает получение нанодисперсных порошков (от 8,3 до 12,1 нм) со свободной удельной поверхностью от 279 до 190  $\text{m}^2/\text{g}$  соответственно. Показано, что синтезированные композиты обладают значительно более высокой фотокаталитической активностью (ФКА) относительно немодифицированного  $\text{TiO}_2$  схожего генезиса и промышленного диоксида титана P-25 фирмы Degussa на примере разложения различных красителей.

### Ключевые слова:

диоксид титана, молибден, модифицирование, фотокаталитическая активность

Original article

## MO-MODIFIED TITANIUM DIOXIDE AS A PROMISING PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE MATERIAL

**Valeria A. Krysanova<sup>1</sup>, Maxim L. Belikov<sup>2</sup>, Sergey A. Safaryan<sup>3✉</sup>**

<sup>1,3</sup>Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

<sup>1</sup>lera23499@yandex.ru

<sup>3</sup>S63-50-26@yandex.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

### Annotation

The oxide composites based on titanium dioxide modified by molybdenum have been synthesized. The peculiarities of the formation of these composites their physico-chemical and photocatalytic properties have been studied. It is shown that the modification of  $\text{TiO}_2$  with molybdenum provides obtaining nanodispersed powders (from 8.3 to 12.1 nm) with a free specific surface from 279 to 190  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively. It is shown that the synthesized composites have significantly higher photocatalytic activity (PCA) relative to unmodified  $\text{TiO}_2$  of similar genesis and industrial titanium dioxide P-25 of Degussa by the example of decomposition of various dyes.

### Keywords:

titanium dioxide, molybdenum, modification, photocatalytic activity

Открытие фотокаталитического расщепления воды с помощью диоксида титана [1] активировало интерес к полупроводниковому фотокатализу. Особое внимание было обращено на диоксид титана, так как он обладает рядом существенных характеристик: химическая и биологическая устойчивость, устойчивость к фотокоррозии, нетоксичность, низкая стоимость, доступность. Несмотря на все достоинства, приведенные выше,  $\text{TiO}_2$  вследствие значительной ширины запрещенной зоны ( $E_g = 3,2$  эВ для анатаза) [2] фотокаталитически активен лишь при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом, что существенно ограничивает его применение. Расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) в видимую и ближнюю инфракрасную области достигается модифицированием  $\text{TiO}_2$  иновалентными примесями. Это приводит к образованию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне и, как следствие, к уменьшению ее ширины.



В работах [3–5] указано на фотохимические превращения пленок  $\text{MoO}_3$  и модифицированного Мо диоксида титана. Рассмотрен механизм фотохимического превращения пленок  $\text{MoO}_3$ , включающий генерацию электрон-дырочных пар, рекомбинацию части неравновесных носителей заряда, формирование центров  $[(e(V_a)^{++}e)]$ , выделение продуктов фотолиза. Так, в работе [5] отмечено снижение ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) Мо-модифицированного диоксида титана, приготовленного методом золь-гель на базе  $\text{TiOSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , тем большее, чем выше концентрация молибдена в  $\text{TiO}_2$ . При достижении его содержания в продукте 5 мол. % Мо ШЗЗ  $\text{TiO}_2$ , равное 3,2 эВ, снижается до 2,92 эВ, что увеличивает фотоактивность такого продукта в видимом свете. При обесцвечивании метиленового синего (МС) была установлена более высокая ФКА Мо-модифицированных образцов диоксида титана относительно немодифицированных образцов и коммерческого диоксида титана (P-25) фирмы Degussa (Германия).

Цель работы — синтез фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана, модифицированных Мо, исследование их физико-химических и фотокаталитических свойств.

Фотокаталитические материалы синтезировали в процессе совместного щелочного гидролиза  $\text{TiCl}_4$  и  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в аммиачной воде без нагревания по описанной методике [6, 7].

Все используемые реактивы были марки «хч», вода — дистиллированная. Полученные продукты синтеза высушивали и подвергали термообработке в температурном интервале 400–800 °С.

Полученные композиты охарактеризованы методами химического анализа, рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-2, излучение  $\text{CuK}\alpha$ ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ: FlowSorb II 2300, TriStar 3020 V1. 03).

ФКА композитов оценивали фотоколориметрически (спектрофотометр СФ-56) по степени обесцвечивания растворов, содержащих по 50–100 мг/л красителей: ферроина  $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3 \cdot \text{FeSO}_4$  («чда»), метиленового синего  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  («чда»), анилинового (анилин)  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  («хч»), при облучении суспензий видимым светом ( $\lambda > 400$  нм).

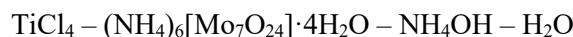
Для изучения ФКА навеску фотокатализатора массой 0,1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся на свету или в изоляции от освещения, выдерживали 2 часа при встряхивании колбы с частотой 200 мин<sup>-1</sup> на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. Степень ФКА рассчитывали по формуле

$$E = [(C_0 - C_k/C_0)] 100 \%, \quad (1)$$

где  $E$  — ФКА образца, %;  $C_0$  — исходная концентрация красителя в растворе, мг/л;  $C_k$  — конечная концентрация красителя в растворе, мг/л.

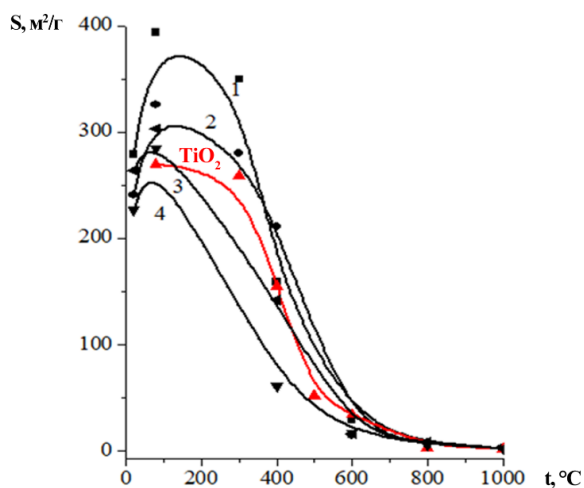
Маркировка образцов модифицированного  $\text{TiO}_2$ , например 600-Мо-5, содержит данные о температуре термообработки — 600 °С, модифицирующем металле — Мо и его содержании в композите — 5 мас. %.

По данным РФА (табл.), в процессе гидролиза в системе



формируются рентгеноаморфные продукты, сохраняющие свою аморфность до 300 °С. Модифицирование  $\text{TiO}_2$  0,15–3,1 мас. % Мо обеспечивает получение нанодисперсных порошков с размерами частиц от 8,3 до 12,1 нм со свободной удельной поверхностью от 279 до 190 м<sup>2</sup>/г соответственно. Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к сокращению удельной поверхности порошков (табл., рис. 1), особенно ускоренному процессами кристаллизации анатаза 3,52 Å и затем рутила 3,24 Å, а также агрегацией и агломерацией кристаллитов. Трансформация анатаза в рутил отмечается при температурах, превышающих 600 °С.

Во всем диапазоне модифицирования и температурной обработки не наблюдалось обособления Мо-содержащих фаз:  $\text{MoO}_3$  или  $\text{MoO}_2$ , что связано, по-видимому, с малым (до 5 %) содержанием молибдена. Однако оттенки серого цвета прокаленных порошков указывают на наличие в диоксиде титана оксидов  $\text{MoO}_3$  и/или  $\text{MoO}_2$ .



**Рис. 1.** Зависимость удельной поверхности ( $S$ , м<sup>2</sup>/г)  $\text{TiO}_2$  и Мо-модифицированных порошков  $\text{TiO}_2$  от термообработки ( $t$ , °С) и содержания Мо, мас. %: 1 — 0,15; 2 — 0,3; 3 — 0,8; 4 — 1,3

С увеличением степени модифицирования молибденом менее 0,8 мас. % переход от фазы анатаза к рутилу смещается в область больших температур (более 600 °С).

Таким образом, особенностью продуктов синтеза в системе Ti-O-Mo является образование нескольких полифазных зон в зависимости от степени модифицирования и температуры термообработки с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса → анатаз → рутил, зависящими от содержания Mo.

Таблица 1

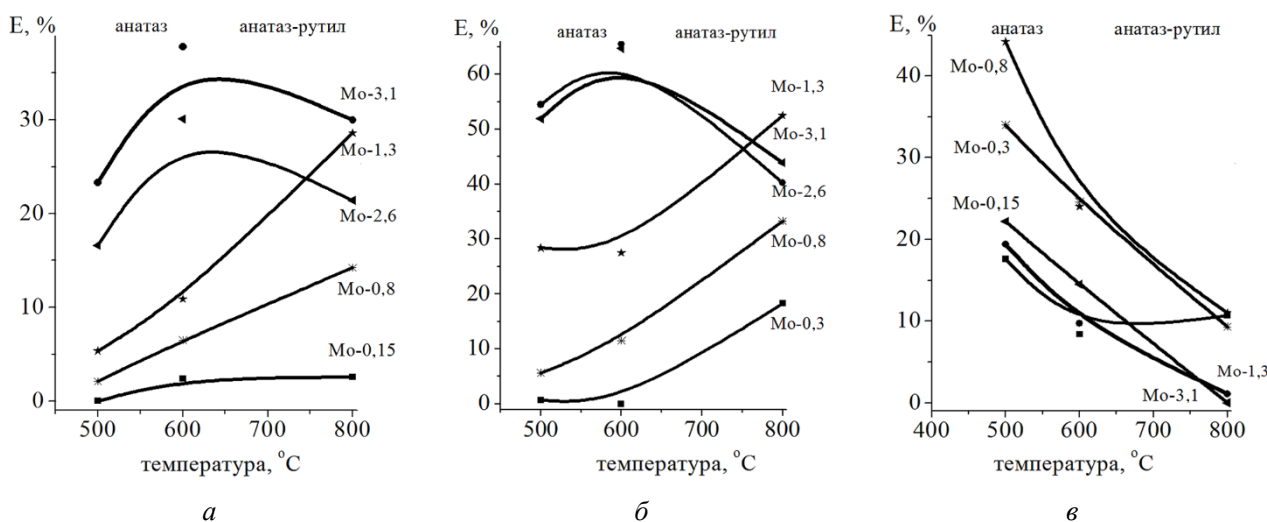
Физико-химические свойства TiO<sub>2</sub> и его Mo-модифицированных образцов

Образцы	t, °С	C, мас. % (РФА*)				РФА**	S, м <sup>2</sup> /г	d, нм
		TiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Mo <sup>6+</sup>			
<b>Без Mo-катионов; серия TiO<sub>2</sub></b>								
80-TiO <sub>2</sub>	80	79,8	1,06	2,84	0	ам	270,0	8,54
300-TiO <sub>2</sub>	300	–	–	–	0	ам	258,8	8,9
400-TiO <sub>2</sub>	400	98,5	0,06	0,42	0	ам	155,4	9,90
600-TiO <sub>2</sub>	600	99,8	н/о	0,02	0	а	34,2	45,0
800-TiO <sub>2</sub>	800	–	–	–	0	34 % а, 66 % р	3,17	450,6
P-25	1200	–	н/о	0	0	р	48,4	29,5
<b>Содержание в образцах ~ 0,15 мас. % Mo; серия Mo-0,15</b>								
80-Mo-0,15	80	–	<0,001	3,84	–	ам	394	5,9
300-Mo-0,15	300	–	–	–	–	ам	302	7,6
400-Mo-0,15	400	–	–	–	–	100% а	159	14,5
600-Mo-0,15	600	99,8	<0,001	0,072	0,146	–	29	53
800-Mo-0,15	800	–	–	–	–	26 % а, 74 % р	6,3	227
<b>Содержание в образцах ~ 0,3 мас. % Mo; серия Mo-0,3</b>								
80-Mo-0,3	80	–	<0,001	3,31	–	ам	326	7,1
300-Mo-0,3	300	–	–	–	–	ам	–	–
400-Mo-0,3	400	–	–	–	–	100 % а	211	7,3
600-Mo-0,3	600	99,6	<0,001	0,078	0,29	97 % а, 3 % р	15	103
800-Mo-0,3	800	–	–	–	–	39 % а, 61 % р	8	179
<b>Содержание в образцах ~ 0,8 мас. % Mo; серия Mo-0,8</b>								
80-Mo-0,8	80	–	<0,001	4,12	–	ам	285	8,1
300-Mo-0,8	300	–	–	–	–	ам	226	10,2
400-Mo-0,8	400	–	–	–	–	100% а	61	25
600-Mo-0,8	600	98,77	<0,001	0,064	0,82	100% а	17	90
800-Mo-0,8	800	–	–	–	–	35 % а, 65 % р	5,7	257
<b>Содержание в образцах ~1,3 мас. % Mo; серия Mo-1,3</b>								
80-Mo-1,3	80	–	<0,001	3,91	–	ам	132	17,5
300-Mo-1,3	300	–	–	–	–	ам	225	10,3
400-Mo-1,3	400	–	–	–	–	100 % а	142	10,8
600-Mo-1,3	600	98,1	<0,001	0,05	1,3	100 % а	15,7	91
800-Mo-1,3	800	–	–	–	–	38 % а, 62 % р	7,7	186
<b>Содержание в образцах ~ 2,6 мас. % Mo; серия Mo-2,6</b>								
80-Mo-2,6	80	–	–	–	–	ам	–	–
300-Mo-2,6	300	–	–	–	–	ам	–	–
400-Mo-2,6	400	–	–	–	–	100 % а	–	–
600-Mo-2,6	600	96,1	–	–	2,59	100 % а	–	–
800-Mo-2,6	800	–	–	–	–	45 % а, 55 % р	–	–
<b>Содержание в образцах ~ 3,1 мас. % Mo; серия Mo-3,1</b>								
300-Mo-3,1	300	–	–	–	–	ам	190	12,1
400-Mo-3,1	400	–	–	–	–	100 % а	148	10,4
600-Mo-3,1	600	95,4	–	–	3,09	100 % а	35	55
800-Mo-3,1	800	–	–	–	–	65% а, 35% р	8,3	238

Примечание: «–» — не определяли, «н.о» — не обнаружено, «ам» — рентгеноаморфная, «а» — анатаз, «р» — рутил.

Исследование ФКА синтезированных образцов диоксида титана, модифицированного молибденом, в реакции деградации красителей показало существование ее сложной зависимости от степени модифицирования, температуры термообработки и фазового состава (рис. 2). Очевидна избирательность ФКА Мо-модифицированных образцов диоксида титана при разрушении различных красителей. Так, при разрушении ферроина и метиленового синего наблюдаются схожие зависимости ФКА от температуры термообработки, в отличие от анилина.

ФКА Мо-модифицированного диоксида титана возрастает с повышением содержания Мо, причем при содержании молибдена от 0,15 до 1,3 мас. % степень ФКА непрерывно возрастает по мере трансформации анатаза в рутил и увеличения размера кристаллитов примерно от 20 до 200 нм (рис. 2, а, б). С повышением содержания Мо до 2,6–3,1 мас. % температурная зависимость ФКА приобретает максимальное значение в области 600 °С. В этой области температур заканчивается формирование анатаза, а с ее превышением начинается трансформация анатаза в рутил, доля которого в порошке с дальнейшим повышением температуры увеличивается.



**Рис 2.** Зависимость ФКА ( $E$ , %) Мо-модифицированных порошков диоксида титана от содержания Мо при различных температурах (числа на кривых, °С) по ферроину (а), метиленовому синему (б), анилину (в)

При рассмотрении зависимости ФКА от термообработки разрушение анилина снижается с повышением температуры термообработки (рис. 2, в), которая определяет сокращение удельной поверхности и повышение содержания рутила. У прокаленных при температуре 500 °С образцов со структурой анатаза наблюдается аномальная зависимость ФКА от содержания Мо:

- у образцов, содержащих 1,3 и 3,1 мас. % Мо, она минимальна (22,2 и 19,4 %);
- у образцов, содержащих от 0,15 до 0,8 мас. % Мо, — повышается от 17,6 до 44,2 %.

Очевиден сложный характер зависимости фотокаталитической активности полученных Мо-модифицированных образцов диоксида титана от температуры термообработки и связанными с этим структурными трансформациями. Исследования более подробных корреляций физико-химических свойств синтезированных композитов с их фотоактивностью в видимой области спектра солнечного света будут продолжены.

### Заключение

Предложен эффективный способ синтеза фотокаталитических материалов на основе диоксида титана и молибдена. Путем изучения фазовых переходов при изменении содержания от 0,15 до 3,1 мас. % Мо определены условия получения составов с различными соотношениями фаз: рентгеноаморфных продуктов, анатаза, рутила, оптимальные составы которых, в отличие от промышленного диоксида титана P25 фирмы Degussa, обладают значительной ФКА при облучении видимым светом.

### Список источников

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. Vol. 238. P. 37–38. DOI:10.1038/238037a0.

2. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г., Бурькина А. Л. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Металлургия, 1969. 456 с.
3. Фотостимулированные превращения в наноразмерных пленках  $\text{MoO}_3$  / Э. П. Суровой [и др.] // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 12. С. 2105.
4. Структура и свойства наногетерогенных пленок оксида титана, допированных оксидом молибдена / С. А. Завьялов [и др.] // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 12. С. 69–73.
5. Khan H., Berk D. Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2014. Vol. 111, No. 1. P. 393–414.
6. Пат. 2435733 Российская Федерация. Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т.: заявл. 20.07.10; опубл. 10.12.2011. Бюл. 34.
7. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева [и др.] // ДАН. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.

## References

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 1972, Vol. 238, pp. 37–38. DOI:10.1038/238037a0.
2. Samsonov G. V., Bulankova T. G., Burykina A. L. *Fiziko-himicheskie svoystva okislov*. [Physico-chemical properties of oxides]. Moskva, Metallurgiya, 1969, 456 p. (In Russ.).
3. Surovoj E. P., Borisova N. V., Bugerko L. N., Surovaya V. E., Ramazanova G. O. Fotostimulirovannye prevrashcheniya v nanorazmernykh plenках  $\text{MoO}_3$  [Photostimulated transformations in nanoscale  $\text{MoO}_3$  films]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Journal of Physical Chemistry], 2013, Vol. 87, No. 12, pp. 2105. (In Russ.).
4. Zav'yalov S. A., Pivkina A. N., Dalidchik F. I., SHub B. R., Monogarov K. A., Gajnutdinov R. V. Struktura i svoystva nanogeterogennykh plenok oksida titana, dopirovannykh oksidom molibdena [Structure and properties of nanoheterogenic titanium oxide films doped with molybdenum oxide]. *Himicheskaya fizika* [Chemical Physics], 2010, Vol. 29, No. 12, pp. 69–73. (In Russ.).
5. Khan H., Berk D. Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014. Vol. 111, No. 1, pp. 393–414.
6. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. *Sposob polucheniya fotokataliticheskogo nanokompозита, soderzhashchego dioksid titana. Patent 2435733 Rossii*. [A method for producing a photocatalytic nanocomposite containing titanium dioxide. Patent 2435733 of Russia]. Zayavl. 20.07.10, Opubl. 10.12.2011, Byul. 34.
7. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of titanium dioxide modified with tungsten]. *Doklady Rossijskoj akademii nauk* [Reports of the Russian Academy of Sciences], 2012, Vol. 443, No. 2, pp. 195–197. (In Russ.).

## Сведения об авторах

**В. А. Крысанова** — студентка;  
**М. Л. Беликов** — кандидат технических наук;  
**С. А. Сафарян** — студент.

## Information about the authors

**V. A. Krysanova** — Student;  
**M. L. Belikov** — PhD (Engineering);  
**S. A. Safaryan** — Student.

Статья поступила в редакцию 04.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 04.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 543.631:669.25  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.028

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В РАСТВОРАХ КОБАЛЬТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**Таисия Дмитриевна Кузина<sup>1✉</sup>, Галина Викторовна Короткова<sup>2</sup>, Александр Георгиевич Касиков<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, [taykuzina@yandex.ru](mailto:taykuzina@yandex.ru)

<sup>1, 2, 3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>[g.skiba@ksc.ru](mailto:g.skiba@ksc.ru)

<sup>3</sup>[a.kasikov@ksc.ru](mailto:a.kasikov@ksc.ru)

### Аннотация

С использованием метода газовой хромато-масс-спектрометрии изучен химический состав растворов кобальтового производства АО «Кольская ГМК». Установлено наличие ряда новых органических примесей в оборотном экстрагенте, и определено их влияние на физико-химические свойства экстракционной смеси. Обоснованы причины появления в растворах примесей эфиров, хлорпроизводных и фуранонов.

### Ключевые слова:

газовая хромато-масс-спектрометрия, кобальт, экстрагент, органические примеси

Original article

## DETERMINATION OF ORGANIC IMPURITIES IN COBALT PRODUCTION SOLUTIONS USING GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

**Taisiya D. Kuzina<sup>1✉</sup>, Galina V. Korotkova<sup>2</sup>, Alexandr G. Kasikov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, [taykuzina@yandex.ru](mailto:taykuzina@yandex.ru)

<sup>1, 2, 3</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>[g.skiba@ksc.ru](mailto:g.skiba@ksc.ru)

<sup>3</sup>[a.kasikov@ksc.ru](mailto:a.kasikov@ksc.ru)

### Abstract

Gas chromatography-mass spectrometry has been used for the analysis of cobalt production solutions by JSC "Kola MMC". The presence of some new organic impurities in the circulating extractant was established and their influence on the physicochemical properties of the extractant has been determined. The paper considers reasons for the appearance of esters and chlorine derivatives impurities in solutions.

### Keywords:

gas chromatography-mass spectrometry, cobalt, extractant, organic impurities

### Введение

Кобальт является стратегически важным для промышленности металлом. Каталитическая активность делает его востребованным в органическом синтезе, наличие радиоактивных изотопов — в медицине. Выступая компонентом многих сплавов, он увеличивает их износостойкость и препятствует коррозии. Непрерывно возрастает потребность в кобальте в электротехнике: около 60 % производимого в мире кобальта идет на производство аккумуляторов [1, 2]. Таким образом, наращивание темпов кобальтового производства при более эффективной переработке исходного сырья является приоритетной задачей современной металлургии.

На данный момент единственным в России производителем кобальтовых концентратов и металлического кобальта является АО «Кольская ГМК», где извлечение кобальта из руды производится методом жидкостной экстракции. Для удовлетворения потребности в металле высокого качества с 2016 г. введен в эксплуатацию участок «большого» кобальта производительностью 3000 т/год [1], технологическая схема которого приведена на рис. 1.

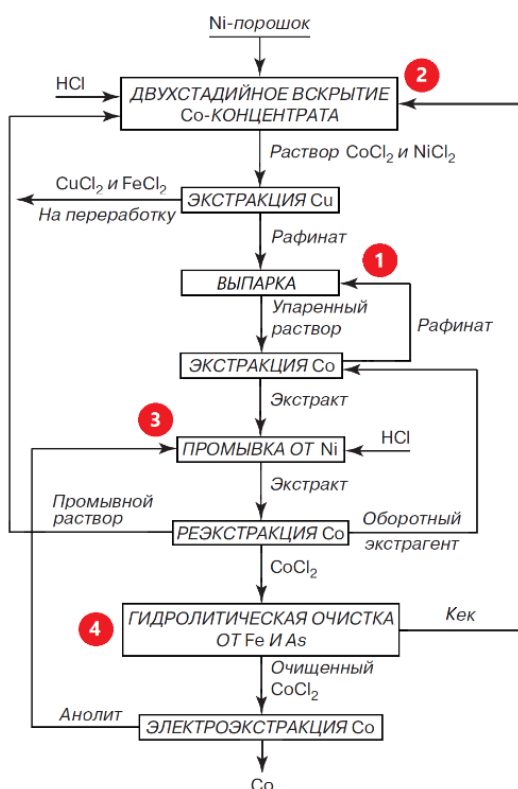


Рис. 1. Технологическая схема производства кобальта

Разбавителем выступают смеси ароматических и насыщенных алифатических углеводородов — Escaid и Solvesso. Раствор хлорида ТАА в разбавителе стабилизирован модификатором, представляющим собой смесь высших предельных алифатических спиртов с числом атомов углерода в радикале от 8 до 10 [4]. В исследуемой смеси содержание составляло, % об.: ТАА — 30, алифатических спиртов — 15, разбавителя — 55.

Кинематическую вязкость органических растворов определяли методом капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра ВПЖ-2, диаметр 0,99 мм; плотность — при помощи стандартного набора ареометров АОН-1 ГОСТ 18481-81. Измерения проводились при 30 °С.

Определение состава органических смесей производили при помощи хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010 фирмы SHIMADZU с гелием в качестве газа-носителя. Для разбавления проб использовали раствор дихлорметана. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS с фенилметилсиликоновой неподвижной фазой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной пленки 0,25 мкм. Параметры устройства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия хромато-масс-спектрометрического определения

Параметры хроматографа	
Начальная температура колонки	40 °С в течение 3 мин
Температура инжектора	300 °С
Температурная программа колонки	Нагрев 10 °С/мин до 300 °С
Конечная температура колонки	300 °С в течение 10 мин
Деление потока	1:5
Объем вводимой пробы	1 мкл
Скорость потока гелия в колонке	1 мл/мин
Параметры масс-спектрометра	
Температура ионного источника	200 °С
Температура интерфейса	310 °С
Тип ионизации	Электронный удар, 70 эВ
Диапазон сканирования	35–500 м/з

Загрязнение технологических растворов органическими примесями, как правило, существенно влияет на их переработку. Уточнение состава примесей, их физико-химических характеристик и путей попадания в растворы является актуальной задачей с точки зрения оптимизации технологического процесса и улучшения качества продукции. Одним из наиболее эффективных способов определения состава органических примесей является метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), который позволяет определять индивидуальные соединения в многокомпонентных смесях [3].

Цель настоящей работы — изучение химического состава обратного экстрагента и органических примесей, присутствующих в растворах кобальтового производства.

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования был выбран экстрагент для извлечения кобальта, используемый на Кольской ГМК. Основу экстрагента составляет смесь технических третичных аминов (ТАА) производства фирм BASF (Германия) и ООО «ЖИЮЭ ХИМПРОМ» (Китай). Углеводородные радикалы аминов содержат от 8 (триоктиламин, ТОА) до 10 (тридециламин, ТДА) атомов углерода.

## Результаты и обсуждение

Исследование физико-химических свойств растворов показало, что вязкость оборотного экстрагента возросла по сравнению с вязкостью исходной экстракционной смеси (33,12 мПа·с) и составила 51,70 мПа·с. Увеличение вязкости, очевидно, приводит к более медленному расслаиванию фаз и снижению емкости экстракционной смеси по кобальту. В результате уменьшается эффективность разделения металлов в экстракционном процессе, а концентрация никеля в реэкстрактах возрастает [1].

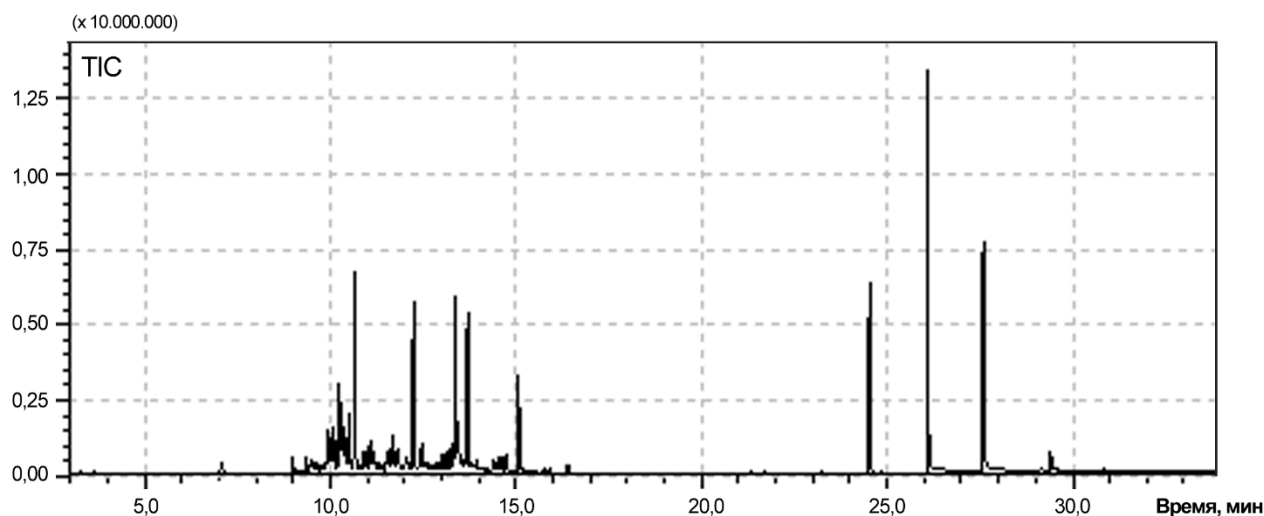
Изменение физико-химических характеристик экстрагента можно объяснить следующим. Со временем из органической фазы вымываются 2-этилгексан-1-ол и октан-1-ол, а концентрация более вязкого декан-1-ола увеличивается (табл. 2). Ранее установлено, что состав ТАА китайского производства изменился и отличается более высоким содержанием ТДА [1], что также могло выступить причиной возрастания вязкости.

Таблица 2

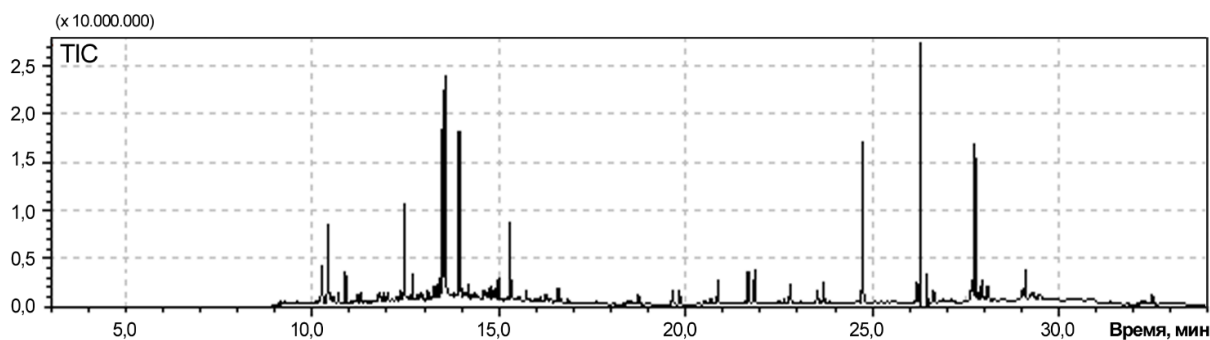
Физико-химические свойства компонентов модификатора при температуре 20 °С [5]

Соединение	Растворимость в воде, г/л	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Динамическая вязкость $\eta \cdot 10^3$ , Па·с
Октан-1-ол	0,30	0,829	7,3 (25 °С)
2-Этилгексан-1-ол	0,88	0,834	9,8
Декан-1-ол	0,037	0,830	13,8

На рис. 2 представлены хромато-масс-спектры исходного и оборотного экстрагентов. Было обнаружено, что, помимо компонентов исходной органической смеси, в составе оборотного экстрагента присутствуют моноклорпроизводные, органические кислоты и эфиры. Кроме того, содержание ТАА в оборотном экстрагенте оказалось примерно в 2 раза меньше, чем в исходном.



*a*



*б*

Рис. 2. Хроматограмма исходного (*a*) и оборотного (*б*) экстрагента по полному ионному току



В табл. 3 приведена частичная расшифровка продуктов хлорирования и окисления, найденных на хроматограмме оборотного экстрагента, с указанием их плотности. На основании полученных данных было сделано предположение, что органические примеси оказывают влияние на вязкость экстрагента.

Таблица 3

Органические примеси, обнаруженные в оборотном экстрагенте кобальтового производства

Время удерживания, мин	Содержание в пробе, %	Сходимость, %	Соединение	Плотность $d$ при 20 °С, г/см <sup>3</sup> [5]
10,259	2,12	97	Octane, 1-chloro-	0,8738
13,479	7,28	96	Nonane, 1-chloro-	0,8706
19,848	0,64	91	Octanoic acid, octyl ester	0,8554
20,689	0,26	93	Octane, 1,1'-oxybis-	0,82
21,851	1,66	92	Octanoic acid, decyl ester	–
22,630	0,20	95	Decane, 1,1'-oxybis-	0,822
23,699	0,95	92	Decanoic acid, decyl ester	0,862

Помимо компонентов оборотной экстракционной смеси, в поступающих на электролиз кобальтовых, в растворах было диагностировано наличие примесей нескольких видов фуранонов. В отличие от третичных аминов, эти примеси не соосаждались с гидроксидом железа на этапе очистки растворов хлорида кобальта, заключавшейся в их обработке карбонатом кобальта при высоком окислительно-восстановительном потенциале. Как следствие, поступление примесей фуранонов на электроэкстракцию кобальта сопровождалось образованием питтинга на катодном металле. Устранить питтинг удалось только после проведения очистки кобальтового электролита на активированном угле.

Для выяснения причины появления новых органических соединений в экстрагенте и кобальтовых растворах была проанализирована технологическая схема кобальтового производства. На рис. 1 красными точками обозначены этапы, где происходило наиболее интенсивное термическое и химическое воздействие на унесенный и растворенный экстрагент. Загрязнение растворов могло происходить в четырех точках: при попадании экстрагента на выпарку 1; при вскрытии кобальтового концентрата 2; при промывке экстракта смесью соляной кислоты и кобальтового анолита 3; на этапе гидролитической очистки 4.

На этапах 1 и 2 образование новых органических соединений возможно в результате взаимодействия следов экстрагента с концентрированной соляной кислотой. С другой стороны, замещение гидроксильной группы на атом галогена под действием концентрированного раствора соляной кислоты маловероятно, поскольку хлорид-ион в таких системах сильно сольватирован [6]. Затруднительно объяснить также образование карбоновых кислот и сложных эфиров. Действительно, в исходной экстракционной смеси, выдержанной на высоком хлоридном фоне в течение месяца, органические примеси обнаружены не были.

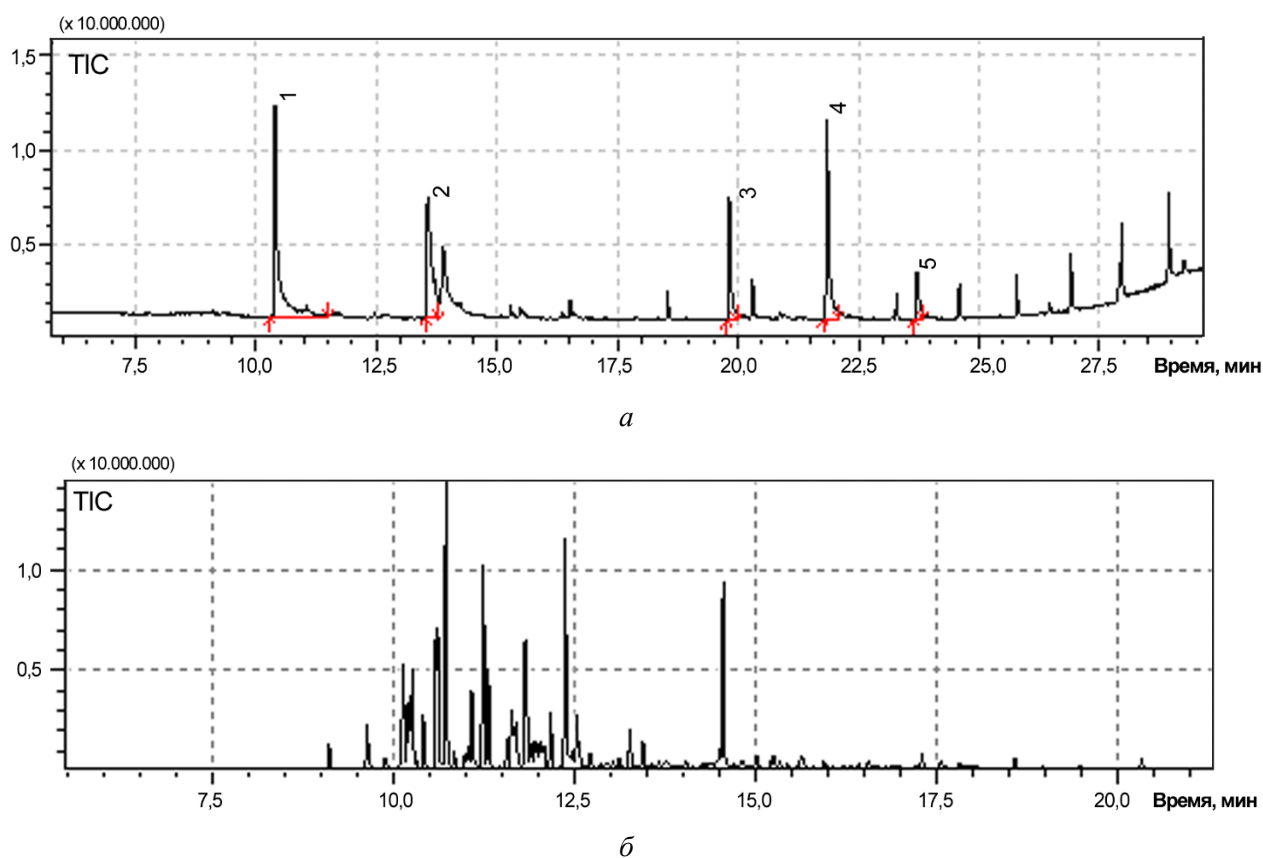
В точках 3 и 4 компоненты органической смеси взаимодействуют с активным хлором. Так, на этапе промывки хлор поступает с кобальтовым анолитом; на этапе гидролитической очистки в присутствии катионов кобальта гипохлорит натрия NaClO легко разлагается с образованием паров хлора и газообразного кислорода, что обуславливает высокий окислительный потенциал процесса [7]. Первичные спирты в смеси, поступающей на гидролитическую очистку, могут взаимодействовать с NaClO с образованием соответствующих альдегидов и карбоновых кислот [8]. Продуктами реакции этерификации между кислотами и спиртами являются сложные эфиры. Появление на хромато-масс-спектре экстрагента хлоралканов может быть связано с взаимодействием алифатических углеводородов разбавителя со свободным хлором [6].

В настоящей работе изучено взаимодействие активного хлора, получаемого при разложении гипохлорита натрия в растворе, с каждым из индивидуальных компонентов экстракционной смеси. Результаты хромато-масс-спектрометрического определения показали, что реакция хлора со спиртами в присутствии хлорида кобальта приводит к образованию сложных эфиров (рис. 3, а), а с разбавителем Solvesso — хлорпроизводных (рис. 3, б).

Важно отметить, что взаимодействие ТАА с активным хлором в течение 8 часов при температуре 80 °С не сопровождалось образованием хлорпроизводных или оксидов аминов, но приводило



к увеличению вязкости ТАА. Данный факт может указывать на частичную полимеризацию ТАА, что подтверждается уменьшением площади пиков третичных аминов на хроматограмме обратного экстрагента.



**Рис. 4.** Хроматограмма продуктов взаимодействия смеси октан-1-ола и декан-1-ола (а) и разбавителя Solvesso (б) со свободным хлором по полному ионному току

## Выводы

Методом ГХ-МС исследован состав органических примесей в растворах кобальтового производства АО «Кольская ГМК». Установлено, что в ходе эксплуатации вязкость экстрагента для извлечения кобальта увеличилась. Изменение свойств экстракционной смеси объясняется вымыванием из нее более растворимых спиртов, увеличением содержания ТДА и наличием примесей окисленных форм. Причина появления примесей — частичное окисление компонентов исходной смеси свободным хлором на этапах гидролитической очистки и промывки экстракта смесью соляной кислоты и кобальтового анолита.

## Список источников

1. Касиков А. Г. Развитие технологий производства Кольского кобальта. 80 лет пути // Химическая технология. 2020. № 8. С. 364–372.
2. ИСТ 12-2019. Производство никеля и кобальта. Введ. 2020-03-01. М.: Бюро НДТ, 2019. 195 с.
3. Гладилович В. Д., Подольская Е. П. Возможности применения метода ГХ-МС (обзор) // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 4. С. 36–49.
4. Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Хомченко О. А. Освоение экстракционной технологии нового кобальтового производства в АО «Кольская ГМК» // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 14–19.
5. PubChem. Open Chemistry Database. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 13.03.2021).
6. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.
7. Sandin S. Catalyzed and Uncatalyzed Decomposition of Hypochlorite in Dilute Solutions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. No. 54. P. 3767–3774.

8. Hudlický M. Oxidation in Organic Chemistry. ACS monograph 186. Washington: American Chemical Society, 1990. 456 p.

#### References

1. Kasikov A. G. Razvitie tekhnologij proizvodstva Kol'skogo kobal'ta. 80 let puti. [Development of technologies for the production of Kola cobalt. 80 years of travel]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2020, No. 8, pp. 364–372. (In Russ.).
2. *IST 12-2019. Proizvodstvo nikelya i kobal'ta. Vved. 2020-03-01* [IST 12-2019. Nickel and cobalt production. Introduction. 2020-03-01]. Moskva, Byuro NDT, 2019, 195 p.
3. Gladilovich V. D., Podol'skaya E. P. Vozможности primeneniya metoda GH-MS (obzor). [Possibilities of using the GC-MS method (overview)]. *Nauchnoe priborostroenie* [Scientific instrumentation], 2010, Vol. 20, No. 4, pp. 36–49. (In Russ.).
4. Kasikov A. G., D'yakova L. V., Homchenko O. A. Osvoenie ekstrakcionnoj tekhnologii novogo kobal'tovogo proizvodstva v AO "Kol'skaya GMK" [Mastering the extraction technology of a new cobalt production in JSC "Kola MMC"]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 1, pp. 14–19. (In Russ.).
5. PubChem. Open Chemistry Database. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (accessed 13.03.2021).
6. Sajks P. *Mekhanizmy reakcij v organicheskoy himii* [Mechanisms of reactions in organic chemistry]. Moskva, Himiya, 1991, 448 p.
7. Sandin S. Catalyzed and Uncatalyzed Decomposition of Hypochlorite in Dilute Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, No. 54, pp. 3767–3774.
8. Hudlický M. Oxidation in Organic Chemistry. ACS monograph 186. Washington, American Chemical Society, 1990, 456 p.

#### Сведения об авторах

**Т. Д. Кузина** — студент 3-го курса бакалавриата;  
**Г. В. Короткова** — ведущий инженер;  
**А. Г. Касиков** — кандидат химических наук.

#### Information about the authors

**T. D. Kuzina** — third-year Undergraduate Student;  
**G. V. Korotkova** — Leading Engineer;  
**A. G. Kasikov** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 07.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 09.07.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 66.091.3:546.185:546[41+46+824]  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.029

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЛАУКОНИТА

**Елена Васильевна Кузнецова**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, m.maslova@ksc.ru*

### Аннотация

Методом потенциометрического титрования исследованы кислотно-основные свойства поверхности глауконита. С помощью модели поверхностного комплексообразования с постоянной обменной емкостью показано, что в кислой области pH доминирующими являются положительно заряженные поверхностные центры и обменные центры, в нейтральной и щелочной области — отрицательно заряженные центры. Получены соответствующие константы кислотно-основного равновесия. Полученные данные были использованы при изучении сорбции кадмия и свинца на глауконите.

### Ключевые слова:

глауконит, кислотно-основные свойства, модель поверхностного комплексообразования, сорбционная способность

Original article

## STUDY OF THE SURFACE PROPERTIES OF GLAUCONITE

**Elena V. Kuznetsova**

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, m.maslova@ksc.ru*

### Abstract

The acid-base properties of the glauconite surface has been studied by potentiometric titration. Using a surface complexation model with a constant exchange capacity, it was shown that positively charged surface centers and exchange centers dominate in the acidic pH region, and negatively charged centers dominate in the neutral and alkaline regions. The corresponding constants of acid-base equilibrium have been calculated. The data obtained were used to study the sorption of cadmium and lead on glauconite.

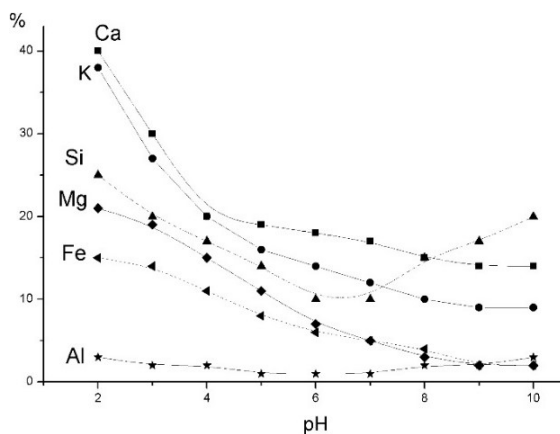
### Keywords:

glauconite, acid-base properties, surface complexation model, sorption capacity

Использование глинистых минералов в качестве сорбентов осложнено процессами их частичного растворения, что вызывает опасность вторичного загрязнения очищаемой воды структурообразующими катионами минерала. Поэтому предварительно было проверено растворение глауконита при различных pH среды. Для определения растворимости элементов минерала навеску материала помещали в раствор с заданным значением pH, которое устанавливали, добавляя растворы 0,1N HCl или 0,05N NaOH. Суспензию глауконита ( $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре и жидкую фазу после фильтрования анализировали с помощью атомно-адсорбционного спектрометра Perkin-Elmer 3100 (относительная погрешность измерения  $\pm 3 \%$ ).

Согласно приведенным данным на рис. 1, наибольшее растворение минерала наблюдается в кислой области pH, при этом выщелачиваются как межслоевые  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^{+}$ , так и структурообразующие катионы. При переходе в щелочную область выход межслоевых катионов постепенно уменьшается и практически не изменяется при  $\text{pH} > 8$ . Для алюминия и кремния минимальная степень выщелачивания приходится на нейтральную область pH, что отражает их амфотерные свойства.

В целом зависимость растворения минерала от pH среды — это комбинация поведения поверхностных центров. Для глауконита железо и магний-гидроксильные центры сосредоточены на краях, а силоксановые и алюминольные центры оккупируют базальный план. Они имеют различные позиции в кристаллической структуре и, следовательно, обладают различной энергией активации растворения. Поверхность оксидов характеризуется определенным значением  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ . Для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эти величины 2 и 9,1 соответственно [1]. Это означает, что в кислой области pH алюминийевые поверхностные центры строго протонированы ( $> \text{Al-OH}_2^+$ ) и более реакционноспособны, чем незаряженные



**Рис. 1.** Степень выщелачивания, %, структурообразующих катионов в растворе в зависимости от pH среды

свидетельствует о том, что в октаэдрических слоях связь катионов с кислородом более слабая, чем в тетраэдрических слоях. Поскольку октаэдрические позиции структурно неэквивалентны, то обладают различной энергией. Скорость выщелачивания октаэдрических катионов коррелируется с их ионным радиусом и степенью октаэдрического заполнения. Близость ионных радиусов железа и магния (78 и 72 Å) и их положение в слоевой структуре предполагает конгруэнтное растворение этих компонентов. Более быстрое растворение магния по сравнению с железом определяется энергией активации поверхностного комплекса [2].

Очевидно, что сорбционные свойства минерала будут определяться как ионообменными реакциями, так и реакциями поверхностного комплексообразования. Поэтому представляло интерес провести кислотно-основное титрование глауконита и определить электростатический заряд, который образуется на оксидной минерала в результате кислотно-основных реакций. Известно [3–4], что ионообменные реакции обычно протекают на базальной поверхности, где сосредоточены центры, имеющие нескомпенсированный структурный заряд. Для глинистых минералов этот заряд оказывается отрицательным, и протекающая на этих местах сорбция катионов слабо зависит от pH раствора. Адсорбционные центры с переменным зарядом сосредоточены на краях, оканчивающихся алюмоиольными или силаноиольными группами, которые могут принимать или отдавать ион водорода, в результате чего возникает нескомпенсированный поверхностный заряд. В отличие от ионного обмена, поверхностное комплексообразование определяется pH среды.

Исходя из структурных особенностей глауконита были приняты следующие предположения:

1) гидроксильные группы базального плана не являются реакционноспособными и поверхность свободна от pH-зависимого заряда;

2) алюмоиольные и силаноиольные центры на краях минерала могут принимать и отдавать ионы водорода. Исходя из значения  $pH_{ТНЗ}$  для гидроксидов алюминия и кремния следует, что в кислой и нейтральной области pH алюмоиольные группы оксида алюминия заряжены положительно, а силаноиольные группы оксида кремния — отрицательно;

3) межслоевые ионы могут обмениваться с находящимися в растворе ионами водорода.

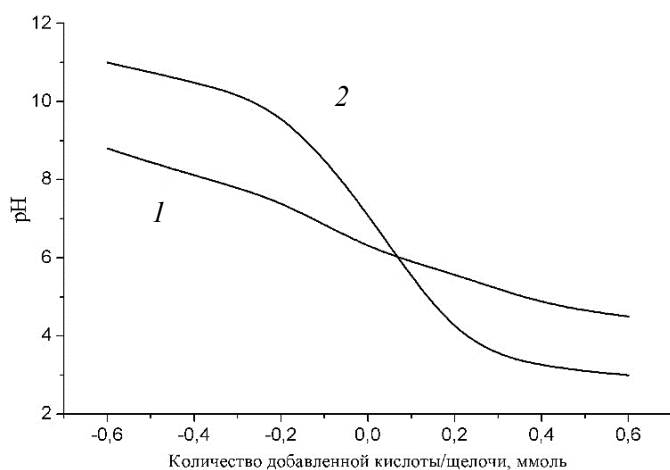
Поверхностное комплексообразование на глауконите изучали методом потенциометрического титрования [5]. Для этого суспензию минерала концентрации 10 г·л<sup>-1</sup> в 0,1М растворе NaCl помещали в ячейку закрытого типа, через которую для удаления растворенного CO<sub>2</sub> продували азот в течение 2 часов. Азот предварительно пропускали через водные растворы 10 % NaOH, 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а затем дистиллированную воду и 0,1М водный раствор NaCl. Установка для потенциометрического титрования состояла из pH-метра PW 9432, снабженного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и вспомогательным хлорсеребряным (ЭВЛ-1М1) электродами, и микродозиметра. Измерение ЭДС проводили с погрешностью ±1 мВ. Поправку на диффузионный потенциал, связанный с изменением кислотности, не вводили.

В суспензию при постоянном перемешивании добавляли по 0,1 мл 0,1N HCl до значения pH 2 и проводили обратное титрование раствором 0,05N NaOH до pH 10. Титрование проводили в атмосфере

кремниевые поверхностные центры (>Si-OH). В щелочной области pH главную роль играют депротонированные >SiO<sup>-</sup>-группы.

Следовательно, растворение тетраэдрических слоев глауконита в зависимости от pH среды определяется двумя процессами: в кислой области растворение лимитировано выщелачиванием кремния, в щелочной — алюминия.

Поведение октаэдрических катионов можно проследить на примере железа и магния. Точка нулевого заряда для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 8,5, для MgO — 12,3 [1], и поэтому выщелачивание октаэдрических катионов наиболее активно протекает в кислой области pH. При переходе в нейтральную и щелочную область на поверхности глауконита доминируют неактивные >FeOH- и >MgOH-комплексы и выщелачивание катионов резко снижается. Повышенная миграционная способность октаэдрических катионов в кислой среде



**Рис. 2.** Кривые потенциометрического прямого (1) и обратного (2) титрования глауконита

KCl были рассчитаны с помощью компьютерной программы FITEQL 3,1 [7]. Оптимизация выполнялась настраиванием соответствующих параметров в программе. Полученные данные представлены в таблице.

Константы равновесия  
для реакций поверхностного комплексообразования на глауконите

Параметры	Ионная сила электролита		
	0,1	0,01	0,001
Log K <sub>1</sub>	4,77	5,12	5,15
Log K <sub>2</sub>	-7,63	-7,27	-7,56
Log K <sub>3</sub>	4,53	3,55	3,65
Log K <sub>4</sub>	-6,80	-6,80	-6,80

Взаимодействие протонов со структурно-заряженными центрами (X) на глауконите можно представить как катионообменную реакцию:



Реакцию депротонирования на краевых адсорбционных центрах =SOH в соответствии с амфотерным характером OH-групп запишем в виде:



С учетом того, что глауконит подвергается частичному растворению в процессе титрования с переходом катионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> (3+) в раствор, мы сделали предположение, что они могут реагировать с обменными =XK и поверхностными =XOH группами в соответствии с реакциями:



Среди двухвалентных катионов структурообразующих катионов кальция и магний обладают наибольшей способностью к выщелачиванию из глауконита. Для упрощения расчетов мы выбрали эти катионы в данной модели.

На основе полученных данных с использованием модели постоянной обменной емкости была построена диаграмма распределения поверхностных центров на глауконите в зависимости от pH среды (рис. 3). Очевидно, что в кислой области pH доминирующими являются положительно заряженные поверхностные центры и обменные центры, в нейтральной и щелочной области — отрицательно заряженные центры.

Согласно теории поверхностного комплексообразования, на поверхности минералов в водных суспензиях присутствуют поверхностные адсорбционные центры с переменным зарядом,

азота. Адсорбционное равновесие считалось достигнутым, если значение потенциала изменялось менее чем на 1 мВ/ч. Равновесную концентрацию H<sup>+</sup> рассчитывали по уравнению Нернста.

В качестве холостого опыта титровали аналогичным образом соответствующий раствор после прямого титрования, для чего проводили обратное титрование жидкой фазы, отделенной центрифугированием. Результаты титрования представлены на рис. 2.

Для обработки полученных результатов была использована модель постоянной обменной емкости (ССМ), предложенная Дзюмбаком и Морелом [6]. Константы равновесия для вышеприведенных реакций на поверхности глауконита в 0,1М растворе

появляющиеся в результате протонирования или депротонирования гидроксильных групп на базальной или краевой поверхности тетраэдрических или октаэдрических слоев.

Наиболее известный метод определения плотности поверхностного заряда — сравнение кривых титрования минеральных суспензий и холостых экспериментов:

$$\begin{aligned}(C_A - C_B)_{\text{глаук}} &= (H^+) - (OH^-) + (=XOH_2^+) - (=XO^-) \\ (C_A - C_B)_{\text{холл}} &= ((H^+) - (OH^-)) \\ \Delta(C_A - C_B) &= (=XOH_2^+) - (=XO^-)\end{aligned}$$

Плотность поверхностного заряда рассчитывается как  $\sigma = (F/AS) \Delta(C_A - C_B)$ , где  $F$  — постоянная Фарадея, Кл/моль;  $S$  — удельная поверхность минерала, м<sup>2</sup>/г;  $A$  — концентрация минеральной суспензии, моль/л.

Результаты расчетов представлены на рис. 4. Полученные данные свидетельствуют о том, что поверхность минерала в нейтральной и щелочной области pH заряжена отрицательно и может присоединять положительно заряженные катионы из растворов. В кислой области pH поверхность заряжена положительно, и, следовательно, доминирующими будут ионообменные реакции.

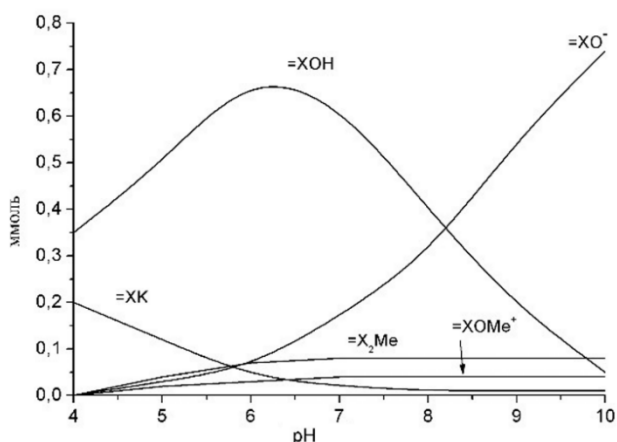


Рис. 3. Диаграмма распределения поверхностных центров на глауконите в зависимости от pH среды

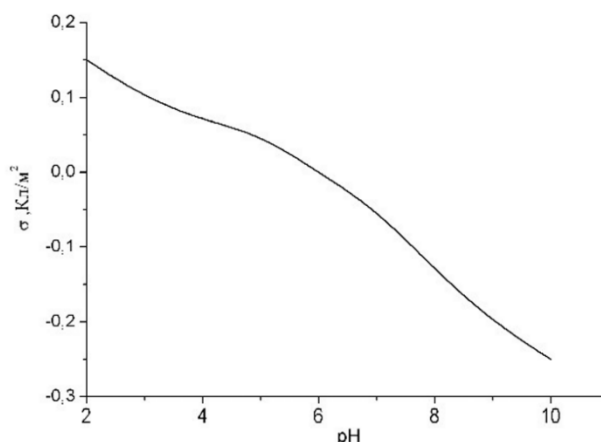


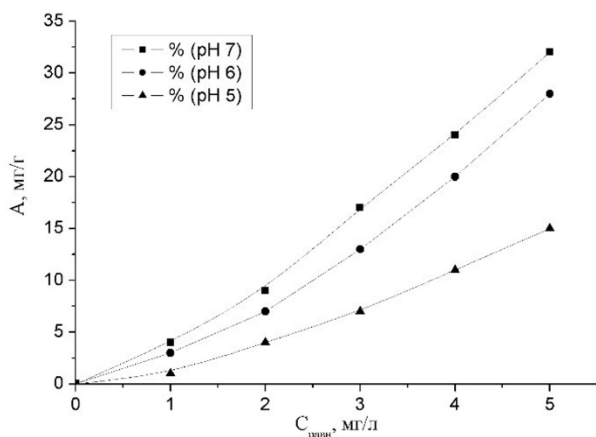
Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда глауконита от pH среды

Более подробно мы остановились на изучении сорбционной способности глауконита по отношению к токсичным тяжелым металлам, таким как свинец и кадмий. Основными источниками поступления этих веществ в сточные воды являются производства по переработке аккумуляторных батарей и гальванические производства.

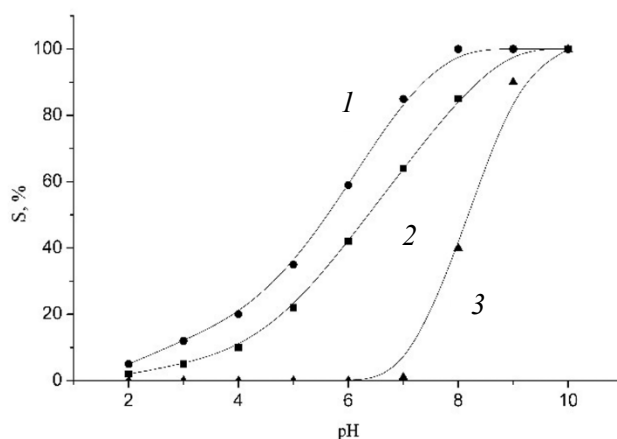
Рабочие растворы готовили из солей  $Cd(NO_3)_2$  и  $Pb(NO_3)_2$ , концентрация металлов в растворе менялась от 0,5 до 50 мг/л, pH растворов корректировали добавлением 1N  $HNO_3$  или 1N  $NaOH$ . На рис. 5 представлены изотермы сорбции ионов кадмия при различной кислотности среды. Как и следовало ожидать, сорбционная способность глауконита увеличивается с повышением pH.

Известно, что до  $pH = 7$  основная доля кадмия в растворе находится в виде  $Cd^{2+}$ , осаждение гидроксида металла начинается при  $pH = 8,2$ . Для исключения влияния осаждения кадмия на его общее количество, удаленное из раствора глауконитом, были построены зависимости удаления иона кадмия из раствора при различных pH в присутствии глауконита и в отсутствие минеральной фракции (рис. 6). Для этого навески глауконита в количестве 0,5 г приводили в контакт с раствором металла (10 мг/л  $Cd^{2+}$ ) заданного значения pH, которое корректировали добавлением 1N растворов  $NaOH$  или  $HNO_3$ . Соотношение жидкой и твердой фаз составляло 1:200. По достижении равновесия раствор отделяли от сорбента и по результатам анализа фильтрата рассчитывали количество поглощенного металла в процентах от исходного. В случае холостого опыта навеска глауконита не вносилась.

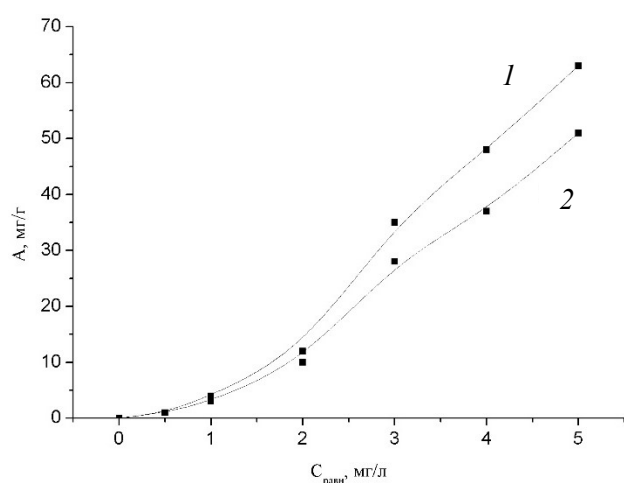
Исходя из полученных зависимостей, при  $pH > 7$  поглощение кадмия глауконитом сопровождается процессом осаждения гидроксида кадмия на поверхности минерала. Очевидно, что до  $pH = 7$  основной механизм поглощения кадмия из растворов — ионообменная сорбция. Дальнейшее повышение pH ведет к появлению в растворе  $CdOH^+$ , адсорбирующегося на поверхности глауконита по механизму поверхностного комплексообразования и гидроксидных форм  $Cd(OH)_2$ , которые осаждаются на поверхности минерала. Доля ионообменной сорбции с повышением pH уменьшается.



**Рис. 5.** Изотермы сорбции ионов кадмия на глауконите



**Рис. 6.** Степень удаления ( $S$ ) ионов кадмия из раствора глауконитом при Т:Ж = 1:200 (1), 1:30 (2) и в отсутствие минерала (3) в зависимости от pH среды



**Рис. 7.** Изотермы сорбции катионов свинца глауконитом при pH = 4 (1) и pH = 5 (2)

свинца глауконитом протекает по ионообменному механизму. Стоит отметить, что адсорбционная способность минерала к названному иону практически в 2 раза выше, чем к кадмию. Это объясняется большим ионным радиусом и, следовательно, меньшей гидратной оболочкой иона свинца, что позволяет ему проникать в межслоевое пространство глауконита без существенных стерических затруднений.

Полученные данные позволяют предположить о принципиальной возможности использования глауконита в процессах сорбционной очистки от тяжелых токсичных металлов.

## Литература

1. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems // Chem. Rev. 1965. Vol. 65. P. 177–198.
2. Wieland E., Wehrli B., Stumm W. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. Vol. 52. P. 1969–1981.
3. McKinley J. P., Zachara J. M., Smith S. C., Turner G. D. // Clays Clay Minerals. 1995. Vol. 43. P. 586.
4. Osman M. A., Moor Ch., Caseri W. R., Suter U. W. // J. Colloid Interface Sci. 1999. Vol. 209. P. 232.
5. Du Q., Sun Z., Forsling W., Tang H. // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 187. P.135.
6. Dzombak D. A., Morel F. M. Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide. NY: Wiley. 1990.
7. Westall J. C. "FITEQL": a program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Oregon State Univ. 1982.

## References

1. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 1965, Vol. 65, pp. 177–198.
2. Wieland E., Wehrli B. and Stumm W. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, Vol. 52, pp. 1969–1981.
3. McKinley J. P., Zachara J. M., Smith S. C., Turner G. D. *Clays Clay Minerals*, 1995, Vol. 43, pp. 586.
4. Osman M. A., Moor Ch., Caseri W. R., Suter U. W. J. *Colloid Interface Sci.*, 1999, Vol. 209, pp. 232.
5. Du Q., Sun Z., Forsling W., Tang H. J. *Colloid Interface Sci.*, 1997, Vol. 187, pp. 135.
6. Dzombak D. A., Morel F. M. *Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide*. New York, Wiley, 1990.
7. Westall J. C. “FITEQL”: a program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Oregon State Univ., 1982.

## *Сведения об авторе*

**Е. В. Кузнецова** — инженер-исследователь.

## *Information about the authors*

**E. V. Kuznetsova** — Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 22.02.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 22.02.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 544.653.1  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.030

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ ТИПА ВНЖ

*Ольга Геннадьевна Кузнецова*<sup>1✉</sup>, *Александр Михайлович Левин*<sup>2</sup>, *Михаил Анатольевич Севостьянов*<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова, Москва, Россия*

<sup>1</sup>*olyakolya@mail.ru*

<sup>2</sup>*levin@deda.ru*

<sup>3</sup>*cmakp@mail.ru*

### Аннотация

Исследован процесс электрохимической переработки тяжелого вольфрамового сплава типа ВНЖ (мас. %: 80 W, 16 Ni, 4 Fe) под действием постоянного и переменного тока промышленной частоты в аммиачно-щелочном растворе. Установлено, что процесс сопровождается переходом вольфрама из сплава в раствор и образованием микродисперсного порошка на основе железа и никеля.

### Ключевые слова:

тяжелые вольфрамовые сплавы, сплавы ВНЖ, электролиз, постоянный ток, переменный ток, вольфрам, никель, порошки, аммиачно-щелочные растворы

### Финансирование

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

Original article

## OBTAINING MICRODISPERSED IRON-NICKEL POWDER IN THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF VNZh TYPE HEAVY TUNGSTEN ALLOYS

*Olga G. Kuznetsova*<sup>1✉</sup>, *Alexander M. Levin*<sup>2</sup>, *Mikhail A. Sevostyanov*<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup>*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Moscow, Russia*

<sup>1</sup>*olyakolya@mail.ru*

<sup>2</sup>*levin@deda.ru*

<sup>3</sup>*cmakp@mail.ru*

### Abstract

The process of electrochemical processing of the VNZh type heavy tungsten alloy (wt. %: 80 W, 16 Ni, 4 Fe) under the action of direct and alternating current of industrial frequency in an ammonia-alkaline solution has been investigated. It was found, that the process is accompanied by the transition of tungsten from the alloy to the solution and the formation of a microdispersed powder, based on iron and nickel.

### Keywords:

heavy tungsten alloys, VNZh alloy, electrolysis, direct current, alternating current, tungsten, nickel, powders, ammonia-alkaline solutions

### Funding

The work was performed under Government Order No. 075-00328-21-00.

Переработка отходов вольфрамовых сплавов типа ВНЖ является одним из доступных путей рециркуляции вольфрама. Современные тенденции в разрабатываемых процессах рециклинга вольфрама из тяжелых вольфрамовых сплавов (ТВС) заключаются в их измельчении, гидromеталлургическом растворении и получении чистого вольфрама или его соединений, преимущественно в виде порошков [1]. Промышленное измельчение ТВС отличается высокими затратами энергии и экологическими проблемами. Существуют нестандартные методы их измельчения, например электроэрозионное диспергирование [2], которые позволяют получать порошки, близкие по составу перерабатываемому сплаву ВНЖ. Также возможно применение дезинтегратора [3] для измельчения отходов сплава ВНЖ с использованием в качестве диспергирующей жидкости раствора трехвалентного сернокислого железа и получением мелкодисперсного порошка вольфрама.

Для переработки измельченных сплавов типа ВНЖ могут применяться химические методы, однако они основаны на использовании агрессивных реагентов. В работе [4] измельченные отходы тяжелых вольфрамовых сплавов растворяли в смеси соляной, азотной и плавиковой кислот с переходом всех компонентов сплава в раствор, далее осаждали вольфрамовую кислоту и подвергали ее водородному восстановлению до металлического вольфрама. В работе [5] измельченные отходы сплава ВНЖ (размер частиц менее 500 мкм) подвергали растворению в 30 %-м растворе  $H_2O_2$  при температуре 60 °С, далее осаждали вольфрамовую кислоту и прокачивали ее с получением мелкодисперсного оксида вольфрама ( $WO_3$ ).

Авторы [6, 7] обосновали целесообразность электрохимической переработки ТВС типа ВНЖ с использованием солянокислых электролитов, в том числе с добавлением хлорида натрия, с целью выщелачивания железо-никелевой связки сплава и переходом в шлам металлического вольфрама. Однако в связи с каркасной структурой нахождения вольфрама в сплаве ВНЖ [8] указанный метод представляется эффективным лишь для измельченных отходов сплава ВНЖ. Применение электролиза под действием постоянного тока для переработки сплавов типа ВНЖ в аммиачно-щелочных электролитах [9, 10] с целью перевода вольфрама в раствор сопровождается высокими показателями процесса, однако и в этом случае, если крупность перерабатываемого материала недостаточно мала, наблюдается значительное снижение скорости растворения сплава по мере выщелачивания вольфрама с его поверхности и обогащение ее по никелю и железу. Удаление никеля и железа с поверхности сплава может быть осуществлено под воздействием переменного электрического тока. Поляризация индивидуальных никеля и железа переменным током в щелочных растворах сопровождается их окислением и осыпанием оксидов в виде ультрамелкодисперсных порошков, которые после восстановления водородом могут быть применены в каталитических процессах [11].

Следует отметить, что применение исключительно переменного электрического тока промышленной частоты для переработки сплава ВНЖ в щелочных и аммиачно-щелочных растворах изучалось в работах [12, 13]. Было установлено, что процесс сопровождается значительно более низким выходом по току по сравнению с использованием постоянного тока [9, 13].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электрохимической переработки отходов ТВС типа ВНЖ, включающего поочередное применение постоянного и переменного электрического тока в аммиачно-щелочном растворе с переводом вольфрама в раствор и получением мелкодисперсного порошка на основе оксидов никеля и железа. При этом пропадает необходимость в предварительном измельчении отходов ТВС, а также минимизируется негативное воздействие на окружающую среду за счет применения более экологически безопасных реагентов.

Электрохимическую переработку сплава типа ВНЖ (мас. %: 80 W, 16 Ni, 4 Fe) осуществляли под поочередным воздействием постоянного и переменного тока. Растворение сплава ВНЖ под действием постоянного тока проводили по методике, описанной в работе [9], в гальваностатическом режиме при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup> в электролите, содержащем NaOH 2М + NH<sub>4</sub>OH 4М. Исследования проводили в термостатируемой ячейке при температуре 20 °С с использованием двух анодов из перерабатываемого материала с фиксированной площадью поверхности и стеклографитового катода. После того как скорость окисления сплава снижалась < 0,05 кг/м<sup>2</sup>·ч, постоянный ток отключали и подводили к электродам из перерабатываемого материала переменный электрический ток промышленной частоты (50 Гц) при плотности тока 5 А/см<sup>2</sup> [16]. Скорость окисления сплава определяли по убыли массы электродов. Отношение продолжительности воздействия постоянного тока к переменному составляла примерно 10:1. Далее поляризацию постоянным и переменным током чередовали до полного растворения погруженной в электролит части образца.

Морфология и состав электролизного шлама после воздействия постоянного и переменного тока на тяжелый сплав ВНЖ были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм<sup>2</sup>). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 1 кВ, методом РСМА — 20 кВ. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Результаты исследования состава частиц порошка электролизного шлама, полученного электрохимической переработкой сплава ВНЖ постоянным и переменным током, проведенного в трех точках, представлены в таблице и на рис. 1. Из таблицы и рис. 1, б, видно, что порошок электролизного шлама является мелкодисперсным и его основными компонентами являются никель, железо и вольфрам, которые, по-видимому, преимущественно находятся в оксидной форме, судя по значительному

содержанию кислорода, что также коррелирует с результатами работ [11, 14]. Оксиды вольфрама могут быть удалены из шлама выщелачиванием водным раствором гидроксида аммония или гидроксида натрия, который возвращают на стадию приготовления аммиачно-щелочного электролита.

Химический состав порошка электролизного шлама, полученного при переработке сплава ВНЖ под действием постоянного и переменного тока, вес. %

Номер точки	Элемент						
	Ni	Fe	W	O	Al	Ca	C
1	20,18	4,48	1,43	73,08	0,46	0,23	0,15
2	19,93	4,49	1,47	73,18	0,52	0,27	0,14
3	21,08	4,73	1,58	71,65	0,58	0,25	0,13

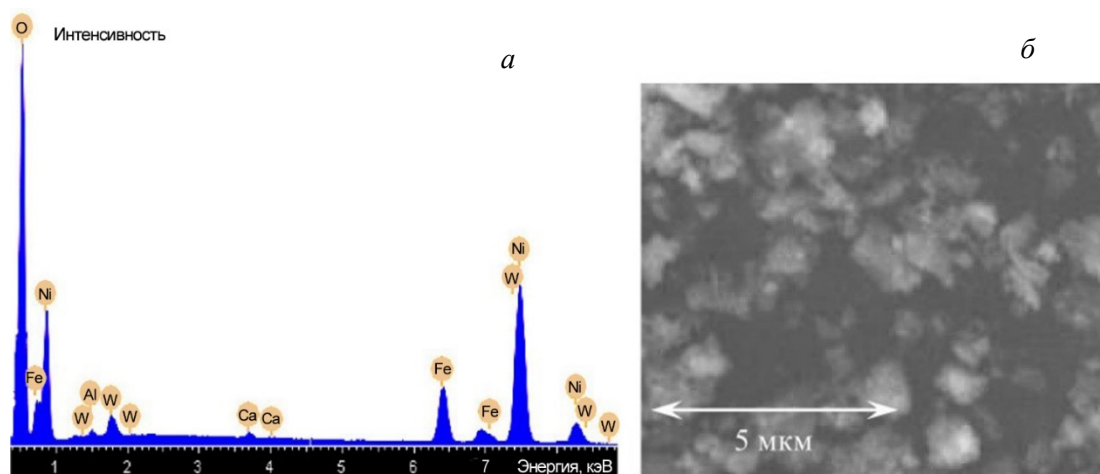


Рис. 1. Рентгеноспектральный микроанализ (а) и морфология (б) порошка электролизного шлама, полученного при переработке сплава ВНЖ под действием постоянного и переменного тока

На основании вышесказанного для практического использования процесса переработки тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖ под действием постоянного и переменного тока предлагается принципиальная технологическая схема (рис. 2.) Извлечение вольфрама из электролита и получение его чистых соединений (вольфрамовой кислоты, оксида вольфрама и т. п.) осуществляется традиционными методами [17]. Определение условий электролиза, обеспечивающих наименьшую крупность порошков электролизного шлама, а также их переработка (восстановление водородом и т. д. [15]) с целью их последующего применения в каталитических процессах требует дальнейших исследований.



Рис. 2. Принципиальная схема переработки отходов тяжелых вольфрамовых сплавов типа ВНЖ

Таким образом, в результате электрохимической переработки ТВС типа ВНЖ постоянным и переменным током могут быть получены соединения вольфрама, а также мелкодисперсный порошок оксидов никеля и железа.

#### Список источников

1. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen [et al.] // *Minerals Engineering*. 2019. No. 142. P. 105934.
2. Ageeva E. V., Selutin V. L., Andreeva L. P. Research of the influence of the parameters of electric erosion dispersion of VNZh alloy on the average size of the obtained particles // *Electrometallurgy*. 2020. No. 6. P. 32–40.
3. Баранов Г. А., Гавриш М. Н., Санникович Д. Д. Получение наноразмерных порошков при переработке отходов на основе вольфрамсодержащих сплавов, исследование их гранулометрического состава // *Вестник Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»*. Серия машинооборудования. 2011. № 63. С. 42–46.
4. Large scale synthesis of nanocrystalline tungsten powders through recycling of tungsten heavy alloy scrap / S. S. Kalyan Kamal [et al.] // *Materials Today Communications*. 2017. No. 11. P. 174–178.
5. Koohestani H. Characterization of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite produced with recycled WO<sub>3</sub> nanoparticles from W-Ni-Fe alloy // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. No. 229. P. 251–256.
6. Kovalenko V., Kotoc V. Investigation of the anodic behavior of W-based superalloys for electrochemical selective treatment // *Eastern-European J. Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 108, No. 6/12. P. 61–66.
7. Kovalenko V., Kotoc V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap // *Eastern-European J. Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 85, No. 1/5. P. 53–58.
8. Черняк Г. В., Поварова К. В. Вольфрам в боеприпасах. М., 2014. 360 с.
9. Electrochemical oxidation of heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes / O. G. Kuznetsova [et al.] // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. No. 5. P. 507–510.
10. Changes in electrochemical properties of a heavy tungsten alloy during its processing under the influence of DC current in ammonia-alkali solutions / O. G. Kuznetsova [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. No. 848. P. 012045.
11. Klimnik A. B., Ostozhkova E. Yu. Electrochemical synthesis of nanodispersed powders of metal oxides. Tambov, 2012. 144 p.
12. Гуриев В. Р. Исследование и разработка технологии переработки отходов производства тугоплавких и цветных металлов с использованием электрохимических методов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.15.02 / Северо-Кавказский гос. тех. ун-т. Владикавказ, 2001. 23 с.
13. AC electrochemical oxidation of nickel and VNZh alloy in alkaline-ammonium solutions / O. G. Kuznetsova [et al.] // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2020. No. 848. P. 012046.
14. Электрохимический синтез наноструктурных порошков оксидов вольфрама и молибдена при электролизе переменным ассиметричным синусоидальным током в растворе калиевой щелочи / Ю. А. Абраменко [и др.] // *Актуальные проблемы науки и техники: докл. нац. науч.-практ. конф. Ростов н/Д*, 2017. С. 178–179.
15. Электрохимический синтез ультрамикродисперсного катализатора / Е.Ю. Никифорова [и др.] // *Катализ в промышленности*. 2011. № 6. С. 7–14.
16. Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А. Модернизация электрохимической переработки тяжелых вольфрамовых сплавов с помощью переменного тока // *Новые материалы и перспективные технологии: докл. VI междисциплинарного науч. форума с междунар. участием (Москва, 23–27 ноября 2020 г.)*. М., 2020. С. 433–437.
17. Плющев В. Е., Степина С. Б., Федоров П. И. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для хим.-техн. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1976. Ч. 3. 320 с.

#### References

1. Shen L. Li X., Linberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, No. 142, pp. 105934.
2. Ageeva E. V., Selutin V. L., Andreeva L. P. Research of the influence of the parameters of electric erosion dispersion of VNZh alloy on the average size of the obtained particles. *Electrometallurgy*, 2020, No. 6. pp. 32–40.

3. Baranov G. A., Gavrish M. N., Sanikovich D. D. Poluchenie nanorazmernykh poroshkov pri pererabotke othodov na osnove vol'framoderzhashchih splavov, issledovanie ih granulometricheskogo sostava [Production of nanoscale powders in waste processing based on tungsten-containing alloys, study of their granulometric composition]. *Vestnik Nacional'nogo tekhnicheskogo universiteta Ukrainy "Kievskiy politekhnicheskij institut". Seriya mashinoborudovaniya* [Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute". A series of machine equipment], 2011, No. 63, pp. 42–46. (In Russ.).
4. Kalyan Kamal S. S., Vimala J., Sushma Y., Sahoo P. K., Sankaranarayana M. Large scale synthesis of nanocrystalline tungsten powders through recycling of tungsten heavy alloy scrap. *Materials Today Communications*, 2017, No. 11, pp. 174–178.
5. Koohestani H. Characterization of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite produced with recycled WO<sub>3</sub> nanoparticles from W-Ni-Fe alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, No. 229, pp. 251–256.
6. Kovalenko V., Kotoc V. Investigation of the anodic behavior of W-based superalloys for electrochemical selective treatment. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, Vol. 108, No. 6/12, pp. 61–66.
7. Kovalenko V., Kotoc V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, Vol. 85, No. 1/5, pp. 53–58.
8. Chernyak G. V., Povarova K. V. *Vol'fram v boepripasah* [Tungsten in ammunition]. Moskva, 2014, 360 p.
9. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Electrochemical oxidation of heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, No. 5, pp. 507–510.
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Changes in electrochemical properties of a heavy tungsten alloy during its processing under the influence of DC current in ammonia-alkali solutions. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, No. 848, pp. 012045.
11. Klimnik A. B., Ostozhkova E. Yu. Electrochemical synthesis of nanodispersed powders of metal oxides. Tambov, 2012, 144 p.
12. Guriev V. R. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii pererabotki othodov proizvodstva tugoplavki i cvetnykh metallov s ispol'zovaniem elektrohimicheskikh metodov. Avtoref. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Research and development of technology for processing waste from the production of refractory and non-ferrous metals using electrochemical methods. Abstract. PhD Sci. (Engineering) diss.]. Vladikavkaz, 2001, 23 p.
13. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. AC electrochemical oxidation of nickel and VNZh alloy in alkaline-ammonium solutions. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, No. 848, pp. 012046.
14. Abramenko Yu. A., Dem'yan V. V., Zhukova I. Yu., Panina E. N. Elektrohimicheskij sintez nanostrukturykh poroshkov oksidov vol'frama i molibdena pri elektrolize peremennym assimetrichnym sinusoidal'nym tokom v rastvore kalievoj shchelochi [Electrochemical synthesis of nanostructured powders of tungsten and molybdenum oxides during electrolysis by alternating asymmetric sinusoidal current in a solution of potassium alkali]. *Doklady nacional'noj nauchno-prakticheskoy konferencii "Aktual'nye problemy nauki i tekhniki"* [Proceedings of the national scientific and practical conference "Actual problems of science and technology"]. Rostov-na-Donu, 2017, pp. 178–179. (In Russ.).
15. Nikiforova E. Yu., Ruhov A. V., Klimnik A. B., Filatova E. Yu., Tkachev A. G. Elektrohimicheskij sintez ul'tramikrodispersnogo katalizatora [Electrochemical synthesis of an ultramicrodisperse catalyst]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2011, No. 6, pp. 7–14. (In Russ.).
16. Kuznecova O. G., Levin A. M., Sevost'yanov M. A. Modernizaciya elektrohimicheskoy pererabotki tyazhelykh vol'framovykh splavov s pomoshch'yu peremennogo toka [Modernization of electrochemical processing of heavy tungsten alloys using alternating current]. *Doklady VI mezhdisciplinarnogo nauchnogo foruma s mezhdunarodnym uchastiem "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii"* (Moskva 23–27 noyabrya 2020 g.) [Proceedings of the VI Interdisciplinary Scientific Forum with international participation "New materials and promising technologies" (Moscow, November 23–27, 2020)]. Moskva, 2020, pp. 433–437. (In Russ.).
17. Plyushchev V. E., Stepina S. B., Fedorov P. I. *Himiya i tekhnologiya redkih i rasseyannykh elementov* [Chemistry and technology of rare and scattered elements]. Moskva, Vysshaya shkola, 1976, Ch. 3, 320 p.

*Сведения об авторах*

**О. Г. Кузнецова** — кандидат технических наук;  
**А. М. Левин** — кандидат технических наук;  
**М. А. Севостьянов** — кандидат технических наук.

*Information about the authors*

**O. G. Kuznetsova** — PhD (Engineering);  
**A. M. Levin** — PhD (Engineering);  
**M. A. Sevostyanov** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.668:546.831.4:54.31:53.091  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.031

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА ИТТЕРБИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

**Олег Алексеевич Кузьменков<sup>1✉</sup>, Александр Михайлович Калинин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, oleg.kuzmenkov@list.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, a.kalinkin@ksc.ru

### Аннотация

Твердофазным способом с применением механоактивации стехиометрической смеси оксидов циркония и иттербия получен нанокристаллический цирконат иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ . Механоактивация проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40g в течение 10 мин. Процессы, протекающие в ходе прокаливания механоактивированной смеси оксидов иттербия и циркония в интервале от 600 до 1300 °С, были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и комплексного термического анализа.

### Ключевые слова:

цирконат иттербия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

Original article

## SOLID-PHASE SYNTHESIS OF YTTERBIUM ZIRCONATE USING MECHANICAL ACTIVATION

**Oleg A. Kuzmenkov<sup>1✉</sup>, Aleksandr M. Kalinkin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, oleg.kuzmenkov@list.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, a.kalinkin@ksc.ru

### Abstract

Nanocrystalline ytterbium zirconate  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  was prepared by the solid-phase method using mechanical activation of stoichiometric mixture of zirconium and ytterbium oxides. Mechanical activation was carried out in an AGO-2 centrifugal-planetary mill at a centrifugal factor of 40 g for 10 min. The processes occurring during the calcination of the mechanically activated mixture of ytterbium and zirconium oxides in the range from 600 to 1300 °C were investigated using X-ray phase analysis, IR spectroscopy, and complex thermal analysis.

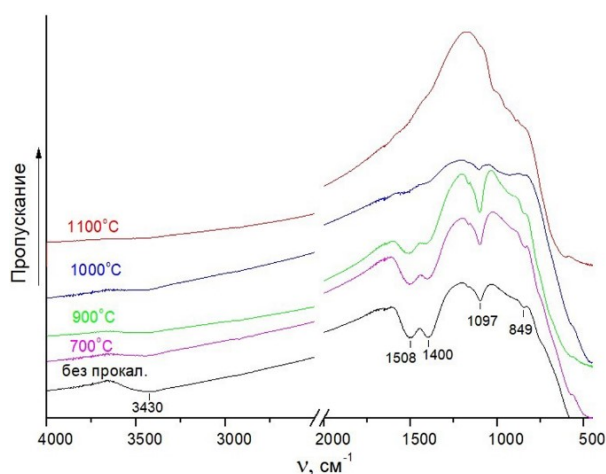
### Keywords:

ytterbium zirconate, solid-phase synthesis, mechanical activation, nanocrystalline state

В последние годы цирконаты редкоземельных элементов, образующиеся в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (где Ln — редкоземельный элемент), благодаря особенностям структуры и уникальным физико-химическим характеристикам привлекают повышенное внимание как перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, ионных проводников, а также как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [1–6]. Керамика, изготовленная из нанокристаллических порошков цирконатов редкоземельных элементов, имеет ряд преимуществ по сравнению с микродисперсной керамикой из-за своих повышенных термических, механических и других характеристик [7–12].

Твердофазный синтез является одним из наиболее широко применяемых способов получения сложных оксидов, поскольку он прост в осуществлении, не требует дорогих реагентов и практически безотходен. Вместе с тем, вследствие невысокой скорости реакции из-за диффузионных ограничений часто его необходимо осуществлять при высоких температурах в течение длительного времени, что приводит к росту зерен и препятствует получению нанокристаллических соединений. Эффективным инструментом, позволяющим интенсифицировать твердофазные процессы и снизить температуру синтеза, является механическая активация (МА). В данной работе представлены результаты исследований, направленных на синтез нанокристаллического цирконата иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  при пониженных температурах за счет применения предварительной МА стехиометрической смеси оксидов циркония и иттербия.

Для проведения синтеза использовались оксид циркония  $ZrO_2$  марки «ч», прокаленный при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, и оксид иттербия  $Yb_2O_3$  марки «осч», прокаленный при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  также в течение 5 часов. Удельная поверхность исходных оксидов, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics), составила для  $ZrO_2$  —  $21,9\text{ м}^2/\text{г}$ , а для  $Yb_2O_3$  —  $1,52\text{ м}^2/\text{г}$ .

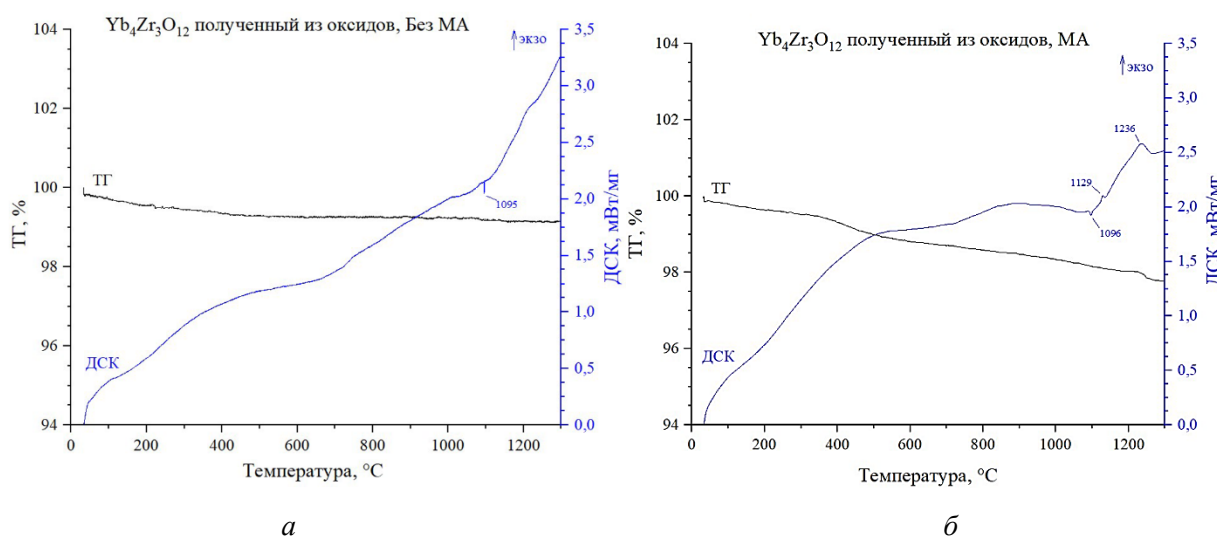


**Рис. 1.** ИК-спектры механоактивированной смеси оксидов иттербия и циркония без прокаливания и после термической обработки в течение 3 часов при различных температурах

Комплексный термический анализ выполняли на приборе Netzsch STA 409 PC/PG. Нагревание проводилось в корундовых тиглях со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

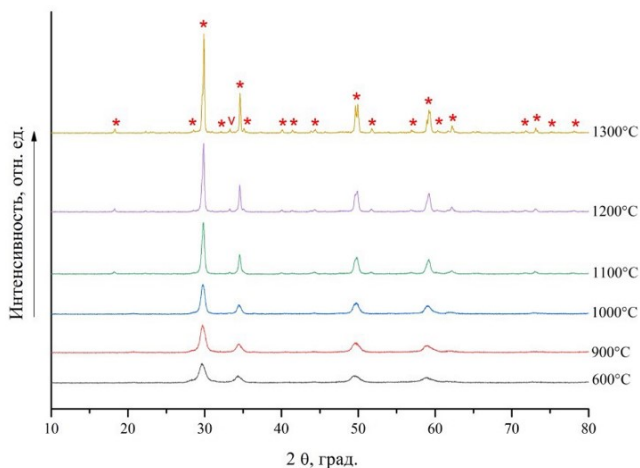
По данным РФА (не приведены), МА смеси оксидов в течение 10 мин приводит к их значительной аморфизации. В ИК-спектре МА-смеси без термообработки (рис. 1) двойная полоса поглощения с максимумами при  $1508$  и  $1400\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбонатной группы), а также полоса при  $3430\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания гидроксильных групп) свидетельствуют о карбонизации и гидратации вследствие поглощения атмосферных влаги и углекислого газа оксидом иттербия.

Кривые ДСК и ТГ исходной смеси оксидов и МА-смеси представлены на рис. 2, а и б соответственно. Суммарные потери массы для исходной смеси составили  $0,89\text{ мас. }%$ , они обусловлены, вероятно, адсорбцией воды и  $CO_2$  на поверхности оксида иттербия. Согласно результатам РФА (не приведены), прокаливание исходной смеси оксидов при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов не сопровождается образованием цирконата иттербия. Это согласуется с видом кривой ДСК (рис. 2, а), на которой отсутствуют выраженные эндо- и экзоэффекты.



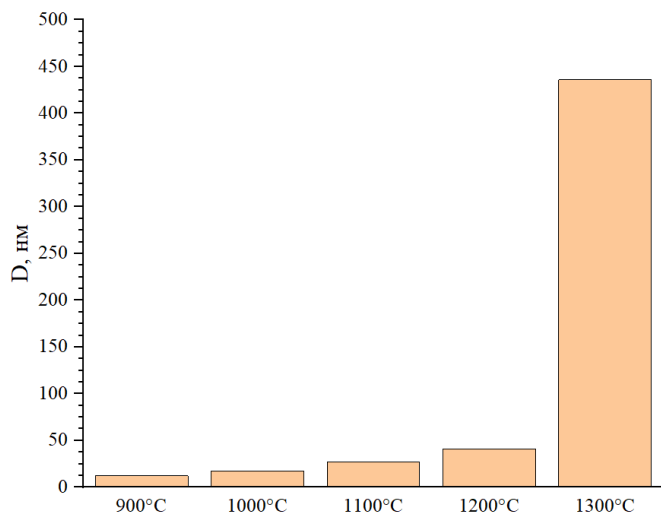
**Рис. 2.** Кривые ТГ и ДСК исходной (а) и механоактивированной (б) смеси оксидов иттербия и циркония





**Рис. 3.** Рентгенограммы механоактивированной смеси оксидов иттербия и циркония после термической обработки в течение 3 часов при различных температурах. Звездочкой обозначены рефлексы  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  (PDF № 04-008-8373). Примесная фаза  $\text{YbFeO}_3$  (PDF № 00-023-0730) обозначена символом «v»

изображены на рис. 3. Стоит подчеркнуть, что кристаллизация цирконата иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  (PDF № 04-008-8373) более интенсивно протекает при температуре прокаливания выше 1000 °С. В МА-смеси, по данным химического анализа, содержалось около 1 % Fe за счет самоистирания шаров и барабана мельницы (намола), что привело при термообработке к образованию примесной фазы  $\text{YbFeO}_3$  (рис. 3). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием шаров из металлического циркония и стальных барабанов, футерованных цирконием. В этом случае намол в ходе термообработки будет окисляться до одного из реагентов —  $\text{ZrO}_2$ .



**Рис. 4.** Эффективные размеры кристаллитов  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , полученного прокаливанием механоактивированной смеси оксидов иттербия и циркония при различных температурах

твердофазным способом с применением предварительной механоактивации смеси оксидов иттербия и циркония в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин и последующим прокаливанием при температуре 900–1200 °С в течение 3 часов. Механоактивация смеси  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  сопровождается ее гидратацией и карбонизацией в результате поглощения атмосферной влаги и углекислого газа. Полное протекание синтеза цирконата иттербия с удалением летучих примесей (воды и  $\text{CO}_2$ ) из механоактивированной смеси происходит при ее нагревании в течение 3 часов при температуре 1100 °С.

Для МА-смеси общие потери массы по результатам ТГ заметно больше: они равны 2,25 мас. % (рис. 2, б), что связано с гидратацией и карбонизацией смеси в согласии с данными ИК-спектроскопии (рис. 1). В области температур 1000–1300 °С вид кривой ДСК обусловлен, по-видимому, наложением эндоэффектов разложения карбонатных групп и экзотермического образования цирконата иттербия. Экзопик на кривой ДСК при 1236 °С отвечает, вероятно, кристаллизации  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  и, как следует из данных ТГ (рис. 2, б), сопровождается термолизом остаточных  $\text{CO}_3$ -групп. Также необходимо отметить, что при изотермической термообработке МА-смеси полная ее декарбонизация, по данным ИК-спектроскопии, достигается после прокаливания при 1100 °С в течение 3 часов (рис. 1).

Рентгенограммы МА-смеси, которая прокалена при различных температурах, изображены на рис. 3. Стоит подчеркнуть, что кристаллизация цирконата иттербия  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  (PDF № 04-008-8373) более интенсивно протекает при температуре прокаливания выше 1000 °С. В МА-смеси, по данным химического анализа, содержалось около 1 % Fe за счет самоистирания шаров и барабана мельницы (намола), что привело при термообработке к образованию примесной фазы  $\text{YbFeO}_3$  (рис. 3). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием шаров из металлического циркония и стальных барабанов, футерованных цирконием. В этом случае намол в ходе термообработки будет окисляться до одного из реагентов —  $\text{ZrO}_2$ .

Эффективный размер кристаллитов  $D$   $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  был оценен по уширению линии основного дифракционного пика ( $2\theta = 29,90^\circ$ ) с использованием формулы Шеррера [13]:

$$D = \frac{\lambda}{B \cdot \cos \theta},$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $B$  — интегральная ширина отражения ( $2\theta$ ),  $\theta$  — угол дифракции.

Для механоактивированной смеси оксидов, прокаленной при температуре 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 °С, результаты расчета  $D$  представлены на рис. 4. Из него видно, что с увеличением температуры размеры кристаллитов растут в диапазоне 12–436 нм.

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Нанокристаллический  $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  синтезирован

Рассчитанные по методу Шеррера размеры кристаллитов цирконата иттербия составили 12, 17, 27 и 41 нм для образцов, полученных термообработкой при 900, 1000, 1100 и 1200 °С соответственно.

#### Список источников

1. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore / U. Brykała [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 2015–2021.
2. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  compounds // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 1197–1209.
3. Ewing R. C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 5949–5971.
4. Electrical conductivity of defect fluorite-type  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  solid solutions / Z. G. Liu [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490. P. 277281.
5. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. P. 67–71.
6. Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ( $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process // *J. Ceramic Process Res.* 2019. Vol. 20. P. 8–17.
7. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from yttria stabilized zirconia / S. Dey [et al.] // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 7746.
8.  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis / S. L. Kong [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 3273–3285.
9. Nano-nano composite powders of lanthanum-gadolinium zirconate and gadolinia-stabilized zirconia prepared by spray pyrolysis / S. Liu [et al.] // *Surf. Coat Technol.* 2013. Vol. 232. P. 419–424.
10. Nanocrystalline  $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore: facile synthesis and electrical characterization / B. P. Mandal [et al.] // *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. P. 2855–2862.
11. Hydrothermal assisted synthesis and hot-corrosion resistance of nano lanthanum zirconate particles / C. Wang [et al.] // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 3981–3988.
12. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M. Photo-catalytic degradation of erythrosine and eriochrome black T dyes using  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanostructures prepared by a modified Pechini approach // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 179. P. 77–85.
13. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции / Г. А. Дорофеев [и др.] // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 6. С. 710–720.

#### References

1. Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore. *Ceram. Int.*, 2015, Vol. 41, pp. 2015–2021.
2. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  compounds. *Ceram. Int.*, 2016, Vol. 42, pp. 1197–1209.
3. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *J. Appl. Phys.*, 2004, Vol. 95, pp. 5949–5971.
4. Liu Z. G., Ouyang J. H., Zhou Y., Xia X. L. Electrical conductivity of defect fluorite-type  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  solid solutions. *J. Alloys Compd.*, 2010, Vol. 490, pp. 277281.
5. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, Vol. 204, pp. 67–71.
6. Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ( $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process. *J. Ceramic. Process. Res.* 2019. Vol. 20, pp. 8–17.
7. Dey S., Drazin J. W., Wang Y., Valdez J. A., Holesinger T. G., Uberuaga B. P., Castro R. H. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from yttria stabilized zirconia. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, pp. 7746.
8. Kong S. L., Karatchevtseva I., Gregg D. J., Blackford M. G., Holmes R., Triani G.  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013, Vol. 33, pp. 3273–3285.
9. Liu S., Jiang K., Zhang H., Liu Y., Zhang L., Su B., Liu Y. Nano-nano composite powders of lanthanum-gadolinium zirconate and gadolinia-stabilized zirconia prepared by spray pyrolysis. *Surf. Coat Technol.*, 2013, Vol. 232, pp. 419–424.
10. Mandal B. P., Dutta A., Deshpande S. K., Basu R. N., Tyagi A. K. Nanocrystalline  $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore: facile synthesis and electrical characterization. *J. Mater. Res.*, 2009, Vol. 24, pp. 2855–2862.

11. Wang C., Wang Y., Wang L., Sun X., Yang C., Zou Z., Li X. Hydrothermal assisted synthesis and hot-corrosion resistance of nano lanthanum zirconate particles. *Ceram. Int.*, 2014, Vol. 40, pp. 3981–3988.
12. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M. Photo-catalytic degradation of erythrosine and eriochrome black T dyes using  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanostructures prepared by a modified Pechini approach. *Sep. Purif. Technol.*, 2017, Vol. 179, pp. 77–85.
13. Dorofeev G. A., Streleckij A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E. P. Opredelenie razmerov nanochastic metodami rentgenovskoj difrakcii [Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction methods]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloidal Journal], 2012, Vol. 74, No. 6, pp. 710–720. (In Russ.).

***Сведения об авторах***

**О. А. Кузьменков** — магистрант 1-го года обучения;

**А. М. Калинин** — доктор химических наук.

***Information about the authors***

**O. A. Kuzmenkov** — first-year Master's Student;

**A. M. Kalinkin** — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 23.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 23.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.653.1:544.654.2:544.478-03  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.032

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «Mo<sub>2</sub>C — УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО»

**Светлана Олеговна Лунева<sup>1</sup>, Владимир Сергеевич Долматов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, fibula1601@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, valdemarusss@gmail.com

### Аннотация

Синтезирован полукарбид молибдена Mo<sub>2</sub>C на углеродных волокнах Карбопон-В-22 методом бестокового переноса в расплаве солей NaCl-KCl-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Mo. Исследована электрокаталитическая активность композиционного материала Mo<sub>2</sub>C/C в растворе пероксида водорода. Выявлено, что данный композитный материал каталитически не активен в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Проведено сравнение электрокаталитической активности композиционных материалов Mo<sub>2</sub>C/C, TaC/C, NbC/C и углеродного волокна без покрытия в реакции разложения пероксида водорода. Методом циклической вольтамперометрии подтверждена невысокая активность Mo<sub>2</sub>C/C по сравнению с другими композитами.

### Ключевые слова:

бестоковый перенос, кристаллы полукарбида молибдена Mo<sub>2</sub>C, карбиды тугоплавких металлов, углеродное волокно, электрокаталитическая активность, циклическая вольтамперометрия

Original article

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL "Mo<sub>2</sub>C — CARBON FIBER"

**Svetlana O. Luneva<sup>1</sup>, Vladimir S. Dolmatov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Apatite Branch of Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, fibula1601@yandex.ru

<sup>2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, valdemarusss@gmail.com

### Abstract

Molybdenum semicarbide Mo<sub>2</sub>C was synthesized on carbon fibers CarboPON-B-22 by the method of currentless transfer in molten NaCl-KCl-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Mo salts. The electrocatalytic activity of the Mo<sub>2</sub>C/C composite material in a hydrogen peroxide solution has been investigated. It was revealed that this composite material is catalytically inactive in an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. The electrocatalytic activity of composite materials Mo<sub>2</sub>C/C, TaC/C, NbC/C and uncoated carbon fiber in the decomposition of hydrogen peroxide is compared. The method of cyclic voltammetry confirmed the low activity of Mo<sub>2</sub>C/C in comparison with other composites.

### Keywords:

currentless transfer, crystals of molybdenum semicarbide Mo<sub>2</sub>C, carbides of refractory metals, carbon fiber, electrocatalytic activity, cyclic voltammetry

### Введение

В последнее десятилетие карбиды переходных металлов из-за их доступной цены, уникальных химических и физических свойств стали незаменимыми материалами в области гетерогенного катализа. Они представляют большой теоретический и практический интерес, который только увеличивается в связи с расширением области их применения. Зачастую для повышения эффективности работы химических источников тока и электролизеров используют электроды с каталитическими покрытиями. Роль таких электродов могут выполнять карбиды тугоплавких металлов, нанесенные на углеродное волокно, обладающее высокой удельной поверхностью.

Авторы [1] описали условия синтеза карбида ниобия NbC и карбида тантала TaC на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплавленных солях, кроме того, были изучены и их электрокаталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода.

Исследование электрокаталитических свойств карбида другого тугоплавкого металла, молибдена, ранее не проводилось, поэтому возникает большой интерес синтезировать электрохимическими методами композиционный материал Mo<sub>2</sub>C/C, изучить кинетику электрокаталитического разложения пероксида водорода на таком электроде и сравнить полученные данные с другими композиционными материалами.

Целью данной работы являлось получение композиционного материала полукарбида молибдена на углеродных волокнах, изучение кинетики электрокаталитической реакции разложения пероксида водорода на  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ , исследование реакции разложения пероксида водорода методом циклической вольтамперометрии на различных материалах электродов и сравнение полученных результатов с электрокаталитической активностью композиционных материалов  $\text{TaC}/\text{C}$  и  $\text{NbC}/\text{C}$ .

## Эксперимент

Чтобы синтезировать карбид молибдена, был применен метод бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительную подложку из углеродного волокна через расплавленную эквимольную смесь солей хлоридов натрия и калия  $\text{NaCl-KCl}$ , содержащую молибдат натрия  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . На дне тигля была насыпана стружка металлического молибдена  $\text{Mo}$ .

Тигель погружался в герметичную реторту, в качестве которой выступал толстостенный стакан из нержавеющей стали с рубашкой охлаждения. Реторту вакуумировали до остаточного давления менее 1,0 Па, сначала на холоде — при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагреве до 100 и 200 °С. Далее реторту заполняли инертным газом (аргоном) и плавил электролит при температуре 850 °С. После выдержки электролита при заданной температуре в течение минимум 2 часов через технологическое отверстие в крышке реторты погружали в расплав солей углеродное волокно. Углеродное волокно погружалось в расплав в специальном держателе из вольфрама на молибденовом стержне. Размеры образца углеродного волокна  $5 \times 8 \times 20$  мм<sup>3</sup>. Время электрохимического синтеза варьировали от 4 до 12 часов [2].

Разложение пероксида водорода протекает с выделением кислорода на аноде. Скорость этой реакции можно измерить по объему кислорода или по изменению объема продукта реакции, собранного в мерном цилиндре, в зависимости от времени. Энергия активации процесса рассчитывалась по уравнению Аррениуса на основании экспериментальных данных зависимости  $\Delta V(t)$ , полученных при различных температурах.

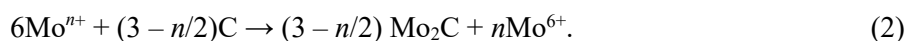
Исследование электрокаталитической активности композиционного материала «карбид молибдена — углеродное волокно» проводили также с помощью метода циклической вольтамперометрии. В качестве электролита был использован пероксид водорода (ГОСТ 177-88). Скорость развертки потенциала варьировали от 100 мВ·с<sup>-1</sup> до 1,0 В·с<sup>-1</sup>. Эксперименты проводились при температуре 20 °С. Электрохимическое окно исследования процессов на поверхности углеродных волокон, модифицированных полукарбидом молибдена, варьировали от -3,0 до 3,5 В. В качестве квазиэлектрода сравнения использовали вольфрамовую проволоку диаметром 0,81 мм, глубиной погружения 0,5 см. Помимо углеродного волокна с кристаллами  $\text{Mo}_2\text{C}$  методом циклической вольтамперометрии были исследованы углеродные волокна с покрытиями  $\text{TaC}$  и  $\text{NbC}$ , а также углеродные волокна без покрытий.

## Результаты и их обсуждения

Взаимодействие металла с собственной солью приводит к образованию промежуточного соединения тугоплавкого металла с пониженной степенью окисления [3]:



Соединения с промежуточной степенью окисления диффундируют через расплав и диспропорционируют на поверхности углеродного волокна:

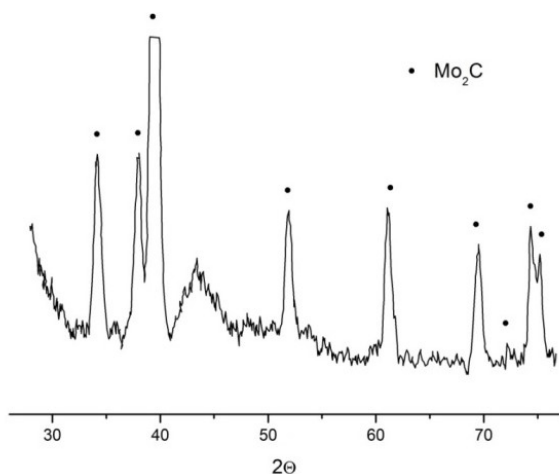


Диспропорционирование сопровождается образованием карбида молибдена и аниона металла с более высокой степенью окисления  $6^+$ , которые вновь диффундируют к металлу и взаимодействуют с ним с образованием комплексов восстановленной формы. Таким образом, процесс переноса молибдена на углеродные волокна замыкается в цикл и результирующую реакцию можно записать как:



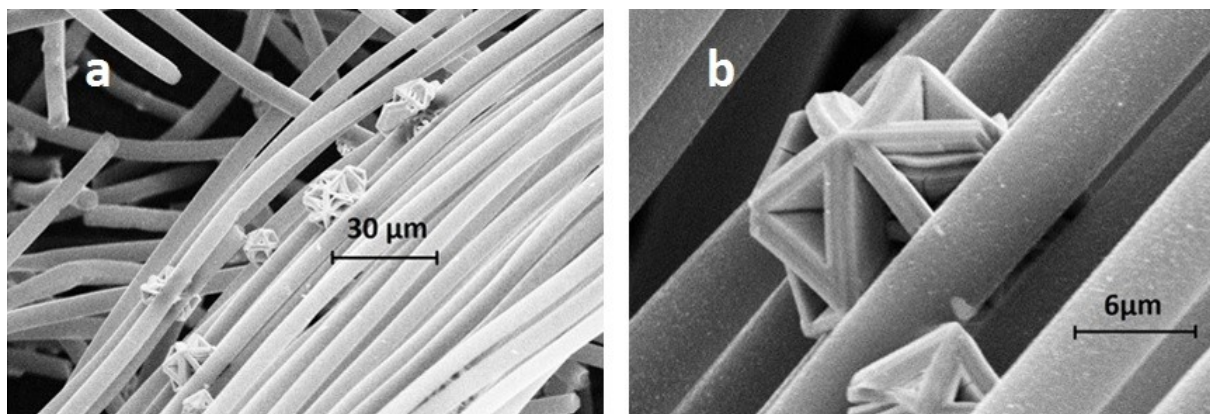
Дифрактограмма полукарбида молибдена представлена на рис. 1. Рентгеноструктурный анализ полученного композиционного материала показал, что карбид молибдена обладает кристаллической решеткой гексагональной сингонии пространственной группы  $\text{P6}/\text{mmc}$  (194).

На рис. 2 представлены данные сканирующей электронной микроскопии композиционного материала «карбид молибдена — углеродное волокно». На поверхности углеродных волокон расположены кристаллы карбида молибдена, структура решетки которых указывает на их гексагональную сингонию. Кристаллы имели четко выраженную структуру, размеры которой варьируются в пределах 8–20 мкм.

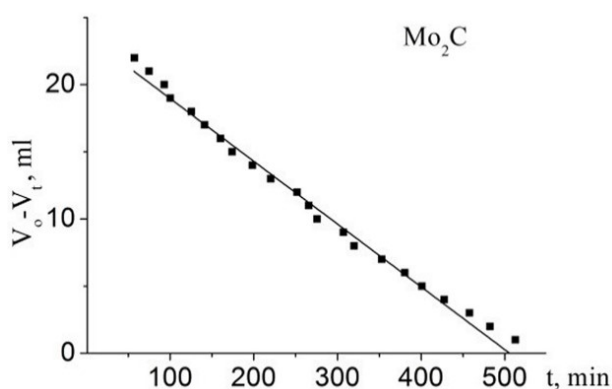


**Рис. 1.** Дифрактограмма кристаллов карбида молибдена на углеродном волокне, полученных бестоковым переносом в солевом расплаве  $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Mo}$  при  $850^\circ\text{C}$  в течение 8 часов

по уравнению Аррениуса на основании экспериментальных данных, полученных при различных температурах, и составила  $107,2$  кДж/моль.



**Рис. 2.** Данные сканирующей электронной микроскопии углеродного волокна с кристаллами  $\text{Mo}_2\text{C}$ , полученными в солевом расплаве  $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Mo}$  методом бестокового переноса при  $850^\circ\text{C}$  в течение 8 часов



**Рис. 3.** Кинетическая зависимость изменения объема продукта реакции от времени  $\Delta V(t)$  электрокаталитического разложения пероксида водорода, полученная на электроде из композиционного материала  $\text{Mo}_2\text{C/C}$  при температуре  $30^\circ\text{C}$

В работе [1] интегральным методом был установлен нулевой порядок реакции разложения пероксида водорода на композиционных материалах «карбид тантала — углеродное волокно» и «карбид ниобия — углеродное волокно», а также на меди и платине. Для композиционного материала «карбид молибдена — углеродное волокно»  $\text{Mo}_2\text{C/C}$  реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  также характеризуется кинетическим уравнением  $v = k$  (где  $v$  — скорость реакции, а  $k$  — константа скорости реакции) нулевого порядка. Графические данные зависимости  $\Delta V(t)$ , указывающие на скорость разложения пероксида водорода на композиционном материале  $\text{Mo}_2\text{C/C}$  при температуре  $30^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 3.

Константа скорости реакции определялась по углу наклона прямой в координатах  $\Delta V(t)$ . Энергия активации процесса рассчитывалась

Данные по электрокаталитической активности композиционных материалов «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно», полученные ранее, можно сравнить с данными по кинетике этой реакции на  $\text{Mo}_2\text{C/C}$  [1]. Скорость реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода увеличивается в следующем ряду:

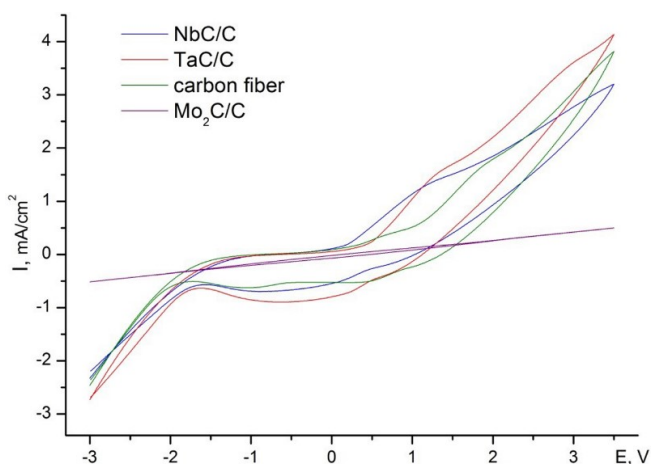


Данная реакция на композиционном материале  $\text{Mo}_2\text{C/C}$  протекает с большими энергетическими затруднениями, чем на других композиционных материалах «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно», энергия активации вышеупомянутой реакции увеличивается в ряду:



Установлено, что скорость реакции постоянна во времени, не зависит от концентрации реагентов,





**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе на углеродных волокнах без покрытия и с покрытиями NbC и TaC, а также на углеродных волокнах, модифицированных Mo<sub>2</sub>C. В·с<sup>-1</sup>. Площадь контакта композиционного материала с электролитом — 40 мм<sup>2</sup>

полукарбида молибдена на единицу площади поверхности волокна. Однако тогда возникает вопрос: почему углеродное волокно без покрытия показывает большую электрокаталитическую активность, а углеродное волокно с кристаллами Mo<sub>2</sub>C ведет себя менее активно в реакции разложения пероксида водорода?

Углеродное волокно, выдержанное в расплаве солей NaCl-KCl в течение 8 часов и отмытое от солей, впоследствии также не проявляло себя в качестве электрокатализатора реакции разложения пероксида водорода. Циклическая вольтамперная кривая, снятая на таком электроде в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, имела схожий вид с вольтамперограммой для Mo<sub>2</sub>C/C, то есть в расплаве солей хлоридов щелочных металлов поверхность углеродного волокна деградирует и перестает быть каталитически активной. Видимо, этим объясняется факт невысокой активности композиционного материала Mo<sub>2</sub>C/C.

Сравнение высот пиков циклических вольтамперограмм, полученных на других композиционных материалах в растворе пероксида водорода, не проводилось. Более точные данные о скоростях, протекающих на аноде окислительных процессов, могут быть получены измерением объема выделившегося продукта реакции разложения пероксида водорода.

## Заключение

Синтезированы кристаллы полукарбида молибдена на углеродных волокнах методом бестокового переноса в расплаве солей NaCl-KCl-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Mo. Впервые были изучены электрокаталитические свойства композиционного материала Mo<sub>2</sub>C/C в реакции разложения пероксида водорода. На основе ранее полученных данных для других композиционных материалов, а также для меди и платины построен ряд, в котором скорость реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивается:



Впервые исследована кинетика электрокаталитической реакции разложения пероксида водорода на композиционном материале Mo<sub>2</sub>C/C. Эта реакция протекает по нулевому порядку: скорость реакции постоянна во времени, не зависит от концентрации реагентов, скорость диффузии реагентов на поверхность меньше скорости их химического превращения. Энергия активации процесса составляет 107,2 кДж/моль. На основе ранее полученных данных для других композиционных материалов построен ряд, в котором энергия активации реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> увеличивается:



Методами циклической вольтамперометрии подтверждена невысокая активность Mo<sub>2</sub>C/C в реакции разложения пероксида водорода. Установлено, что поверхность углеродного волокна деградирует в хлоридном расплаве солей щелочных металлов.

а скорость диффузии реагентов на поверхность меньше скорости их химического превращения. Электрокаталитическая реакция разложения пероксида водорода необратима.

Методами циклической вольтамперометрии была подтверждена невысокая скорость реакции разложения пероксида водорода на композиционном материале Mo<sub>2</sub>C/C (рис. 4). По высоте пиков вольтамперограмм, полученных на NbC/C, TaC/C, Mo<sub>2</sub>C/C и углеродном волокне без покрытия, можно судить об относительной интенсивности протекающих на электродах процессов. Отсутствие пиков на вольтамперограмме, снятой на Mo<sub>2</sub>C/C, указывает на отсутствие катодных и анодных процессов либо на крайне медленную скорость их протекания.

Невысокая электрокаталитическая активность Mo<sub>2</sub>C/C, возможно, связана с небольшим количеством кристаллов

### Список источников

1. Miklashov D. G., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction // J. Phys.: Conf. Ser. 1281. 2019. P. 012054.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of coatings and crystals of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts // Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5<sup>th</sup> Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (10–14 June 2015 Shenyang, China). Shenyang: Northeastern University, 2015. P. 81–84.
3. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Шуруп Н. И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

### References

1. Miklashov D. G., Dolmatov V. S. and Kuznetsov S. A. The currentless synthesis of tantalum and niobium carbide coatings on the carbon fibers and their electrocatalytic activity for the hydrogen peroxide decomposition reaction. J. Phys.: Conf. Ser. 1281, 2019, pp. 012054.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of coatings and crystals of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts. Proceedings of 10<sup>th</sup> International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology and 5<sup>th</sup> Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology (10–14 June 2015 Shenyang, China). Shenyang, Northeastern University, 2015, pp. 81–84.
3. Ilyushchenko N. G., Anfinogenov A. I., Shurov N. I. *Vzaimodejstvie metallov v ionnyh rasplavah* [Interaction of metals in ionic melts]. Moskva, Nauka, 1991, 176 p.

### Сведения об авторах

**С. О. Лунева** — студентка;

**В. С. Долматов** — кандидат химических наук.

### Information about the authors

**S. O. Luneva** — Student;

**V. S. Dolmatov** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 02.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 02.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 543.42  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.033

## ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

**Мария Борисовна Малышева<sup>1</sup>, Дарья Сергеевна Бернадская<sup>2</sup>, Евгений Владимирович Рошин<sup>3</sup>, Ирина Рудольфовна Елизарова<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 4</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>1, 2</sup>Аспирантура ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>1</sup>tryam1977@mail.ru

<sup>2</sup>daria.tskp@mail.ru

<sup>4</sup>elizarir@yandex.ru

<sup>3</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, roshin.eugeny@gmail.com

### Аннотация

Показано влияние содержания кремния в растворе пробы на получение достоверных результатов анализа макро- и микрокомпонентов минерального образца. Предложены варианты методов пробоподготовки и анализа. Отмечена необходимость учета реакции поликонденсации кремниевых кислот, ее влияние на срок сохранности пробы без образования полимерных форм.

### Ключевые слова:

кремний, поликремниевые кислоты, минеральные образцы, пробоподготовка, микроволновое разложение, атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия, индуктивно-связанная плазма

Original article

## EFFECT OF SILICON ON ELEMENTAL COMPOSITION DETERMINATION OF MINERAL SAMPLES

**Maria B. Malysheva<sup>1</sup>, Daria S. Bernadskaja<sup>2</sup>, Evgeni V. Roshchin<sup>3</sup>, Irina R. Elizarova<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 4</sup>Institute of North ecological problems of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>tryam1977@mail.ru

<sup>2</sup>daria.tskp@mail.ru

<sup>4</sup>elizarir@yandex.ru

<sup>3</sup>Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, roshin.eugeny@gmail.com

<sup>1, 2</sup>Postgraduate education, FRC KSC RAS, Apatity, Russia

### Abstract

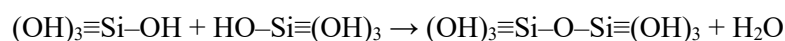
In this paper, the effect of the silicon content in the sample solution on obtaining reliable analysis results of macro- and microcomponents of a mineral sample is shown. The methods for sample preparation and analysis are proposed. It should be noted that it is important to take into account the polycondensation reaction of silicic acids, its effect on the shelf life of the sample without the formation of polymer forms.

### Keywords:

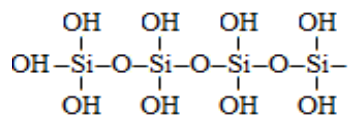
silicon, polysilicic acids, mineral samples, sample preparation, microwave digestion, atomic emission spectroscopy, mass spectrometry, inductively coupled plasma

Содержание кремния в составе минеральных образцов имеет важное значение при анализе. При разложении образцов в автоклавах со смесью кислот и использовании микроволнового излучения образуются производные орто- и метакремниевой кислот. Важно учитывать возможность их полимеризации и то, что вместе с мономерами в растворе проб могут появляться и полимерные формы кремниевой кислоты [1].

К поликремниевым кислотам относятся соединения с двумя и более атомами кремния. Они получают при поликонденсации монокремниевой кислоты, которая образуется при растворении кремнийсодержащих минералов [2]. Монокремниевая кислота слабая и существует в разбавленных растворах при концентрации менее 0,011 г/л и в диапазоне pH от 1,0 до 8,0. В результате гидролиза выделяется кремниевая кислота, которая имеет силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ), склонные к поликонденсации с образованием силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Происходит образование полимерных кремниевых кислот с различной степенью поликонденсации [3]:



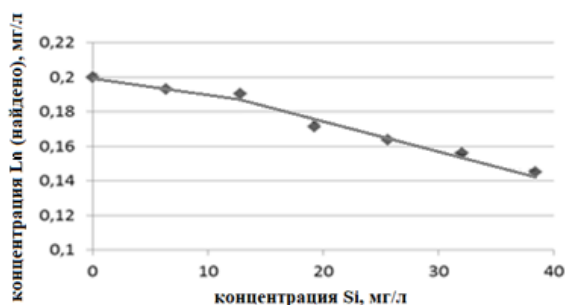
В результате протекания реакции образуются полимерные молекулы типа  $(H_2SiO_3)_n$ :



Поликремниевые кислоты могут иметь линейную, разветвленную, циклическую и смешанную структуры [1], в результате чего в основном выполняют функцию адсорбента или формируют коллоидные частицы [4].

В экологическом анализе возможно исследование широкого спектра геологических образцов, продуктов технологического передела, донных отложений и т. д. В пробах минеральных образцов содержится большое количество кремния, который является матричным компонентом и может оказывать препятствующее влияние в спектральном анализе.

Определение влияния кремния — актуальная задача, которая позволяет построить стратегию анализа при выборе режима и условий пробоподготовки для применяемого метода.



Зависимость определения содержания лантаноидов с повышением концентрации кремния

При проведении исследования методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) применяли спектрометры ELAN 9000 (Perkin Elmer, США) и (Optima 2100DV, Perkin Elmer, США) соответственно.

В представленной работе исследовали влияние кремния в модельных растворах с заданной концентрацией редкоземельных элементов 0,2 мг/л. К анализируемым растворам проб сделаны добавки кремния, концентрация которого повышалась и достигла 40 мг/л. Результаты исследования показали, что наблюдается плавное снижение определяемого

содержания редкоземельного элемента при концентрации кремния до 13 мг/л, далее снижение происходит более активно, что отражено на рисунке.

Подобный эксперимент проводился с использованием ГСО 7176-95 БИЛ-2. Задача состояла в том, чтобы выявить влияние полимерных форм на результаты, полученные методом ИСП-МС, не на модельных растворах, а на реальном многокомпонентном минеральном образце. Навески массой 50–80 мг помещали во фторопластовые автоклавы и переводили в раствор смеси перегнанных фтороводородной и азотной кислот в системе микроволнового разложения Sineo Master 40 (Китай). Полученные растворы переводили в одноразовые полипропиленовые градуированные пробирки и доводили объем до фиксированного значения — 50 мл, добавляя 2 %  $HNO_3$ . Фактор разбавления полученных растворов проб перед проведением анализа — 10, разбавление проводили добавлением 2 %  $HNO_3$  (фоновый раствор, выполняющий роль контрольного, холостой пробы). К разбавленным пробам были сделаны добавки кремния так, чтобы концентрация Si варьировалась от 0,25 до 25 мг/л. Измерения концентрации аналитов проведены как в свежеприготовленных растворах, так и в «состаренных» с добавкой кремния (выстаивание растворов в течение 48–60 часов). Относительные расхождения в результатах анализа свежего и «состаренного» раствора с аттестованными значениями и относительные стандартные отклонения по сертификату ГСО 7176 приведены в табл. 1.

Расчет относительных расхождений результатов анализа производился по формуле

$$\Delta_{Si} = \frac{C_x - C_{+Si}}{C_x} 100 \%,$$

где  $C_x$  — концентрация элемента  $x$  без добавки Si (25 мг/л);  $C_{+Si}$  — концентрация элемента  $x$  с добавкой Si (25 мг/л).

Видно, что у «состаренного» раствора относительное расхождение результатов анализа принимает критично большие значения, в отличие от свежих растворов. Это подтверждает предположение о протекании реакции поликонденсации монокремниевой кислоты с последующим влиянием поликремниевых кислот, которые образуются в процессе состаривания раствора, на результаты определения концентрации элементов в составе растворов проб, то есть для анализа методом ИСП-МС необходимо использовать растворы проб с высоким содержанием кремния, разложенных и разбавленных непосредственно перед анализом.

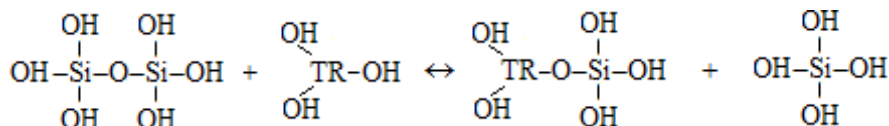
Относительные расхождения в результатах анализа  
свежего и «состаренного» раствора с аттестованными значениями  
и относительные стандартные отклонения по сертификату ГСО 7176

Элемент	Относительное расхождение результатов анализа $\Delta_{Si}$ , %*		Относительное стандартное отклонение по сертификату ГСО 7176, $\Delta_{att}$ , %
	свежего раствора	«состаренного» раствора	
Ni	0,39	54,2	19,4
Cu	0,89	7,5	16,7
Cr	0,22	9,5	6,3
Sr	0,56	12,1	5,2
Zn	0,60	14,5	17,2
Pb	0,02	11,9	14,3
Mn	3,52	12,0	8,3
Cd	0,47	6,1	
Co	1,19	16,7	11,8
Al	0,26	9,9	1,5
La	0,43	12,8	15,8
Ce	0,41	13,5	–
Pr	0,78	15,1	–
Nd	0,30	11,1	–
Sm	0,26	9,9	–
Eu	1,20	11,3	–
Gd	0,52	10,1	–
Tb	0,84	10,5	–
Dy	1,68	14,0	–
Ho	0,32	13,0	–
Er	0,32	8,2	–
Tm	0,75	7,5	–
Yb	1,47	11,6	18,5
Lu	1,60	7,0	–
Y	0,52	13,1	16,7
Ba	0,15	11,2	15,1
Fe	0,19	11,1	2,0
As	1,75	13,5	–
Sn	3,03	8,0	–
V	1,45	10,9	9,5
Ti	0,55	8,4	3,9
Cs	0,13	13,2	–
Bi	2,14	20,3	–
Be	2,20	7,9	–
Rb	0,12	9,6	17,9
Th	0,10	16,9	–
U	0,08	13,5	–
Tl	0,63	22,6	–
P	0,02	16,3	5,8

\*Определяли относительно раствора пробы без добавки ионов кремния.

Следует отметить, что при анализе многокомпонентных реальных образцов (в нашем случае это ГСО 7176) расхождение результатов с опорным (истинным) значением было менее выражено, чем в модельных растворах (рис.). При добавке кремния концентрацией 25 мг/л в модельном растворе содержание лантана равно 0,165 мг/л, относительное расхождение результата содержания лантана — 17,5 %, а при анализе ГСО 7176-95 БИЛ-2 — 12,8 %. Это подтверждает заявление, сделанное авторами работы [3] о том, что монокремниевая кислота легче полимеризуется в отсутствие щелочных или других стабилизирующих ионов.

При анализе снижения результатов определения концентраций РЗЭ было сделано предположение, что после образования  $(\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$  и поликремниевой кислоты может протекать реакция с заменой группы  $(\text{Si}-\text{OH})^{3+}$  на  $\text{TR}^{3+}$ , то есть протекать взаимодействие:



Такое развитие событий вызовет образование крупных молекул, которые имеют большие молекулярные массы. Попадая в зону плазмы масс-спектрометра, такие частицы могут не успеть распастись до атомов, но могут получить единичный заряд и продолжить свое движение к детектору. Имея массу, превышающую значение 272 а. е. м, они не будут зарегистрированы, так как превысят возможности детектора при регистрации аналитического сигнала. Если частицы не получают заряда, то они будут удалены из квадрупольной ячейки масс-спектрометра и тоже будут потеряны для анализа. Таким образом, произойдет частичная потеря аналитического сигнала и снижение определяемой концентрации. Данное явление невозможно при использовании атомно-эмиссионного спектрометра в силу разницы в физической основе метода. Энергии плазмы может быть достаточно для перевода атомов в возбужденное состояние после взаимодействия с энергией плазмы, тогда будет получен оптический спектр, интенсивность линий которого позволит провести количественные определения. Предположение подтвердилось экспериментально.

Исследовали влияние кремния на результаты определения содержания элементного состава ГСО 7176-95 БИЛ-2, полученные с помощью метода АЭС-ИСП. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты анализа растворов ГСО 7176-95 БИЛ-2 без добавки и с добавкой кремния

Элемент	Массовая доля элемента, %					
	C <sub>0</sub> , %	C <sub>+Si</sub> , %				
		C <sub>Si</sub> = 0,25 мг/л	C <sub>Si</sub> = 1 мг/л	C <sub>Si</sub> = 5 мг/л	C <sub>Si</sub> = 10 мг/л	C <sub>Si</sub> = 25 мг/л
Al	7,40	7,39	7,33	7,42	7,649	7,70
Fe	3,69	3,71	3,75	3,77	3,70	3,67
Ca	5,012	5,110	5,102	4,940	5,172	5,172
Mg	1,789	1,823	1,827	1,797	1,886	1,898
Ti	0,428	0,438	0,436	0,447	0,447	0,445
V	0,0101	0,0114	0,0107	0,0103	0,0104	0,0114
Ce	0,0040	0,0041	0,0045	0,0045	0,0052	0,0044
La	0,0017	0,0019	0,0017	0,0017	0,0019	0,0019

Примечание: C<sub>0</sub> — содержание элемента без добавки кремния, %; C<sub>+Si</sub> — содержание элемента с добавкой кремния, %; C<sub>Si</sub> — концентрация добавки кремния от 0,25 до 25 мг/л.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при микроволновом разложении минеральных образцов дальнейший анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой возможен либо с использованием свежих растворов — до момента образования поликремниевых соединений, либо необходим математический учет возможного ухудшения результатов анализа, связанного с использованием «состаренного» раствора. Другой возможный путь анализа масс-спектрометрическим методом заключается в замене процесса пробоподготовки на открытое кислотное разложение с удалением кремния в виде летучего тетрафторида SiF<sub>4</sub>. Анализ

как свежих, так и «состаренных» растворов, полученных микроволновым разложением, возможен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой, так как образование полимерных форм кремниевых кислот не влияет или влияет незначительно на результаты элементного состава минерального образца.

#### Список источников

1. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодispersный кренезем. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
2. Подвижные кремниевые соединения в системе почва-растение и методы их определения / И. В. Матыченков [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2016. № 3. С. 37–46.
3. Поведение кремния в ионном обмене и других системах. URL: <https://docplayer.ru/69044465-Povedenie-kremniya-v-ionnom-obmene-i-drugih-sistemah-chast-1-himiya-kremniya.html> (дата обращения: 27.03.2021).
4. Яцинин Н. Л. Коллоидно-высокомолекулярные системы солонцов Северного Казахстана: дис. ... докт. биол. наук. Алматы, 1994. 310 с.

#### References

1. Shabanova N. A., Sarkisov P. D. *Zol'-gel' tekhnologii. Nanodispersnyj krenezem*. [Sol-gel technology. Nanodispersed silica]. Moskva, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2012, 328 p.
2. Matychenkov I. V., Homyakov D. M., Pahnenko E. P., Bochamnikova E. A., Matychenkov V. V. *Podvizhnye kremnievye soedineniya v sisteme pochva-rastenie i metody ih opredeleniya* [Mobile silicon compounds in the soil-plant system and methods for their determination]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 17. Pochvovedenie* [Bulletin of the Moscow University. Episode 17. Soil science], 2016, No. 3, pp. 37–46. (In Russ.).
3. *Povedenie kremniya v ionnom obmene i drugih sistemah* [The behavior of silicon in ion exchange and other systems]. (In Russ.). Available at: <https://docplayer.ru/69044465-Povedenie-kremniya-v-ionnom-obmene-i-drugih-sistemah-chast-1-himiya-kremniya.html> (accessed 27.03.2021).
4. Yacinin N. L. *Kolloidno-vysokomolekulyarnye sistemy soloncov Severnogo Kazakhstana. Diss. dokt. biol. nauk*. [Colloidal-high-molecular systems of the solonets of Northern Kazakhstan. Dr. Sci. (Biology) diss.]. Almaty, 1994, 310 p.

#### Сведения об авторах

**М. Б. Мальшева** — аспирант, ведущий инженер;

**Д. С. Бернадская** — аспирант, инженер;

**Е. В. Рощин** — студент;

**И. Р. Елизарова** — кандидат технических наук, заведующий ЦКП ИППЭС.

#### Information about the authors

**M. B. Malysheva** — Graduate Student, Leading Engineer;

**D. S. Bernadskaia** — Graduate Student, Engineer;

**E. V. Roshchin** — Student;

**I. R. Elizarova** — PhD (Engineering), Head of the Center of Collective Use of the Institute of North ecological problems.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 621.357  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.034

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА С НЕОДИМОМ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

**Сергей Игоревич Маркович<sup>1✉</sup>, Анна Викторовна Попова<sup>2</sup>, Василий Владимирович Семушин<sup>3</sup>, Сергей Александрович Кузнецов<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*s.markovich@ksc.ru*

<sup>2</sup>*popova@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>3</sup>*v.semushin@ksc.ru*

<sup>4</sup>*s.kuznetsov@ksc.ru*

### Аннотация

Исследовано электроосаждение неодима на подложку из кобальта в хлоридно-фторидном расплаве (NaCl-KCl) — 10 мас. % NaF — 5 мас. % NdF<sub>3</sub>. Показано, что при электролизе формируется покрытие с размером кристаллов 2–5 мкм. Микроанализ покрытия установил электрокристаллизацию интерметаллических соединений Co<sub>17</sub>Nd<sub>2</sub> и Co<sub>5</sub>Nd на подложке из кобальта.

### Ключевые слова:

расплав, неодим, кобальт, электроосаждение, электрокристаллизация, интерметаллические соединения

Original article

## ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF COBALT AND NEODYMIUM IN CHLORIDE MELTS

**Sergey I. Markovich<sup>1✉</sup>, Anna V. Popova<sup>2</sup>, Vasily V. Semushin<sup>3</sup>, Sergey A. Kuznetsov<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*s.markovich@ksc.ru*

<sup>2</sup>*popova@chemy.kolasc.net.ru*

<sup>3</sup>*v.semushin@ksc.ru*

<sup>4</sup>*s.kuznetsov@ksc.ru*

### Abstract

The electrodeposition of neodymium on a cobalt substrate in a chloride-fluoride melt NaCl-KCl — 10 wt. % NaF — 5 wt. % NdF<sub>3</sub> was studied. It is shown that during electrolysis, a coating with a crystal size of 2–5 microns is formed. Microanalysis of the coating determined the electrocrystallization of the intermetallic compounds Co<sub>17</sub>Nd<sub>2</sub> and Co<sub>5</sub>Nd on a cobalt substrate.

### Keywords:

melt, neodymium, cobalt, electrodeposition, electrocrystallization, intermetallic compounds

### Введение

Редкоземельные элементы (РЗМ) являются очень важными для производства текущих и будущих промышленных изделий — компьютеров, ЖК-экранов и лазеров, а также для получения материалов для так называемых «зеленых технологий» — ветряных турбин, электромобилей. Из-за крайне нестабильных рынков, высокого воздействия на окружающую среду и геополитических проблем, связанных с поставками и производством сырья, во всем мире предпринимаются многочисленные усилия для разработки новых процессов переработки отходов редкоземельных металлов. Несмотря на широкую исследовательскую деятельность в этой области, только около 1 % элементов РЗМ в настоящее время перерабатываются, затрагивая в основном отходы производства магнитных материалов. В настоящее время при производстве 600 млн жестких дисков памяти используется до 12 тыс. т сплава NdFeB, который является вторичным источником неодима. Основные подходы к технологии рециклинга редкоземельных отходов известны. В зависимости от типа перерабатываемых отходов применение могут найти как гидрометаллургические, так и пирометаллургические методы.

Электрохимический метод позволяет получать на катоде неодим высокой чистоты, поскольку в процессе переработки сплава наблюдается электрорафинирование от примесей, при использовании реактивного материала катода можно прецизионно контролировать состав образующихся интерметаллических соединений. В этой работе использовалась подложка из кобальта для получения интерметаллических соединений Co-Nd, являющихся катализаторами для синтеза ряда органических соединений, включая метанол, и обладающих высокими магнитными характеристиками. Причем неодим будет поступать в солевой расплав за счет селективного растворения сплава NdFeB. Таким образом, рециклинг сплава NdFeB будет совмещен с процессом получения нового функционального материала. На первом этапе исследования для устранения влияния Fe и В использовали неодим, а не сплав NdFeB.

### Материалы и методика исследований

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлориды натрия, калия и цезия квалификации «чда» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па, сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли инертным газом аргоном и расплавляли электролит. Фторид натрия очищался двойной перекристаллизацией из расплава; NaF сушился при температуре 673–773 К в вакууме, затем нагревался до температуры на 50 К выше точки плавления, выдерживался при этой температуре в течение нескольких часов и затем медленно охлаждался со скоростью 3–4 градуса в минуту до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соль переносили при 393 К в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O ≤ 2 ppm), и в боксе механически удаляли загрязнения. NdF<sub>3</sub> марки «хч» использовали без дополнительной обработки.

В качестве электролита использовали расплав (NaCl-KCl) — 10 % мас., NaF — 5 % мас. NdF<sub>3</sub>, который был помещен в никелевый стакан. На дно никелевого стакана заранее помещали неодим. Катодом служил кобальт марки К0, который полировали до блеска и подвергали травлению в HNO<sub>3</sub> (33 %) в течение нескольких секунд. Затем его промывали дистиллированной водой, крепили к молибденовому токоподводу с помощью проволоки из вольфрама, промывали спиртом, сушили на воздухе и опускали в электрохимическую ячейку, где проводили операции вакуумирования и плавление электролита. Процесс электроосаждения неодима проводили при температуре 1023 К, время эксперимента составляло 8 часов, катодная плотность тока 5 мА см<sup>-2</sup>.

В принципе для электроосаждения неодима возможно использование и хлоридного расплава NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>, однако в хлоридном расплаве электровосстановление неодима протекает в две стадии [1, 2]:



причем стадия перезаряда (1) осложнена реакцией диспропорционирования (ДПП) [1]:



Наличие процесса перезаряда и реакции ДПП существенно осложняет процесс электроосаждения неодима. В то же время в хлоридно-фторидном расплаве разряд неодима до металла является одностадийным [3, 4]:

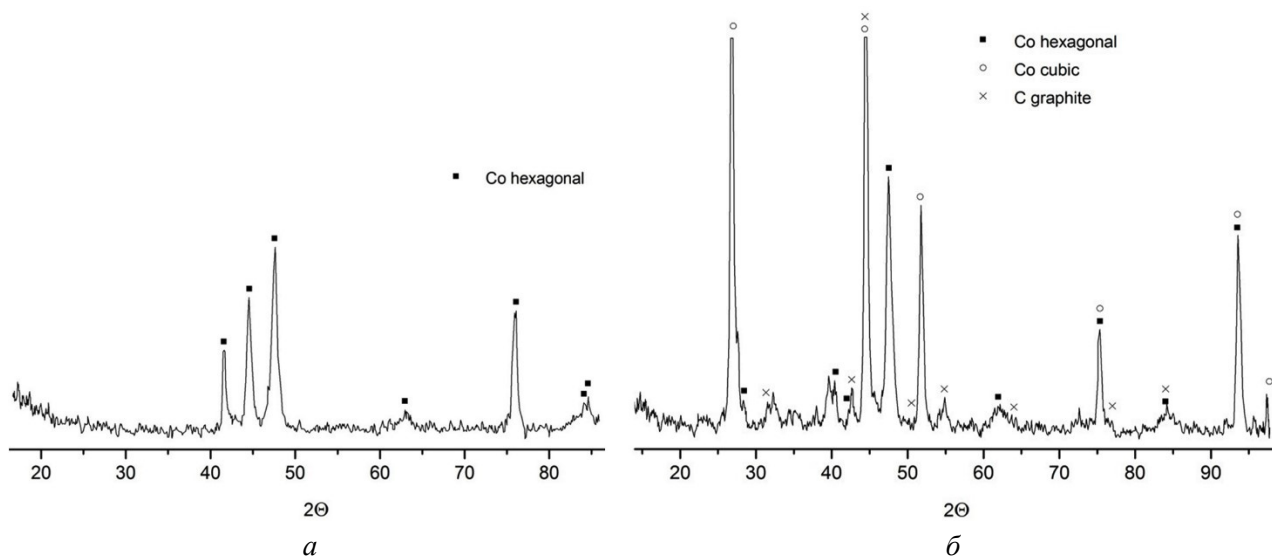


поэтому использование хлоридно-фторидного расплава является предпочтительным.

Образцы после электроосаждения отмывали дистиллированной водой от остатков электролита. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре (Shimadzu XRD-6000, Япония). Изучение морфологической картины поверхности проводилось (после предварительного напыления золотом) на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия). Качественный и количественный состав локальных участков образцов получен рентгеноспектральным микрозондовым анализом (РМА) при помощи энергодисперсионной микрозондовой приставки INCAEnergy 400 (OXFORD Instruments, Великобритания).

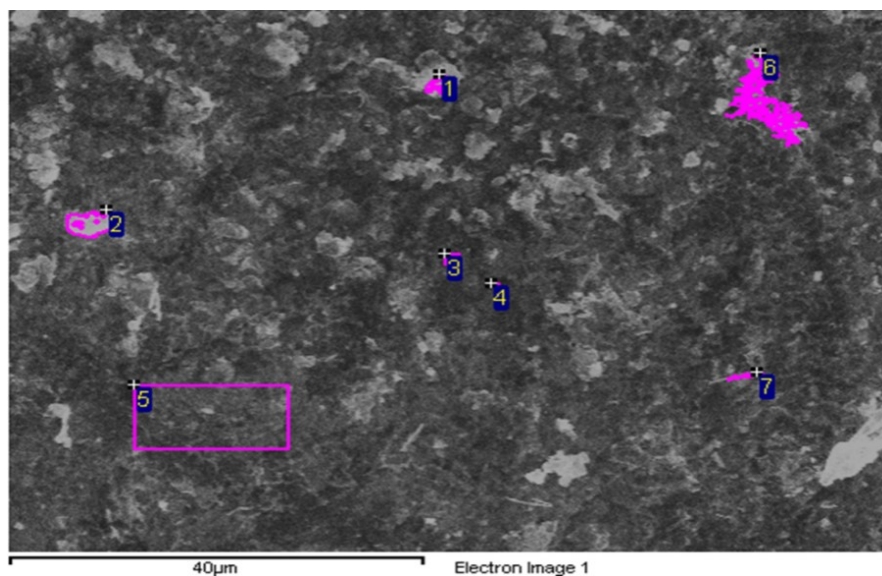
## Результаты и обсуждение

Рентгенограмма подложки из кобальта до эксперимента показана на рис. 1, *a*, после электроосаждения из расплава (NaCl-KCl) — 10 мас. % NaF — 5 мас. % NdF<sub>3</sub> на рис. 1, *б*.



**Рис. 1.** Рентгенограмма образца Co до эксперимента (*a*) и после него (*б*)

Микроизображение покрытия на подложке из кобальта представлено на рис. 2. Как видно из него, покрытие по площади образца в основном имеет темный цвет, а отдельные участки покрытия имеют светлый цвет и характеризуются металлическим блеском. Микроанализ показал, что темная часть покрытия представляет собой в основном углерод, что подтверждается не только результатами микроанализа, но и данными рентгенофазового анализа (рис. 1, *б*). Методом ИК-спектроскопии было установлено, что источником углерода является незначительное содержание карбонат-ионов в NdF<sub>3</sub>.



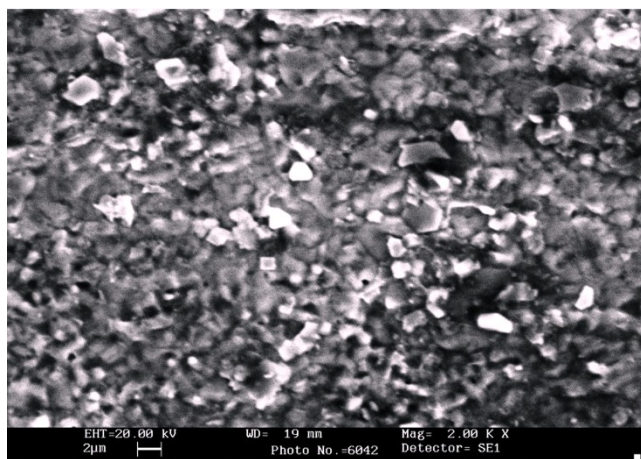
**Рис. 2.** Микроизображение покрытия на подложке из кобальта. Расплав NaCl-KCl — 10 мас. % NaF — 5 мас. % NdF<sub>3</sub>. Температура — 1023 °К, время электроосаждения — 8 часов, катодная плотность тока — 5 мА см<sup>-2</sup>

Микроанализ светлых участков покрытия показал наличие интерметаллического соединения с содержанием неодима 22–24 мас. %, что позволяет предположить образование интерметаллида состава Co<sub>17</sub>Nd<sub>2</sub>. Вероятно, наличие углерода на подложке препятствует образованию сплошного слоя интерметаллидов Nd-Co и интерметаллические соединения формируются лишь на отдельных островках подложки, незанятых углеродом. Таким образом, для получения сплошных осадков неодима с кобальтом необходимо использование очистного электролиза.

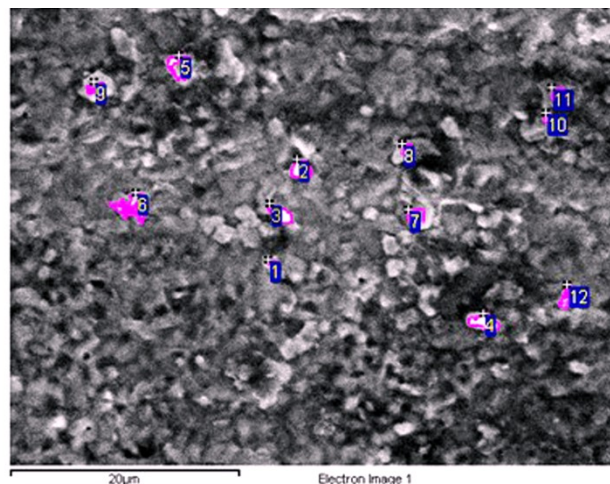


Действительно, после проведения второго электролиза из того же электролита на подложке не наблюдается образование пленки углерода, а формируются кристаллы с размером 2–5 мкм. Морфология полученного покрытия представлена на рис. 3.

Микроанализ отдельных кристаллов на поверхности подложки кобальта (рис. 4) указывает на формирование интерметаллических соединений  $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$  и  $\text{Co}_5\text{Nd}$ . Так, например, на участке 8 найдено образование соединения  $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$  (содержание неодима 21,38 мас. %), на участке 9 формируется интерметаллид состава  $\text{Co}_5\text{Nd}$  (содержание неодима 32,65 мас. %). Такие же результаты были получены после проведения третьего электролиза в том же электролите.



**Рис. 3.** Морфология покрытия на подложке из кобальта после второго электролиза. Расплав NaCl-KCl — 10 мас. % NaF — 5 мас. %  $\text{NdF}_3$ . Температура — 1023 К. Время электроосаждения — 8 часов. Катодная плотность тока —  $5 \text{ mA cm}^{-2}$



**Рис. 4.** Участки для проведения микроанализа покрытия после второго электролиза. Расплав NaCl-KCl — 10 мас. % NaF — 5 мас. %  $\text{NdF}_3$ . Температура — 1023 К. Время электроосаждения — 8 часов, катодная плотность тока —  $5 \text{ mA cm}^{-2}$

## Выводы

Исследовано электроосаждение Nd на Co подложку в расплаве NaCl-KCl + 10 % мас. NaF + 5 % мас.  $\text{NdF}_3$  при катодной плотности тока  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  и времени электролиза 8 часов. При электроосаждении неодима из солевого расплава NaCl-KCl + 10 мас. % NaF + 5 мас. %  $\text{NdF}_3$ , не содержащего карбонат-ионы на подложке из кобальта, установлено формирование интерметаллических соединений  $\text{Co}_{17}\text{Nd}_2$  и  $\text{Co}_5\text{Nd}$ .

## Список источников

1. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Study of neodymium chlorides in an equimolar NaCl-KCl melt by electrochemical transient techniques // EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. (Copenhagen, Denmark, 24–29 August 2008). 2008. P. 21.
2. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 389, No. 1. P. 108–114.
3. Bukatova G. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical Synthesis of Neodymium Borides in Molten Salts // Electrochemistry (Tokyo, Japan). 2005. Vol. 73, No. 8. P. 627–629.
4. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Influence of electrode material and fluoride ions on electrochemical behavior of neodymium in NaCl-KCl melt // 9<sup>th</sup> Intern. Symp. on Molten Salts Chemistry & Technology. Trondheim, Norway 5–9 June 2011 / Trondheim Norwegian University of Science and Technology. 2011. P. 95.

## References

1. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Study of neodymium chlorides in an equimolar NaCl-KCl melt by electrochemical transient techniques. EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids. (Copenhagen, Denmark, 24–29 August 2008). 2008. P. 21.

2. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts. *J. Nucl. Mater.*, 2009, Vol. 389, No. 1, pp. 108–114.
3. Bukatova G. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical Synthesis of Neodymium Borides in Molten Salts. *Electrochemistry (Tokyo, Japan)*, 2005, Vol. 73, No. 8, pp. 627–629.
4. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Influence of electrode material and fluoride ions on electrochemical behavior of neodymium in NaCl-KCl melt. 9<sup>th</sup> International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology. Trondheim, Norway 5–9 June 2011 (Trondheim Norwegian University of Science and Technology), 2011, pp. 95.

*Сведения об авторах*

**С. И. Маркович** — аспирант;

**А. В. Попова** — кандидат химических наук, научный сотрудник;

**В. В. Семушин** — кандидат химических наук, и. о. заведующего лабораторией физико-химических методов анализа;

**С. А. Кузнецов** — доктор химических наук, директор.

*Information about the authors*

**S. I. Markovich** — Graduate Student;

**A. V. Popova** — PhD (Chemistry), Researcher;

**V. V. Semushin** — PhD (Chemistry), Head of laboratory of physical and chemical methods of analysis;

**S. A. Kuznetsov** — Dr. Sc. (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 17.02.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 17.02.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.773.33  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.035

## ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПИДНЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Екатерина Валерьевна Мищенко<sup>1✉</sup>, Екатерина Евгеньевна Тимофеева<sup>2</sup>,  
Артём Сергеевич Артамонов<sup>3</sup>, Марина Юрьевна Королёва<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>mishchenkoek@list.ru*

*<sup>2</sup>katetimofeeva151200@mail.ru*

*<sup>3</sup>artem201@yandex.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

### Аннотация

В работе представлены результаты исследования по изучению влияния ионогенного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на размер и  $\zeta$ -потенциал липидных наноэмульсий на основе олеиновой кислоты, полученных методом температурной инверсии фаз и стабилизированных неионогенными ПАВ — Tween 60, Span 60.

### Ключевые слова:

наноэмульсии, липидные наночастицы, температурная инверсия фаз, олеиновая кислота, ЦТАБ

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МНТИ в рамках научного проекта № 19-53-06014.

Original article

## STUDY OF THE STABILITY OF LIPID NANOEMULSIONS WITH OLEIC ACID

**Ekaterina V. Mishchenko<sup>1✉</sup>, Ekaterina E. Timofeeva<sup>2</sup>, Artyom S. Artamonov<sup>3</sup>, Marina Yu. Koroleva<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>mishchenkoek@list.ru*

*<sup>2</sup>katetimofeeva151200@mail.ru*

*<sup>3</sup>artem201@yandex.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

### Abstract

This work presents the results of a study on the effect of ionic surfactant cetyltrimethylammonium chloride (CTAB) on the size and  $\zeta$ -potential of lipid nanoemulsions composed of oleic acid, prepared by temperature phase inversion method and stabilized by nonionic surfactants — Tween 60, Span 60.

### Keywords:

nanoemulsions, lipid nanoparticles, temperature phase inversion, oleic acid, CTAB

### Funding

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the ISTI under scientific project No. 19-53-06014.

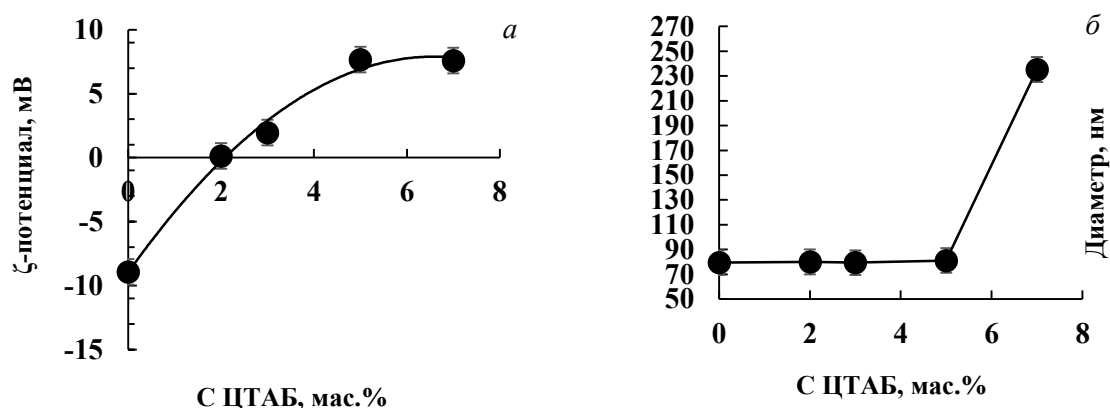
Актуальной проблемой на сегодняшний день является разработка наноразмерных систем, обеспечивающих адресную доставку лекарственных средств. Наноэмульсии (НЭ) представляют большой интерес в этой области, так как их использование в качестве «капсул» для доставки липофильных препаратов повышает эффективность проникновения веществ в органы-мишени. НЭ перспективны для применения в различных областях медицины благодаря размеру капель и улучшенной проницаемости в клетки и ткани, однако существует проблема термодинамической нестабильности получаемых систем из-за коагуляции и остальдова созревания [1, 2]. Решить эту проблему возможно путем изучения условий получения НЭ и влияния стабилизаторов — поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Чаще всего в качестве стабилизаторов используют неионогенные ПАВ из-за их низкой токсичности [1], однако этого может быть недостаточно для создания устойчивой НЭ. Использование ионогенных ПАВ, к примеру ЦТАБ, приводит к созданию заряда на поверхности капель и дополнительной электростатической стабилизации НЭ, а также влияет на скорость проницаемости капель в клетки.

В данной работе для получения НЭ были использованы следующие реактивы производства фирмы Sigma-Aldrich: полиэтиленгликольсорбитанмоностеарат — Tween 60 ( $\geq 90\%$ ), сорбитанмоностеарат — Span 60 ( $\geq 90\%$ ), цеталтриметиламмоний бромид-ЦТАБ ( $\geq 99,5\%$ ) NaCl ( $\geq 99,5\%$ ). Олеиновая кислота была произведена фирмой Stanchem Sp. Przedsiębiorstwo Chemiczne. Во всех экспериментах использовалась бидисциллированная вода.

Доля дисперсной фазы, состоящей из олеиновой кислоты, была равна 10 об. %. В качестве стабилизаторов были использованы неионогенные ПАВ группы Tween 60 и Span 60. Суммарная концентрация ПАВ составляла 5 об. %. Размер и  $\zeta$ -потенциал капель НЭ определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano. Было исследовано влияние ЦТАБ на дисперсность НЭ и заряд капель дисперсной фазы.

На рисунке (а) представлена зависимость  $\zeta$ -потенциала капель НЭ от концентрации ЦТАБ. С увеличением концентрации ЦТАБ отрицательный заряд капель НЭ уменьшался по абсолютной величине. При концентрации ЦТАБ 2 мас. % происходила перезарядка поверхности, и при дальнейшем увеличении концентрации ЦТАБ  $\zeta$ -потенциал капель дисперсной фазы становился положительным и возрастал до +7,7 мВ при концентрации ЦТАБ 5–7 мас. %.



Влияние ионогенного ПАВ ЦТАБ на  $\zeta$ -потенциал (а) и размер (б) капель НЭ

Тем не менее при увеличении концентрации ЦТАБ также увеличивалась и вязкость системы, поэтому получить НЭ с концентрацией ЦТАБ 10 мас. % не удалось, при этом в диапазоне концентраций 0–5 мас. % размер капель НЭ не изменялся и оставался постоянным  $\sim 80$  нм. При добавлении 7 мас. % ЦТАБ диаметр капель резко увеличивался до 235 нм.

#### Список источников

1. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20 P. 10369–10377.
2. Koroleva M. Yu., Nagovitsina T. Yu., Yurtov E. V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 389–390.

#### References

1. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, Vol. 20, pp. 10369–10377.
2. Koroleva M. Yu., Nagovitsina T. Yu., Yurtov E. V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions. Mendeleev Commun., 2015, Vol. 25, pp. 389–390.

#### Сведения об авторах

- Е. В. Мищенко** — аспирант 2-го года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**Е. Е. Тимофеева** — студентка 3-го курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**А. С. Аргамонов** — студент 3-го курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**М. Ю. Королева** — доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

***Information about the authors***

**E. V. Mishchenko** — second-year Postgraduate Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**E. E. Timofeeva** — third-year Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**A. S. Artamonov** — third-year Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;

**M. Yu. Koroleva** — Dr Sc. (Chemistry), Professor at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology.

Статья поступила в редакцию 21.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 21.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.35+539.21  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.036

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО КОЛЛАГЕНОВОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**Ольга Константиновна Молоканова<sup>1✉</sup>, Сергей Александрович Широких<sup>2</sup>,  
Ефим Семенович Вайнерман<sup>3</sup>, Марина Юрьевна Королёва<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 4</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>olga.k.molokanova@yandex.ru*

*<sup>2</sup>serega-teo@mail.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

*<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт детского питания, филиал Федерального исследовательского центра питания, биотехнологии и безопасности пищи, Истра, Россия, serega-teo@mail.ru*

### Аннотация

Была изучена зависимость сорбционных свойств образцов пористых полимерных материалов, полученных на основе сшитого коллагена, от их состава и условий получения. Установлено, что оптимальная концентрация глутарового альдегида, используемого в качестве сшивающего агента, составляла 0,5 мас. %, а массовое соотношение рыбных и кожевенных отходов 1:1, температура сушки 25 °С. Образцы сорбентов, полученные с использованием оптимальных параметров, эффективны при сорбции нефтепродуктов.

### Ключевые слова:

сорбция нефтепродуктов, пористые полимерные материалы, сшитый коллаген

Original article

## STUDY OF THE INFLUENCE OF PREPARATION PARAMETERS ON SORPTION PROPERTIES OF POROUS COLLAGEN MATERIAL

**Olga K. Molokanova<sup>1✉</sup>, Sergey A. Shirokikh<sup>2</sup>, Efim S. Vainerman<sup>3</sup>, Marina Yu. Koroleva<sup>4</sup>**

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

*<sup>1</sup>olga.k.molokanova@yandex.ru*

*<sup>2</sup>serega-teo@mail.ru*

*<sup>4</sup>m.yu.kor@gmail.com*

*<sup>2</sup>Research Institute of Baby Food, a Branch of the Federal Research Center for Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Istra, Russia, serega-teo@mail.ru*

### Abstract

In this work, the dependences of the sorption properties of the porous polymeric materials prepared from the cross-linked collagen on their composition and process specifications were studied. The optimal concentration of glutaraldehyde as a cross-linking agent was 0.5 wt %, the mass ratio of fish and leather waste was 1:1, and the drying temperature was 25 °C. Sorbent samples prepared using optimal parameters were effective in the sorption of petroleum products.

### Keywords:

oil sorption, porous polymer materials, cross-linked collagen

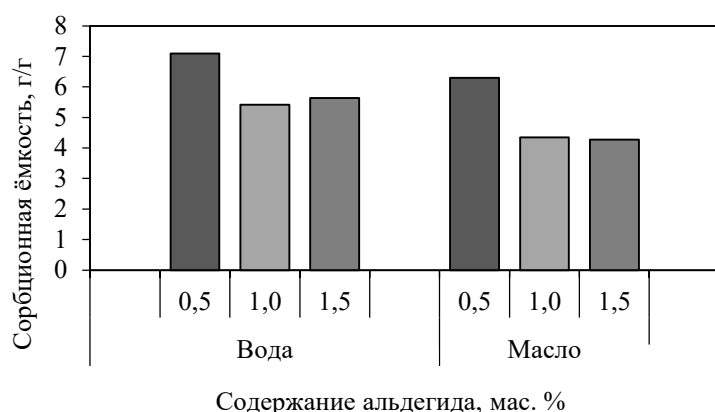
При аварийном разливе нефтяные продукты образуют тонкие пленки на поверхности воды. Использование высокопористых сорбентов эффективно для их полного удаления после первичной очистки [1, 2]. Наибольшей сорбционной емкостью обладают синтетические органические сорбенты, но при их использовании или переработке возможно вторичное загрязнение окружающей среды. Органические природные сорбенты биоразлагаемы и безопасны для окружающей среды. В качестве основы для биоразлагаемого органического сорбента может быть использован коллаген [3, 4]. Его можно получить относительно дешево и в больших количествах, если в качестве источника коллагена использовать отходы крупных кожевенных и рыбных производств [5].

В данной работе было исследовано влияние состава и параметров получения пористого полимерного материала на основе сшитого коллагена, полученного методом криотропного гелеобразования.

Для получения пористого полимерного материала на основе сшитого коллагена были приготовлены водные дисперсии коллагеновых волокон с концентрацией 10 мас. % с различным соотношением коллагена, полученного из отходов рыбного (р) и кожевнного (к) производства в массовых соотношениях 50 р/50 к, 70 р/30 к и 90 р/10 к. Дисперсионная среда состояла из 1М раствора уксусной кислоты. В качестве сшивающего агента для получения пористого материала использовался 25 мас. % раствора глутарового альдегида с концентрацией в исходной дисперсии 0,5–1,5 мас. %.

Криотропное гелеобразование производилось в холодильной камере при температуре  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После образования криогеля для получения пористого полимерного материала происходило удаление жидкой фазы посредством сушки образца на воздухе при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в сушильном шкафу при температуре  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

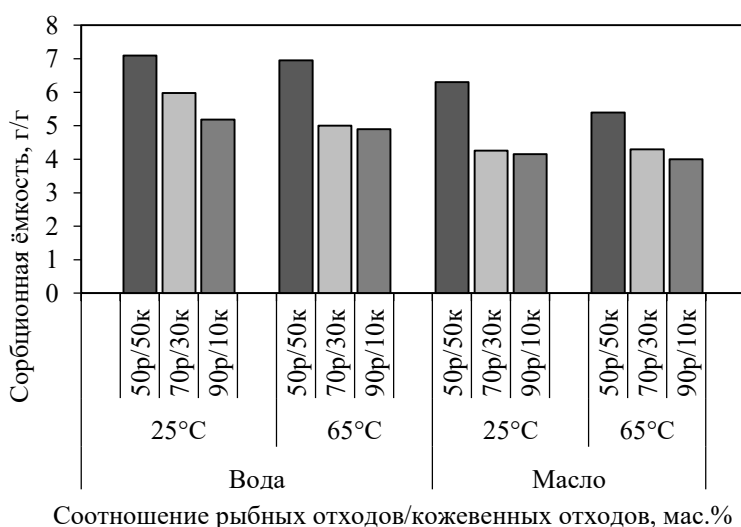
Зависимость сорбционной емкости по бидистиллированной воде и трансмиссионному маслу пористого материала, полученного при использовании от 0,5 до 1,5 мас. % глутарового альдегида в качестве сшивающего агента, массового соотношения рыбного и кожевнного коллагена 50 р/50 к, сушки при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  показана на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость сорбционной емкости пористого полимерного материала на основе сшитого коллагена по воде и маслу от концентрации глутарового альдегида

При увеличении концентрации глутарового альдегида от 0,5 до 1,5 мас. % снижалась сорбционная емкость по бидистиллированной воде от 7,1 до 5,6 г/г и по трансмиссионному маслу от 6,3 до 4,3 г/г, вместе с тем при росте концентрации альдегида также ухудшались прочностные свойства материала.

На рис. 2 представлены зависимости сорбционной емкости по трансмиссионному маслу и воде от массового соотношения рыбных и кожевнных отходов, использованных при получении пористого материала, а также от температуры сушки материала.



**Рис. 2.** Зависимости сорбционной емкости по воде и маслу образцов пористого материала от соотношения рыбных/кожевнных отходов

По результатам исследования видно, что все полученные образцы демонстрируют большую сорбционную емкость по воде в сравнении с сорбционной емкостью по трансмиссионному маслу.

Среди образцов наилучшие сорбционные свойства имеет образец, полученный с соотношением источников коллагена 50 р/50 к, высушенный при температуре 25 °С.

В исследуемых образцах гидрофильные свойства материала преобладают над олеофильными. Образцы пористых материалов, полученных на основе сшитого коллагена методом криотропного гелеобразования, перспективны в качестве сорбентов нефтепродуктов из-за относительно высокой сорбционной емкости, но требуют увеличения гидрофобности для улучшения сорбционных свойств при сорбции нефтепродуктов с поверхности воды.

#### Список источников

1. Highly porous polymeric sponges for oil sorption / M. Yu. Koroleva [et al.] // *Mendeleev Communications*. 2019. Vol. 29. P. 176–177.
2. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption / M. Yu. Koroleva [et al.] // *Polymer Testing*. 2019. Vol. 77. P. 105931.
3. Влияние температуры обработки на сорбционные свойства биоразлагаемого пористого материала / Г. С. Минаков [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34, № 8. С. 89–91.
4. Биоразлагаемый пористый материал для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды / С. А. Широких [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33, № 10. С. 62–63.
5. Vainerman E. S., Portnaya I. B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939 USA. 1996.

#### References

1. Koroleva M. Yu., Shirokikh S. A., Khasanova L. Kh., Babusenko E. S., Yurtov E. V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption. *Mendeleev Communications*, 2019, Vol. 29, pp. 176–177.
2. Koroleva M. Y., Shirokikh S. A., Zagoskin P. S., Yurtov E. V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption. *Polymer Testing*, 2019, Vol. 77, pp. 105931.
3. Minakov G. S., Shirokih S. A., Kashevskij S. V., Korolyova M. Yu., Vajnerman E. S. Vliyanie temperatury obrabotki na sorbcionnye svojstva biorazlagaemogo poristogo materiala [The effect of the processing temperature on the sorption properties of the biodegradable porous material]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2020, Vol. 34, No. 8, pp. 89–91. (In Russ.).
4. Shirokih S. A., Zagoskin P. S., Vajnerman E. S., Korolyova M. Yu. Biorazlagaemyj poristyj material dlya sorbcii nefteproduktov s poverhnosti vody [Biodegradable porous material for the sorption of petroleum products from the water surface]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2019. Vol. 33, No. 10, pp. 62–63. (In Russ.).
5. Vainerman E. S., Portnaya I. B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939. USA, 1996.

#### Сведения об авторах

**О. К. Молоканова** — студентка 4-го курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**С. А. Широких** — ассистент, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**Е. С. Вайнерман** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;  
**М. Ю. Королёва** — доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

#### Information about the authors

**O. K. Molokanova** — fourth-year Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;  
**S. A. Shirokikh** — Assistant, Postgraduate Student at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology;  
**E. S. Vainerman** — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;  
**M. Y. Koroleva** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor at the Department of Nanomaterials and Nanotechnology.

Статья поступила в редакцию 25.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 25.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 691.54  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.037

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ПЕНОБЕТОНА С КОМПЛЕКСОМ МИНЕРАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

*Дарья Дмитриевна Нецвет<sup>1✉</sup>, Виктория Викторовна Нелубова<sup>2</sup>*

<sup>1, 2</sup>*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород, Россия*

<sup>1</sup>*netsvet\_dd@mail.ru*

<sup>2</sup>*nelubova@list.ru*

### Аннотация

Рассмотрено влияние минеральных добавок на реологические характеристики вяжущего для пенобетона. Составы в исследовании разделены на две группы: на основе наноструктурированного вяжущего (НВ) и на основе цемента. Для составов первой группы в качестве модифицирующей добавки предложено использование портландцемента, для составов второй группы — НВ и ангидрита. Показано, что введение цемента в НВ повышает вязкость из-за увеличения концентрации крупноразмерных частиц, при этом совместное применение наноструктурированного вяжущего и ангидрита в качестве модификаторов цементной системы способствуют снижению вязкости теста и повышению его подвижности, что сокращает количество воды затворения. С технологической точки зрения это позволит получать материалы с рациональной поровой структурой за счет оптимизации процессов поризации.

### Ключевые слова:

реологические характеристики, вяжущие, ячеистые материалы, минеральные модификаторы

Original article

## RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE BINDER FOR FOAM CONCRETE WITH A COMPLEX OF MINERAL MODIFIERS

*Daria D. Netsvet<sup>1✉</sup>, Viktoria V. Nelubova<sup>2</sup>*

<sup>1, 2</sup>*Belgorod state technological university named after V. G. Shukhov, Belgorod, Russia*

<sup>1</sup>*netsvet\_dd@mail.ru*

<sup>2</sup>*nelubova@list.ru*

### Abstract

The paper considers the effect of mineral additives on the rheological characteristics of a binder for foam concrete. The compositions in the study were divided into two groups: based on nanostructured binder (NB) and based on cement. For the compositions of the first group portland cement is proposed as a modifying additive, for the compositions of the second group NB and anhydrite were used as modifying additives. It has been shown that the introduction of cement into NB increases the viscosity due to an increase in the concentration of large-sized particles, while the combined use of nanostructured binder and anhydrite as modifiers of the cement system helps to reduce the viscosity of the cement mortar and increase its mobility, which reduces the amount of mixing water. From a technological point of view, this will make it possible to obtain materials with a rational pore structure by optimizing porosity processes.

### Keywords:

rheological characteristics, binders, cellular materials, mineral modifiers

Качество неавтоклавных ячеистых материалов зависит от многих факторов, в числе которых эффективность технологического оборудования и производственных процессов, состав материала, состав и свойства сырьевых компонентов.

Основными компонентами пенобетона являются вяжущее, пенообразователь, минеральные добавки и заполнители (опционно). Конечные характеристики материала зависят как от качества пенообразователя, кратности и стойкости полученной на его основе пены, которая обеспечивает создание пористой структуры пенобетона, так и от физико-механических характеристик матрицы, создаваемой на основе вяжущего, ее способности фиксировать исходную поровую структуру. Многочисленными работами, в том числе выполненными авторским коллективом, обоснована эффективность использования добавок различного состава для дополнительной стабилизации пеномассы и упрочнения матричной основы зачастую используются [1–6].

Одним из факторов, обеспечивающих качество готовых ячеистых изделий, является реология смеси: слишком подвижная смесь вызовет осадку смеси, нарушение ячеистой структуры; излишне жесткая смесь не обеспечит должной поризации системы и приведет к формированию более плотной матрицы. При этом реологическое поведение системы напрямую зависит от особенностей используемого связующего.

Традиционно в качестве вяжущего применяют портландцемент различных марок, однако современные требования по экологичности и технологичности ставят задачи поиска альтернативных видов вяжущих.

В БГТУ им. В. Г. Шухова разработано наноструктурированное вяжущее (НВ), которое зарекомендовало себя как в качестве основного вяжущего компонента, так и минерального модификатора (ММ) [7–10]. Кроме того, рядом работ обосновано, что ангидрит может эффективно заменять гипс при производстве цемента [11–13].

С учетом изложенного целью настоящей работы является исследование влияния дозировок НВ и ангидрита в составе смеси для матрицы пенобетона на ее реологические свойства.

Съемка составов проводилась с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RN1.4, в основе работы которого лежит цилиндрическая измерительная система. Опыт проводился с использованием регулируемого напряжения сдвига (CS).

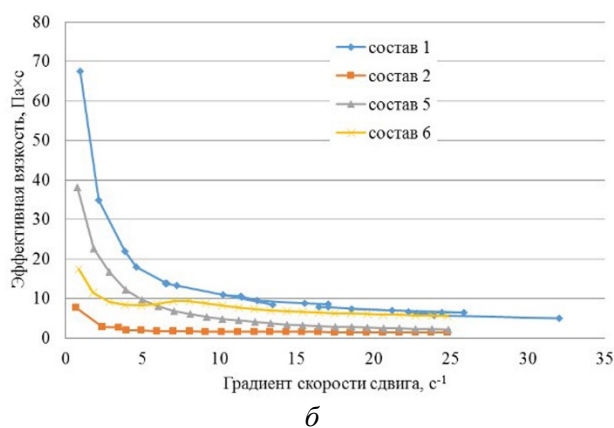
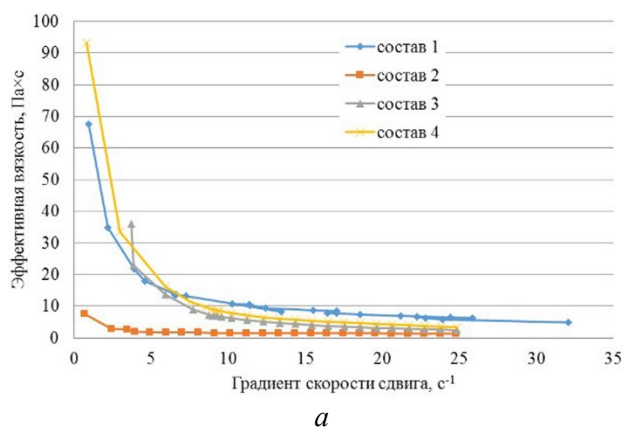
Для исследования были выбраны следующие составы:

- 1) портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н;
- 2) НВ силикатного состава;
- 3) НВ с 30 % портландцемента;
- 4) НВ с 50 % портландцемента;
- 5) портландцемент с 20 % НВ;
- 6) портландцемент с 20% НВ и 5 % ангидрита.

Измерения для всех составов проводились при одинаковом  $V/T = 0,4$ , что обусловлено технологическими параметрами производства ячеистых бетонов.

Согласно полученным данным, все составы имеют тиксотропный тип течения: при увеличении градиента скорости сдвига эффективная вязкость плавно снижается. Контрольным составом целесообразно считать состав 1 — на основе портландцемента без добавок, как наиболее часто применяемую в технологии строительных материалов систему. Среди исследуемых в работе составов именно цемент обладает наибольшей способностью к формированию первичной пространственной коагуляционной структуры. Распределение твердой фазы в объеме жидкой дисперсионной среды и первичная гидратация цемента с формированием гелевидных фаз обуславливают высокие значения начальной вязкости (рис., а, состав 1).

Наименьшую вязкость имеет НВ (состав 2). Это объясняется технологией получения вяжущего: в результате длительного поэтапного измельчения твердой фазы в присутствии стабилизаторов формируется суспензия с высокой концентрацией твердой фазы при минимально допустимой влажности. В полученной системе частицы твердой высокодисперсной фазы равномерно распределены по объему дисперсионной среды и разделены тонкими прослойками жидкости, что обеспечивает высокую подвижность системы.



Реограммы смесей на основе НВ (а) и портландцемента (б) в зависимости от состава

Увеличение доли цемента в системе (рис., а, составы 3 и 4) приводит к росту начальной вязкости: в системе увеличивается содержание крупнодисперсных частиц, наблюдается уплотнение системы и уменьшение сольватной оболочки на поверхности твердой фазы, что вызывает снижение подвижности и увеличение вязкости. Наибольшей вязкостью обладает состав с 50 % цемента, что можно объяснить наибольшей плотностью смеси и нехваткой в системе технологической «смазки» — воды.

При введении в систему НВ (рис., б, составы 5 и 6) происходит ее «разбавление» менее реакционно активным веществом, что и объясняет изменения реологического поведения теста, однако вязкость изменяется не аддитивно. При этом дисперсная фаза (измельченные частицы песка) является, по сути, инертным по отношению к воде компонентом.

Введение дополнительно 5 % ангидрита (рис., б, состав 6), который также не является гидратным вяжущим и инертен по отношению к воде, снижает вязкость в 3 раза по сравнению с чистым цементом (состав 1) и в 2 раза по сравнению с модифицированным вяжущим (состав 5). Несмотря на постоянное В/Т для всех смесей, в данном случае снижение вязкости объясняется сокращением доли компонента, способного образовывать прочные пространственные коагуляционные структуры за счет химического взаимодействия с водой, т. е. «разбавлением» активной твердой фазы (цемента) инертными компонентами (НВ, ангидрит).

Стоит отметить, что снижение начальной вязкости в цементной системе с использованием НВ и ангидрита является положительным фактором в случае получения ячеистых композитов, поскольку поризация такой более подвижной смеси будет осуществляться при меньших трудозатратах.

В ходе исследований было рассмотрено влияние компонентного состава вяжущей системы на ее реологические характеристики. Независимо от состава, все системы имеют тиксотропный тип течения. Наименьшей вязкостью обладает НВ — как наиболее разбавленная дисперсионной средой система, наибольшей — смесь цемента и НВ в соотношении 1:1 (состав 4), ввиду наибольшего насыщения системы твердой фазой. Введение ангидрита приводит к снижению вязкости по сравнению с чистым цементом и составом с 20 % модификатора (состав 5), что является положительным фактором, поскольку поризация такой более подвижной смеси будет осуществляться при меньших трудозатратах. Таким образом, состав с 20 % НВ и 5 % ангидрита можно рассматривать в дальнейших исследованиях в качестве наиболее перспективного с точки зрения реологии для получения пенобетонных смесей и пенобетонов неавтоклавно твердения.

#### Список источников

1. Попов А. Л., Нелюбова В. В., Безродных А. А. К вопросу о модификации ячеистых бетонов автоклавно твердения минеральными волокнами // Инновационные материалы и технологии в дизайне: тез. докл. IV Всерос. науч.-практ. конф. с участием молодых ученых. 2018. С. 25–26.
2. Нецвет Д. Д., Нелюбова В. В., Строкова В. В. Композиционное вяжущее с минеральными добавками для неавтоклавно пенобетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2019. № 4. С. 122–131.
3. Свойства композиционного вяжущего на основе наноструктурированной суспензии / В. В. Строкова [и др.] // Строительные материалы. 2017. № 1–2. С. 50–54.
4. Нелюбова В. В., Строкова В. В., Безродных А. А. Влияние модификатора из аморфизованного сырья на процессы поризации газобетонной смеси // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1–3. С. 230–237.
5. Нецвет Д. Д., Сивальнева М. Н., Винакова А. Ю. Структурные особенности пенобетона с комплексом минеральных модификаторов // XI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород, 2019. С. 552–556.
6. Нецвет Д. Д. Исследование влияния минеральных стабилизирующих добавок на свойства пены // Сборник материалов Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова, посвященной 165-летию В. Г. Шухова. Белгород, 2018. С. 1057–1061.
7. Череватова М. С., Мирошников Е. В., Павленко Н. В. Бесцементное наноструктурированное вяжущее негидратационного типа // Технологии бетонов. 2012. № 5–6 (70–71). С. 21–22
8. Пеногазобетон с наноструктурированным модификатором / А. В. Сумин [и др.] // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 70–75.
9. Строкова В. В., Сивальнева М. Н. Фибропенобетон на основе бесцементного нано-структурированного вяжущего // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской

Федерации в 2016 году: сб. Серия: Научные труды РААСН / Российская академия архитектуры и строительных наук. М., 2017. С. 390–398.

10. Павленко Н. В., Череватова А. В., Строкова В. В. Особенности получения рациональной поровой структуры пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего // *Строительные материалы*. 2009. № 10. С. 33–36.
11. Tzouvalas G., Dermatas N., Tsimas S. Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders. Part I. Anhydrite // *Cement and Concrete Research*. 2004. Iss. 34. P. 2113–2118.
12. Analysis of anhydrite gypsum effects on quality of cement / O. Onat [et al.] // *Intern. Res. J. Engineering and Technology (IRJET)*. 2016. Vol. 3, Iss. 8. P. 824–829.
13. Дополнительные требования к гипсоангидриду как к регулятору сроков схватывания цемента / А. М. Дмитриев [и др.] // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2008. № 7. С. 20–23.

## References

1. Popov A. L., Nelyubova V. V., Bezrodnyh A. A. K voprosu o modifikacii yacheistyh betonov avtoklavnogo tverdeniya mineral'nymi voloknami [On the issue of modification of cellular concretes of autoclave hardening with mineral fibre]. *Tezisy dokladov IV Vserossiyskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s uchastiem molodyh uchenyh "Innovacionnye materialy i tekhnologii v dizajne"* [Abstracts of the IV All-Russian scientific and practical conference with the participation of young scientists "Innovative materials and technologies in design"], 2018, pp. 25–26. (In Russ.).
2. Necvet D. D., Nelyubova V. V., Strokovaya V. V. Kompozicionnoe vyazhushchee s mineral'nymi dobavkami dlya neavtoklavnyh penobetonov [Composite binder with mineral additives for non-autoclaved foam concrete]. *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shuhova* [Bulletin of Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov], 2019, No. 4, pp. 122–131. (In Russ.).
3. Strokovaya V. V., Necvet D. D., Nelyubova V. V., Serenkov I. V. Svoystva kompozicionnogo vyazhushchego na osnove nanostrukturirovannoj suspensii. [Properties of a composite binder based on a nanostructured suspension]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2017, No. 1–2, pp. 50–54. (In Russ.).
4. Nelyubova V. V., Strokovaya V. V., Bezrodnyh A. A. Vliyanie modifikatora iz amorfizovannogo syr'ya na processy porizacii gazobetonnoj smesi [The effect of the modifier from amorphized raw materials on the processes of porization of the aerated concrete mixture]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, Vol. 10, No. 1–3, pp. 230–237. (In Russ.).
5. Necvet D. D., Sival'neva M. N., Vinakova A. Yu. Strukturnye osobennosti penobetona s kompleksom mineral'nyh modifikatorov. [Structural features of foam concrete with a complex of mineral modifiers]. *Materialy XI Mezhdunarodnogo molodezhnogo foruma "Obrazovanie. Nauka. Proizvodstvo"* [Proceedings of the XI International Youth Forum "Education. The science. Production"]. Belgorod, 2019, pp. 552–556. (In Russ.).
6. Necvet D. D. Issledovanie vliyaniya mineral'nyh stabiliziruyushchih dobavok na svoystva peny. [Investigation of the effect of mineral stabilizing additives on the properties of foam]. *Sbornik materialov Mezhdunarodnoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii molodyh uchenyh BGTU im. V. G. Shuhova, posvyashchennoj 165-letiyu V. G. Shuhova* [Collection of materials of the International Scientific and Technical Conference of Young scientists of V. G. Shukhov BSTU, dedicated to the 165th anniversary of V. G. Shukhov]. Belgorod, 2018, pp. 1057–1061. (In Russ.).
7. Cherevatova M. S., Mirosnikov E. V., Pavlenko N. V. Bescementnoe nanostrukturirovannoe vyazhushchee negidracionnogo tipa [Cement-free nanostructured binder of non-hydration type]. *Tekhnologii betonov* [Concrete technologies], 2012, No. 5–6 (70–71), pp. 21–22. (In Russ.).
8. Sumin A. V., Strokovaya V. V., Nelyubova V. V., Eremenko S. A. Penogazobeton s nanostrukturirovannym modifikatorom [Foam concrete with a nanostructured modifier]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2016, No. 1–2, pp. 70–75. (In Russ.).
9. Strokovaya V. V., Sival'neva M. N. Fibropenobeton na osnove bescementnogo nano-strukturirovannogo vyazhushchego [Fibropenobeton based on a cementless nanostructured binder]. *Fundamental'nye, poiskovye i prikladnye issledovaniya RAASN po nauchnomu obespecheniyu razvitiya arhitektury, gradostroitel'stva i stroitel'noj otrasli Rossiyskoj Federacii v 2016 godu. Sbornik nauchnyh trudov RAASN. Seriya «Nauchnye trudy RAASN» Rossiyskaya akademiya arhitektury i stroitel'nyh nauk* [Fundamental, exploratory and applied research of the RAASN on scientific support for the development of architecture,

urban planning and the construction industry of the Russian Federation in 2016. Collection of scientific papers of the RAASN. The series "Scientific works of the RAASN"]. Moskva, 2017, pp. 390–398. (In Russ.).

10. Pavlenko N. V., Cherevatova A. V., Strokova V. V. Osobennosti polucheniya racional'noj porovoj struktury penobetona na osnove nanostrukturirovannogo vyazhushchego [Features of obtaining a rational pore structure of foam concrete based on nanostructured binder]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2009, No. 10, pp. 33–36. (In Russ.).
11. Tzouvalas G., Dermatas N., Tsimas S. Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders. Part I. Anhydrite. *Cement and Concrete Research*, 2004, Iss. 34, pp. 2113–2118.
12. Onat L. O., Valiyev Kh. R., Agapov R. V., Kangarli L. M. Analysis of anhydrite gypsum effects on quality of cement // *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2016. Vol. 3, Iss. 8, pp. 824–829.
13. Dmitriev A. M., Kovalyova I. E., Shutova, A. V. Ryazin V. P., Panina N. S., Stekanov D. I., Kurochkin V. Yu. Dopolnitel'nye trebovaniya k gipsoangidrigu kak k regulyatoru srokov skhvatyvaniya cementa. [Additional requirements for gypsum anhydrite as a regulator of cement setting time]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka* [Construction materials, equipment, technologies of the XXI century], 2008, No. 7, pp. 20–23. (In Russ.).

#### ***Сведения об авторах***

**Д. Д. Нецвет** — кандидат технических наук;

**В. В. Нелубова** — кандидат технических наук.

#### ***Information about the authors***

**Daria D. Netsvet** — PhD (Engineering);

**Viktoriya V. Nelubova** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 21.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 21.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 542.61:547.235:546.650  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.038

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ СРЕД ГИДРАЗИДАМИ НЕОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**Вера Алексеевна Никитина<sup>1</sup>, Александр Васильевич Радусhev<sup>2✉</sup>, Лариса Геннадьевна Чеканова<sup>3</sup>**  
Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия  
<sup>1</sup>v.al.nik@yandex.ru  
<sup>2</sup>avradu@mail.ru  
<sup>3</sup>larchek.07@mail.ru

### Аннотация

Изучено влияние ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $PO_4^{3-}$  на эффективность извлечения ионов РЗМ из сернокислых растворов. Показана эффективность реагента ГД 1519 для концентрирования и селективной экстракции ионов РЗМ.

### Ключевые слова

экстракция, редкоземельные металлы, гидразиды неокрбонных кислот, сернокислая среда, фосфогипс

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00039 А.

Original article

## SELECTIVITY OF EXTRACTION OF RARE EARTH METALS FROM SULFURIC ACID MEDIA BY NEOCARBOXYLIC ACID HYDRAZIDES

**Vera A. Nikitina<sup>1</sup>, Alexandr V. Radushev<sup>2✉</sup>, Larisa G. Chekanova<sup>3</sup>**  
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS, Perm, Russia

### Abstract

The effect of  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , and  $PO_4^{3-}$  ions on the efficiency of extraction of REM ions from sulfuric acid solutions was studied. The effectiveness of the HD1519 reagent for the concentration and selective extraction of REM ions is shown.

### Keywords

extraction, rare earth metals, carboxylic acid hydrazides, sulfuric acid medium, phosphogypsum

### Funding

This work was supported by RFBR Grant No. 19-03-00039 A.

В ближайшие годы увеличение производства РЗМ в России, по мнению ведущих специалистов, возможно при освоении технологии их попутного извлечения при переработке апатита [1]. Одним из отходов данного процесса является фосфогипс, содержащий порядка 0,4–0,6 мас. % РЗМ. В работе ИХТТ КНЦ изучено выщелачивание РЗМ из фосфогипса серной кислотой [2], однако в доступной литературе не найдено сведений об эффективных экстрагентах для селективного извлечения лантаноидов в промышленных условиях из сернокислых растворов выщелачивания [3].

Ранее нами была показана возможность экстракционного извлечения ионов РЗМ из сернокислых водных растворов гидразидами  $\alpha$ -разветвленных неокрбонных кислот фракции  $C_{15}$ – $C_{19}$  (ГД1519), а также их селективность в отношении ионов легких РЗМ [4]. В связи с этим исследование селективности извлечения ионов РЗМ из растворов, приближенных по составу к реальным сернокислым растворам выщелачивания фосфогипса, представляет особый интерес.

Модельный раствор выщелачивания фосфогипса готовили растворением навесок  $K_2SO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  и  $H_3PO_4$  в дистиллированной воде. После смешивания компонентов раствор фильтровали. Затем добавляли нитраты РЗМ до суммарного содержания ионов редкоземельных металлов 1,5–2 г/л и  $H_2SO_4$  до 0,3 моль/л. Концентрацию ионов РЗМ и сопутствующих элементов до и после экстракции определяли (табл. 1 и 2) методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Из модельного раствора выщелачивания фосфогипса проводили экстракцию 0,5 моль/л раствором ГД 1519 в керосине при отношении фаз  $V_o:V_v = 1:5$ . Полученный экстракт 4 раза последовательно

промывали 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  при  $V_o:V_b = 5:1$  для удаления соэкстрагированных ионов, после чего проводили реэкстракцию 5 моль/л  $HCl$  при  $V_o:V_b = 5:1$ . Время перемешивания и расслаивания фаз — по 5 мин.

Таблица 1

Содержание ионов РЗМ, мг/л, в модельном растворе и реэкстракте при экстракции ГД 1519 0,5 моль/л

Тип раствора	$Y^{3+}$	$La^{3+}$	$Ce^{3+}$	$Nd^{3+}$	$Sm^{3+}$	$Ho^{3+}$	$Er^{3+}$	$Yb^{3+}$
Модельный, до экстракции	159,7	220,5	263,2	192,0	214,0	215,5	205,8	200,6
Реэкстракт	54,0	3042,0	3529,0	2508,0	2122,0	161,3	85,9	38,1

Таблица 2

Содержание ионов сопутствующих элементов, мг/л, в модельном растворе и реэкстракте при экстракции ГД 1519 0,5 моль/л

Тип раствора	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mn^{2+}$	P
Модельный, до экстракции	9191,0	3654,0	5265,0	1896,0	1049,0	34,3	9390,0
Реэкстракт	893,3	20,6	27,5	15,1	54,0	0,2	133,6

Представленные данные позволяют предположить, что ГД 1519 способен экстрагировать сопутствующие ионы из сернокислых сред, однако в присутствии ионов РЗМ их извлечение подавляется. Для того чтобы однозначно подтвердить принципиальную возможность экстракции сопутствующих ионов, провели эксперимент по их извлечению из модельного раствора выщелачивания фосфогипса, не содержащего ионов РЗМ.

В качестве экстрагента использовали 0,5 моль/л раствор ГД 1519 в керосине при отношении фаз  $V_o:V_b = 1:5$ . Полученный экстракт однократно промывали 0,1 моль/л  $H_2SO_4$  при  $V_o:V_b = 5:1$ , после чего проводили реэкстракцию 5 моль/л  $HCl$  при  $V_o:V_b = 5:1$ . Время перемешивания и расслаивания фаз — по 5 мин.

Таблица 3

Содержание ионов сопутствующих элементов, мг/л в модельном растворе и реэкстракте, при экстракции ГД 1519 0,5 моль/л из модельного раствора выщелачивания, не содержащего ионов РЗМ

Тип раствора	$Fe^{3+}$	$Al^{3+}$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mn^{2+}$	P
Модельный, до экстракции	8231,0	3180,0	3917,0	1545,0	509,4	117,5	8104,0
Реэкстракт	5574,0	64,6	517,0	21,3	131,9	2,4	2325,6

Данный эксперимент подтвердил, что в растворах, содержащих 0,3 моль/л  $H_2SO_4$ , происходит извлечение примесных компонентов. Подавление их извлечения в присутствии ионов РЗМ говорит о селективности экстракции.

В описанных условиях ГД 1519 позволяет эффективно извлекать и концентрировать ионы РЗМ из сернокислых растворов. Полученный реэкстракт содержит 91 % ионов РЗМ и 9 % ионов сопутствующих элементов, в то время как исходный модельный раствор выщелачивания содержал только 5,2 % ионов РЗМ.

#### Список источников

1. Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Сарычев Г. А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // Евразийское научное объединение. 2015. Т. 1, № 6. С. 49–60.
2. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / под ред. П. Б. Громова. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С.77–128.
3. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. С. 53–56.

4. Никитина В. А., Радусhev А. В., Батуева Т. Д. К проблеме экстракции редкоземельных металлов из сернокислых сред: возможности гидразидов неокрбонoвых кислот // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 4. 2020. Т. 12, № 3. С. 126–129.

#### References

1. Kosynkin V. D., Trubakov Yu. M., Sarychev G. A. Proshloe i budushchee redkozemel'nogo proizvodstva v Rossii [The past and future of rare earth production in Russia]. *Evrasijskoe nauchnoe ob"edinenie* [Eurasian Scientific Association], 2015, Vol. 1, No. 6, pp. 49–60. (In Russ.)
2. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Razrabotka tekhnologij izvlecheniya redkozemel'nyh elementov pri sernokislotoj pererabotke hibinskogo apatitovogo koncentrata na mineral'nye udobreniya* [Development of technologies for the extraction of rare earth elements during the sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers]. Apatity, KNC RAN, 2015, pp. 77–28.
3. Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. *Metallurgiya redkozemel'nyh metallov* [Metallurgy of rare earth metals]. Moskva, Metallurgizdat, 2018, pp. 53–56.
4. Nikitina V. A., Radushev A. V., Batueva T. D. K probleme ekstrakcii redkozemel'nyh metallov iz sernokislyh sred: vozmozhnosti gidrazidov neokarbonovyh kislot [On the problem of extraction of rare earth metals from sulfuric acid media: the possibilities of carboxylic acid hydrazides]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie. Vyp. 4* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials science. Issue 4], 2020, Vol. 12, No. 3, pp. 126–129. (In Russ.)

#### Сведения об авторах

**В. А. Никитина** — аспирант;

**А. В. Радусhev** — доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник;

**Л. Г. Чеканова** — кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией органических комплексообразующих реагентов.

#### Information about the authors

**V. A. Nikitina** — Graduate Student;

**A. V. Radushev** — Dr. Sc. (Engineering), Full Professor, Leading Researcher;

**L. G. Chekanova** — PhD (Chemistry), Docent, Head of the Laboratory of organic complexing reagents.

Статья поступила в редакцию 26.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 26.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 546.831.4; 666.9-12  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.039

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА СИСТЕМЫ 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, СОДЕРЖАЩАЯ СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ

**Татьяна Олеговна Оболкина<sup>1✉</sup>, Маргарита Александровна Гольдберг<sup>2</sup>,  
Сергей Валерьевич Смирнов<sup>3</sup>, Ольга Алексеевна Антонова<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>1</sup>tobolkina@imet.ac.ru

<sup>2</sup>naiv.syper@gmail.com

<sup>3</sup>serega\_smirnov92@mail.ru

<sup>4</sup>osantonova@yandex.ru

### Аннотация

В работе исследовано влияние комплексных добавок на основе Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксидов Ni, Zn на свойства и температуру спекания керамического материала 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) — 5 мас. %. Было показано, что введение комплексных добавок способствовало росту прочности при изгибе керамических материалов. Наибольшая прочность при изгибе (445±22 МПа) достигнута на составе 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 5 % Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0,33Zn при 1250 °С.

### Ключевые слова:

керамика, композит, диоксид циркония, оксид алюминия, спекание

### Благодарности

Отработка получения порошковых материалов выполнена при поддержке РФФИ № 18-29-11053 мк.

Original article

## LOW-TEMPERATURE CERAMICS OF THE 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM, CONTAINING SINTERING ADDITIVES

**Tatyana O. Obolkina<sup>1✉</sup>, Margarita A. Goldberg<sup>2</sup>, Sergey V. Smirnov<sup>3</sup>, Olga A. Antonova<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup>A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>1</sup>tobolkina@imet.ac.ru

<sup>2</sup>naiv.syper@gmail.com

<sup>3</sup>serega\_smirnov92@mail.ru

<sup>4</sup>osantonova@yandex.ru

### Abstract

In this work, we studied the effect of complex additives containing Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ni, Zn oxides on the properties and sintering temperature of a ceramic material 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an aluminum oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) content of 5 wt %. It was shown that the introduction of complex additives promoted an increase in the flexural strength of ceramic materials. The greatest strength (445±22 МПа) was achieved by sintering at 1250 °С on the composition with 5 wt % Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.33 mol % Zn.

### Keywords:

ceramic material, composite, zirconium dioxide, aluminum oxide, sintering

### Acknowledgment

Development of powder material production was supported by RFBR № 18-29-11053 мк.

Композиционные керамические материалы на основе поликристаллического тетрагонального диоксида циркония (Y-TZP) заметно превосходят альтернативные керамические материалы по прочности на изгиб, трещиностойкости. Также было обнаружено, что введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может повысить прочность и трещиностойкость материалов на основе Y-TZP [1, 2], однако получить спеченные материалы возможно при высокой температуре — 1600–1750 °С. Для получения изделий из данных материалов применяется дорогостоящее и менее производительное оборудование (горячее, изостатическое прессование).

Актуальной задачей является разработка керамического материала на основе системы 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием модифицирующих добавок, способствующих понижению температуры спекания и росту механических свойств [2–4]. В настоящее время ведутся работы по исследованию влияния различных добавок на свойства керамики ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но работ, направленных на комплексное

изучение спекания и свойств данной керамики при легировании мало. В наших предыдущих работах было установлено влияние добавок на основе оксидов металлов (железа, кобальта) на температуру спекания, фазообразование, микроструктуру и механические свойства [5, 6]. Также известны работы, в которых используют добавки, образующие расплав [7]. Спекание в данных системах происходит по жидкофазному механизму, что существенно влияет на спекание керамических материалов.

Данное исследование посвящено изучению влияния комплексных добавок, содержащих дисиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) и оксиды никеля (Ni), цинка (Zn) на фазовый состав, спекание и механические свойства керамики на основе  $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$ , содержащих 5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исходные композиционные керамические порошки  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  получали методом соосаждения из растворов солей оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), хлорида иттрия ( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) классификации «хч» в водный раствор аммиака. Хлорид иттрия ( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) вводили для стабилизации тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  (t- $\text{ZrO}_2$ ) из расчета 3 мол. % оксида иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) к  $\text{ZrO}_2$ . Процесс получения порошка подробно описан в наших предыдущих работах [5].

В полученный после синтеза керамический порошок вводили комплексные добавки, содержащие 5 мас. %,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и 0 мол. %, 0,33 мол. % Zn и 5 мас. %,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и 0 мол. %, 0,33 мол. % Ni. Обозначения составов приведены в табл. 1.

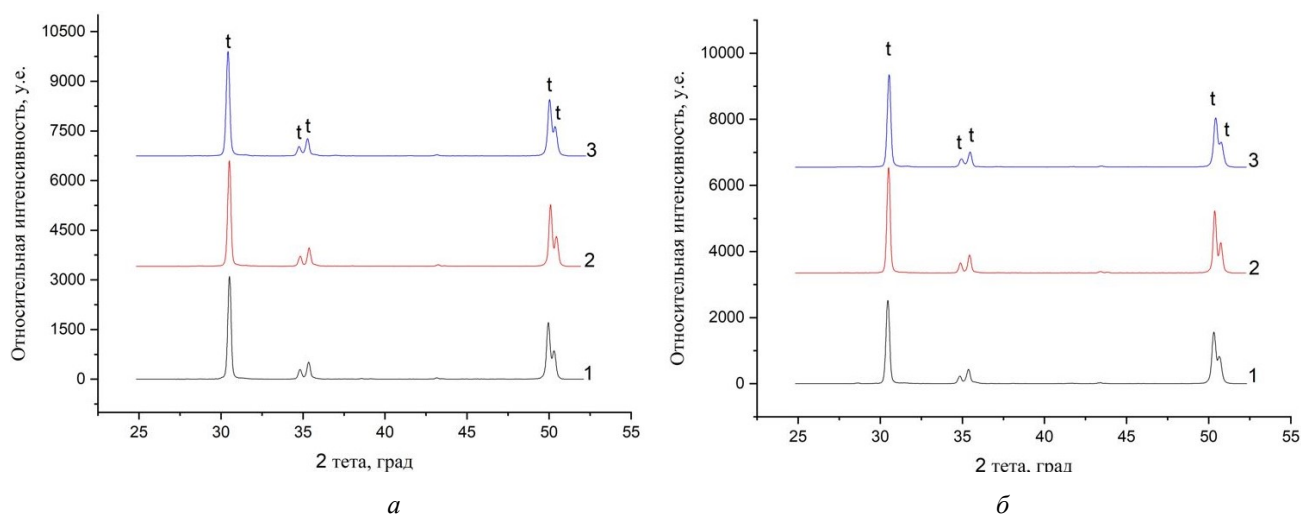
Таблица 1

Состав керамических материалов  $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$

Состав	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. %	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , мас. %	Zn, мол. %	Ni, мол. %
Z-5A-N	5	5	0	0
Z-5A-N-Ni	5	5	0,33	0
Z-5A-N-Zn	5	5	0	0,33

Для исследования свойств керамики порошки формовали в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования в виде балочек размером  $30 \times 4 \times 4$  мм. Обжиг компактов проводили в электрических печах в воздушной атмосфере в температурном диапазоне 1250–1300 °С. Фазовый состав обожженных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дифрей 401» с использованием  $\text{Cr-K}\alpha$ -излучения. Морфологию исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Vega II. Открытую пористость определяли в соответствии с ГОСТ 2409-2014, прочность материалов при трехточечном изгибе на разрывной машине Instron — 3382, микротвердость — на микротвердомере 401/402-MVD.

Исследование фазового состава керамики  $\text{ZrO}_2\text{-5 \%Al}_2\text{O}_3$ , спеченной в диапазоне температур 1250–1300 °С, показало, что полученные материалы характеризовались формированием t- $\text{ZrO}_2$  для всех составов, формирование фазы m- $\text{ZrO}_2$  не детектировалось (рис.).



Дифрактограммы керамических материалов  $3\text{Y-TZP-Al}_2\text{O}_3$ , обожженных при 1250 °С (а) и 1300 °С (б):

1 — 5A-N; 2 — Z-5A-N-Ni; 3 — Z-5A-N-Zn

Было показано, что материалы Z-5A-N, характеризовались открытой пористостью 6 % при 1250 °С. Повышение температуры обжига позволило получить материалы с открытой пористостью менее 1 % (табл. 2). Введение комплексной добавки позволило значительно понизить открытую пористость, достигнув величины 0,53 % при 1250 °С (состав Z-5A-N-Ni), введение Zn не приводило к плотноспеченному состоянию даже при обжиге 1300 °С.

Таблица 2

Открытая пористость и прочность при изгибе образцов керамики 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Добавка	Температура 1250 °С		Температура 1300 °С	
	П, %	σ, МПа	П, %	σ, МПа
Z-5A-N	6	311±16	0,1	382±19
Z-5A-N-Ni	0,53	410±20	0,06	422±21
Z-5A-N-Zn	8,8	445±22	1,2	413±21

Исследование механических свойств керамики показало, что введение комплексной добавки оказывает влияние на прочность образцов после обжига (табл. 2). Так, материалы состава Z-5A-N, обожженные при температуре спекания 1250 °С, характеризовались прочностью при изгибе 311±16 МПа, а при температуре 1300 °С прочность возростала до 385±19 МПа. Введение комплексных добавок на основе Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащих 0,33 % Ni и 0,33 % Zn, обеспечивали значительный рост прочности при 1250 °С — 410±20 МПа для керамики состава Z-5A-N-Ni и 445±22 МПа для состава Z-5A-N-Zn. Дальнейшее повышение температуры не приводило к изменению значений прочности обожженных образцов.

Согласно данным РЭМ, керамические материалы состава Z-5A-N характеризовались пористой микроструктурой с пораами размером 1–2 мкм, размер зерен — менее 100 нм. Материалы состава Z-5A-N-Zn, обожженные при 1250 °С, характеризовались однородной микроструктурой и состоят из зерен округлой формы размером 200–400 нм. Для материалов состава Z-5A-N-Ni также свойственна равномерная структура при режиме 1250 °С, средний размер зерен — 200–400 нм. Дальнейший рост температуры обжига до 1300 °С приводит к незначительному росту зерен до 300–500 нм и плотноспеченному состоянию.

Таким образом, введение комплексных добавок на основе Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и оксидов Ni, Zn способствует стабилизации высокопрочной фазы t-ZrO<sub>2</sub> при 1250 °С и приводит к росту прочности керамических материалов системы 3Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Список источников

1. Wu Z., Li N., Wen Y. Effect of a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the hydrothermal degradation of 3Y-TZP // *J. Materials Sci.* 2013. Vol. 48, No. 3. P. 1256–1261.
2. Effect of Air Sintering on Microstructural and Mechanical Properties of Aluminum Oxide/Manganese Oxide Doped Y-TZP / D. Ragurajan [et al.] // *J. Australian Ceramic Society.* 2016. Vol. 52, No. 2. P. 128–133.
3. Park J., Lee Y. Effect of Transition Metal Oxides Addition on Ytria-stabilized Zirconia for improving Physical and Mechanical Properties // *J. Korea Society of Digital Industry and Information Management.* 2016. Vol. 12, No. 3. P. 25–31.
4. 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.
5. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics / M. Goldberg [et al.] // *Materials.* 2020. Vol. 13, No. 12. P. 2789.
6. Increasing the sintering rate and strength of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic materials by iron oxide additions / T. O. Obolkina [et al.] // *Inorganic Materials.* 2020. Vol. 56, No. 2. P. 182–189.
7. The Effect of a Small Amount SiO<sub>2</sub> on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders / M. Lakusta [et al.] // *Nanoscale Research Letters.* 2017. Vol. 12, No. 1. P. 1–9.

#### References

1. Wu Z., Li N., Wen Y. Effect of a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the hydrothermal degradation of 3Y-TZP. *Journal of Materials Science*, 2013, Vol. 48, No. 3, pp. 1256–1261.

2. Ragurajan D. et al. Effect of Air Sintering on Microstructural and Mechanical Properties of Aluminum Oxide/Manganese Oxide Doped Y-TZP. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 128–133.
3. Park J., Lee Y. Effect of Transition Metal Oxides Addition on Yttria-stabilized Zirconia for improving Physical and Mechanical Properties. *Journal of the Korea Society of Digital Industry and Information Management*, 2016, Vol. 12, No. 3, pp. 25–31.
4. Flegler A. J. Burye T. E., Yang Q., Nicholas J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study. *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, No. 10, pp. 16323–16335.
5. Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S., Protsenko P., Titov D., Antonova O., Konovalov A., Kudryavtsev E., Sviridova I., Kirsanova V., Sergeeva N., Komlev V., Barinov S. The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics // *Materials*, 2020, Vol. 13, No. 12, pp. 2789.
6. Obolkina T. O. et al. Increasing the sintering rate and strength of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic materials by iron oxide additions. *Inorganic Materials*, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 182–189.
7. Lakusta M., Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., Nosolev I., Gorban O., Burkhovetskiy V. The Effect of a Small Amount SiO<sub>2</sub> on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders. *Nanoscale Research Letters*, 2017, Vol. 12, No. 1, pp. 1–9.

***Сведения об авторах***

**Т. О. Оболкина** — младший научный сотрудник;  
**М. А. Гольдберг** — кандидат технических наук;  
**С. В. Смирнов** — кандидат технических наук;  
**О. А. Антонова** — младший научный сотрудник.

***Information about the authors***

**T. O. Obolkina** — Junior Researcher;  
**M. A. Goldberg** — PhD (Engineering);  
**S. V. Smirnov** — PhD (Engineering);  
**O. A. Antonova** — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 24.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 24.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК УДК 541.135  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.040

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ, ЭЛЕКТРОПОЛИРОВКЕ И ОКСИДИРОВАНИИ НИОБИЯ

**Максим Александрович Окунев<sup>1✉</sup>, Сергей Александрович Кузнецов<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>1</sup>*m.okunev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*s.kuznetsov@ksc.ru*

### Аннотация

Рассмотрены электродные процессы, происходящие при электроосаждении, электрополировке и окислении ниобия. Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс разряда комплексов Nb(IV) при электроосаждении Nb. Методом хронопотенциометрии получена анодная поляризационная кривая на ниобии в смеси кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HF (9:1), найден диапазон потенциалов, при котором достигается наиболее высокое качество и скорость электрополирования. Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм образования пленки пентаоксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на ниобии.

### Ключевые слова:

электродные процессы, ниобий, электроосаждение, электрополировка, окисление

Original article

## ELECTRODE PROCESSES DURING ELECTRODEPOSITION, ELECTROPOLISHING AND OXIDATION OF NIOBIUM

**Maxim A. Okunev<sup>1✉</sup>, Sergey A. Kuznetsov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>1</sup>*m.okunev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*s.kuznetsov@ksc.ru*

### Abstract

The electrode processes occurring during the electrodeposition, electropolishing and oxidation of niobium are considered. The discharge of Nb(IV) complexes during Nb electrodeposition was studied by cyclic voltammetry. The anodic polarization curve on niobium in a mixture of acids H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HF (9:1) was obtained by chronopotentiometry method, the potential range at which the highest quality and speed of electropolishing is achieved was found. The film formation mechanism of niobium pentoxide Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on niobium was studied by cyclic voltammetry.

### Keywords:

electrode processes, niobium, electrodeposition, electropolishing, oxidation

### Введение

Процесс создания сверхпроводящего покрытия для ротора криогенного гироскопа состоит из следующих технологических операций:

- электроосаждение покрытия ниобия на образец сферической формы из углеситалла [1];
- электрополировка покрытия для получения поверхности необходимого класса чистоты;
- окисление после электрополировки для защиты поверхности покрытия ниобия от окисления.

В данной статье рассматриваются электродные процессы, протекающие при электроосаждении, электрополировке и окислении ниобия.

### Экспериментальная часть

Электрохимические исследования в системе KCl-NaCl-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Nb проводили с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). Все эксперименты проводились в интервале температур 973–1123 К в атмосфере аргона квалификации «ч», который перед поступлением в электрохимическую ячейку пропускали через титановую губку, нагретую до температуры 1073 К. Методика подготовки солей описана в работе [2].

Для изучения процессов, происходящих при электроосаждении ниобия, был использован метод циклической вольтамперометрии. Температура изменялась в диапазоне 973–1123 К, скорость развертки потенциала ( $v$ ) варьировалась от 0,1 до 2,0 В с<sup>-1</sup>. Регистрация вольтамперных кривых осуществлялась на электроде из стеклоглуглерида диаметром 0,2 см относительно квазиэлектрода сравнения из платины.

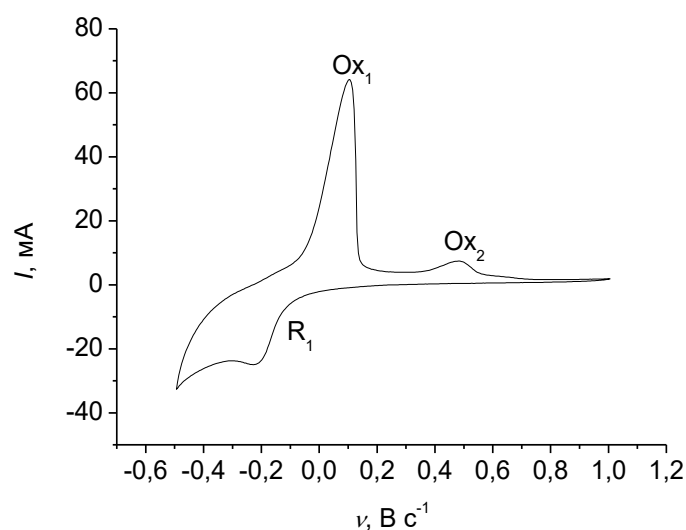
Исследование процессов, происходящих при электрополировке ниобия, осуществлялось методом хронопотенциометрии с использованием динамической электрохимической лаборатории Voltalab-40 PGZ301 с пакетом прикладных программ VoltaMaster 4 версии 6 при температуре 293 К в смеси кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HF (9:1). Рабочим электродом служил образец из ниобия с геометрическими размерами 2,00×1,28×0,02 см, квазиэлектродом сравнения и вспомогательным электродом — тигель из стеклоглуглерида. Скорость поляризации составляла 0,05 В с<sup>-1</sup>. Непосредственно перед экспериментом образец обезжировали в этиловом спирте.

Электрохимические исследования процессов при окислении ниобия в растворе ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,28М) проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4) при температуре 293 К. Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовался образец из ниобия в виде стержня, запаянного в эпоксидную смолу, с площадью сечения 0,007 см<sup>2</sup>, электрод сравнения — хлорсеребряный (4М KCl), вспомогательным электродом служила пластина из молибдена. Скорость развертки потенциала — 0,1 В с<sup>-1</sup>. Подготовка поверхности рабочего электрода к опыту включала стадии механической обработки наждачной бумагой с последовательным уменьшением зерна и дальнейшую полировку на шлифовальном круге.

## Результаты и обсуждение

### Электродные процессы при электроосаждении ниобия

Вольтамперная кривая восстановления комплексов Nb в находящемся в контакте с металлическим ниобием системе KCl-NaCl-NaF (10 мас. %)–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Nb, полученная на электроде из стеклоглуглерида относительно квазиэлектрода сравнения из платины, представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Циклическая вольтамперная кривая, полученная на электроде из стеклоглуглерида в системе NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)–K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Nb.  $C(K_2NbF_7) = 1,77 \cdot 10^{-5}$  моль·см<sup>-3</sup>.  $1,77 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. Квазиэлектрод сравнения — Pt. Скорость поляризации  $v = 0,5$  В·с<sup>-1</sup>,  $T = 1023$  К

Металлический ниобий в солевом расплаве реагирует с комплексами пятивалентного ниобия Nb(V), что приводит к образованию комплексов Nb(IV) по реакции [3]:



Концентрация ниобия за счет взаимодействия (1) возрастает в 1,25 раза, а на вольтамперной кривой (рис. 1) в катодном полуцикле наблюдается волна восстановления комплексов Nb(IV) до металлического Nb. Она характеризуется пиком R<sub>1</sub>, отвечающим процессу:



В анодном полувольном цикле циклической вольтамперной кривой волна ( $Ox_1$ ) связана с процессом электроокисления ниобия до комплексов Nb(IV):

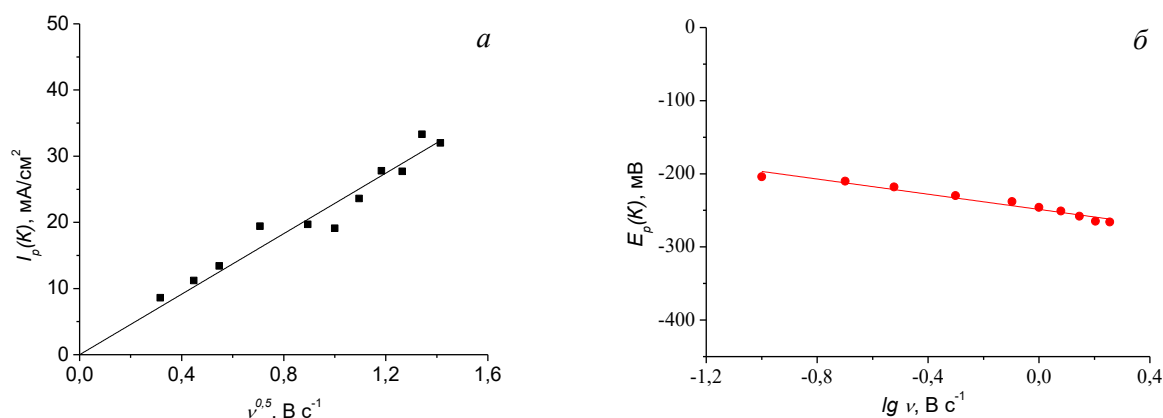


Волна ( $Ox_2$ ) отвечает электроокислению комплексов Nb(IV) до Nb(V):



Вышеприведенные данные показывают, что равновесие реакции (1) нацело сдвинуто вправо, а в результате взаимодействия в расплаве присутствуют практически лишь комплексы Nb(IV) [3].

Для определения лимитирующей стадии электровосстановления ниобия исследовались зависимости силы тока пика ( $I_p$  (К)) и потенциала пика ( $E_p$  (К)) от скорости поляризации (рис. 2). Полученные прямолинейные зависимости в данных координатах позволяют квалифицировать стадию электровосстановления комплексов Nb(IV) до Nb как необратимую [4], т. е. контролируемую скоростью переноса заряда.



**Рис. 2.** Зависимости плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Nb(IV) до Nb от скорости поляризации при температуре 1023 К

В случае необратимого разряда комплексов ниобия до металла (табл. 1) для определения произведения коэффициента переноса на число электронов ( $\alpha n_\alpha$ ) использовали уравнение Мацуды — Аябе:

$$E_{p/2} - E_p = \frac{1,857RT}{\alpha n_\alpha F}, \quad (5)$$

где  $E_p$  — потенциал катодного пика (В);  $E_{p/2}$  — потенциал полупика (В);  $\alpha n_\alpha$  — произведение коэффициента переноса на число электронов;  $R$  — универсальная газовая постоянная (Дж·(моль·К<sup>-1</sup>));  $F$  — постоянная Фарадея (Кл·моль<sup>-1</sup>).

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные для стадии разряда комплексов Nb(IV) до Nb в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Nb, температура — 1023 К, концентрация K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> — 1,77·10<sup>-5</sup> моль·см<sup>-3</sup>, S — 0,66 см<sup>2</sup>

Скорость поляризации $\nu$ , В·с <sup>-1</sup>	$-E_p$ (В)	$E_{p/2}$ (В)	$E_{p/2} - E_p$ (В)	$\alpha n_\alpha$ из уравнения (5)
0,5	0,23	0,166	0,064	2,56

Коэффициент диффузии (табл. 2) для необратимого процесса электровосстановления определяли по уравнению Делакса (6):

$$I_p = 0,496 \alpha n_\alpha F C S D^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \nu \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где  $I_p$  — ток пика (А),  $an_a$  — произведение коэффициент переноса на число электронов,  $S$  — площадь электрода ( $\text{см}^2$ ),  $C$  — концентрация ( $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$ ),  $D$  — коэффициент диффузии ( $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ ),  $v$  — скорость поляризации ( $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$ ),  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $\text{Дж}\cdot(\text{моль}\cdot\text{К}^{-1})$ );  $F$  — постоянная Фарадея ( $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).

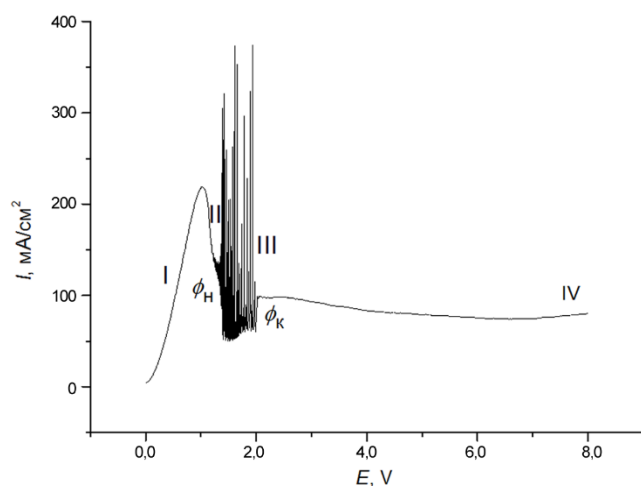
Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные для определения коэффициента диффузии Nb(IV) в системе NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) -  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ -Nb, температура — 1023 К,  $S$  —  $0,66 \text{ см}^2$ ,  $v$  —  $0,5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

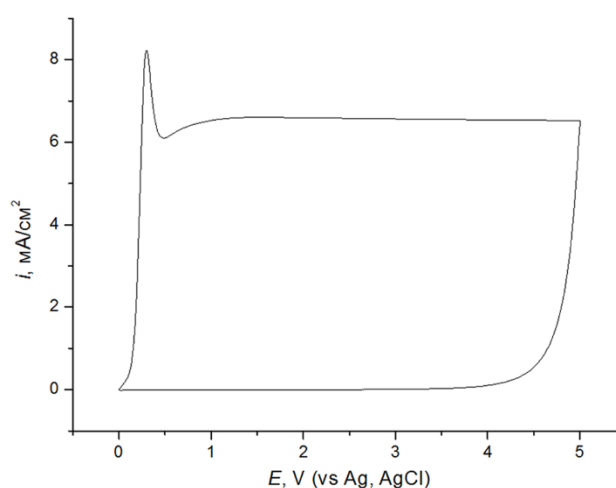
$T, \text{ К}$	$I_p \cdot 10^3, \text{ А}$	$C \cdot 10^5, \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$
1023	1,2	1,77	1,19

### Электродные процессы при электрохимическом полировании ниобия

Полученная анодная поляризационная кривая на ниобии (рис. 3) при электрохимическом полировании состоит из области активного растворения металла (I) и области пассивации (II–IV), распадающейся на участки формирования у анода вязкой пленки из продуктов растворения ниобия (II), осцилляций тока (III) и устойчивой пассивности (IV). Наиболее высокое качество и скорость электрополирования обеспечиваются при анодных потенциалах  $\phi_n - \phi_k$  [5, 6]. Осцилляции потенциала неустойчивы и чувствительны к изменениям температуры и состава раствора, размеров и конфигурации деталей.



**Рис. 3.** Поляризационная кривая анодного растворения Nb. Электролит —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF (9:1). Рабочий электрод — ниобий, квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод, вспомогательный электрод — стеклоуглерод. Скорость поляризации —  $0,05 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ; площадь рабочего электрода —  $3,926 \text{ см}^2$ ; температура — 293 К



**Рис. 4.** Циклическая вольтамперная кривая Nb-электрода в  $0,28 \text{ М}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Рабочий электрод — ниобий, электрод сравнения — хлорсеребряный (4М KCl), вспомогательный электрод — молибден. Скорость сканирования —  $0,1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ ; площадь рабочего электрода —  $3,926 \text{ см}^2$ ; температура — 293 К

### Электродные процессы при оксидировании ниобия

Циклическая вольтамперная кривая, полученная на рабочем электроде из Nb в  $0,28 \text{ М}$  растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , представлена на рис. 4.

В прямом направлении развертки потенциала наблюдается скачкообразное увеличение тока и достижение предельной плотности тока на циклической вольтамперной кривой, после чего плотность тока выходит на плато. Это связано с ростом оксидной пленки в соответствии с механизмом высокого поля [7]. Область потенциалов пассивности, где значения плотности тока практически не зависят от анодного потенциала, указывает на то, что процесс формирования пленки пентаоксида ниобия протекает со 100 %-м выходом по току [8]. В обратном направлении развертки потенциала наблюдается резкое уменьшение значения плотности тока, что говорит о том, что процесс образования пентаоксида ниобия является необратимым.



## Заклучение

Таким образом, изучены электродные процессы, происходящие при электроосаждении, электрополировке и оксидировании ниобия. Изучена лимитирующая стадия электровосстановления комплексов Nb(IV) до Nb в системе NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Nb. Определен диапазон анодных потенциалов, в котором обеспечивается высокое качество и скорость электрополирования. Рассмотрен механизм роста пленки пентаоксида ниобия на ниобии.

## Список источников

1. Superconducting Niobium Coatings Deposited on Spherical Substrates in Molten Salts / A. Dubrovskiy [et al.] // *Coatings*. 2018. Vol. 8, No. 6. P. 213.
2. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия / А. Р. Дубровский [и др.] // *ЖПХ*. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.
3. Кузнецов С. А., Гриневич В. В. Взаимодействие ниобия со своими хлоридными, фторидными и оксофторидными комплексами в расплавах хлоридов щелочных металлов // *ЖПХ*. 1994. Т. 67, № 9. С. 1423–1430.
4. Nicholson R. S., Shain J. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 706–723.
5. Electropolishing of niobium: best EP parameters / F. Eozenou [et al.] // *Care-Report-06-010-SRF*. 2006.
6. Chandra A., Frankel G. S., Sumption M. D. Electropolishing of niobium to obtain defect free surfaces // *Proceedings of SRF*. Chicago, 2011. P. 561–564.
7. Young L. Anodic Oxide Films. London, N. Y.: Academic Press, 1961. 377 p.
8. Cavigliasso G. E., Esplandiu M. J., Macagno V. A. // *J. Applied Electrochemistry*. 1998. Vol. 28, No. 11. P. 1213–1219.

## References

1. Dubrovskiy A., Okunev M., Makarova O., Kuznetsov S. Superconducting Niobium Coatings Deposited on Spherical Substrates in Molten Salts. *Coatings*, 2018, Vol. 8, No. 6, pp. 213.
2. Dubrovskij A. R., Okunev M. A., Makarova O. V., Mahaev E. A., Kuznecov S. A. Vybor materiala podlozhki dlya naneseniya sverhprovodyashchego pokrytiya [Selection of the substrate material for superconducting coating]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2016, Vol. 89, No. 5, pp. 612–618. (In Russ.)
3. Kuznecov S. A., Grinevich V. V. Vzaimodejstvie niobiya so svoimi hloridnymi, ftoridnymi i oksoftoridnymi kompleksami v rasplavah hloridov shchelochnyh metallov [Interaction of niobium with its chloride, fluoride and oxofluoride complexes in melts of alkali metal chlorides]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1994. Vol. 67, No. 9, pp. 1423–1430. (In Russ.)
4. Nicholson R. S., Shain J. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* 1964, Vol. 36, pp. 706–723.
5. Eozenou F., Aspart A., Antoine C., Malki B. Electropolishing of niobium: best EP parameters. *Care-Report-06-010-SRF*, 2006.
6. Chandra A., Frankel G. S., Sumption M. D. Electropolishing of niobium to obtain defect free surfaces // *Proceedings of SRF*. Chicago, 2011, pp. 561–564.
7. Young L. Anodic Oxide Films. London, New York, Academic Press, 1961, 377 p.
8. Cavigliasso G. E., Esplandiu M. J., Macagno V. A. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, Vol. 28, No. 11, pp. 1213–1219.

## Сведения об авторах

**М. А. Окунев** — аспирант;

**С. А. Кузнецов** — доктор химических наук.

## Information about the authors

**M. A. Okunev** — Graduate Student;

**S. A. Kuznetsov** — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 19.02.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 19.02.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 539.216:539.213:539.264  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.041

## ИЗУЧЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ АНОДИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*К. И. Оськин<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, Е. А. Чупахина<sup>2</sup>, К. В. Степанова<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Нелан-оксид плюс», Петрозаводск, Россия*

*Автор, ответственный за переписку: Кирилл Игоревич Оськин, oskin\_kirill@bk.ru*

### Аннотация

Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) изучено влияние электрохимического окрашивания и гидротермальной обработки на свойства анодированного алюминиевого сплава АМг5.

### Ключевые слова:

анодирование, пористый оксид алюминия, электрохимическая импедансная спектроскопия, электрохимическое окрашивание, гидротермальная обработка, эквивалентная электрическая схема, моделирование

### Финансирование

Работа выполнена при поддержке программы развития опорного университета ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» на 2017–2021 гг.

Original article

## STUDY OF COLOURED ANODIZED COATINGS ON ALUMINUM ALLOY BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

*K. I. Oskin<sup>1</sup>, N. M. Yakovleva<sup>1</sup>, E. A. Chupakhina<sup>2</sup>, K. V. Stepanova<sup>1</sup>, A. N. Kokatev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

<sup>2</sup>*LLC "Nelan-oxide plus", Petrozavodsk, Russia*

*Corresponding author: Kirill I. Oskin, oskin\_kirill@bk.ru*

### Abstract

The influence of electro-coloring and hydrothermal sealing on the properties of the anodized aluminum alloy Al-5 wt. % Mg (5056) has been studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

### Keywords:

Anodizing, porous anodic alumina, electrochemical impedance spectroscopy, electrolytic coloring, hydrothermal sealing, equivalent electrical circuit, simulation

### Funding

The work was supported by the program of development of the supporting university "Petrozavodsk State University" for 2017-2021.

### Введение

Широкому использованию Al и его сплавов способствует уникальное сочетание физико-химических свойств металла, легкого, коррозионно-устойчивого, технологичного в переработке. Расширению спектра применения благоприятствует и возможность формирования на поверхности металла окрашенных коррозионно-стойких покрытий. Существующие технологии создания защитно-декоративных покрытий на алюминии или его сплавах, как правило, предусматривают предварительное формирование анодного оксидного слоя пористого типа с последующим адсорбирующим окрашиванием в органических красителях или электрохимическим окрашиванием (ЭХО) в растворах минеральных солей. Для формирования пористого оксидного слоя в промышленности чаще всего применяется анодирование алюминия и его сплавов постоянным током в водных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Анодированные детали могут окрашиваться в различные тона и цвета как в ходе самого процесса анодирования, так и после него. ЭХО анодированного алюминия заключается в катодной поляризации или воздействии переменным током в электролитах, содержащих соли металлов. В этих условиях на дне пор анодного покрытия происходит осаждение металлов или их соединений, входящих в состав электролита. Цвет зависит от состава электролита. С помощью ЭХО можно получить оттенки покрытия от светло-вишневого до черного (например, в растворе CuSO<sub>4</sub> + MgSO<sub>4</sub>) или оттенки желтого (в растворе марганцовокислого калия).

Алюминиевые сплавы с защитно-декоративным анодным покрытием черного цвета активно используются для изготовления панелей солнечных батарей благодаря высокому поглощению и низкой отражательной способности черного покрытия. Согласно данным [1], электрохимически окрашенные в черный цвет алюмооксидные покрытия, сформированные в сернокислом электролите, обладают очень высокой поглощающей способностью света (коэффициент отражения меньше 3 %). Согласно [2], для получения черного цвета анодированных в сернокислом электролите покрытий на алюминиевых сплавах, толщина оксида должна быть не менее 10 мкм.

В целом ряде работ [1, 3–6] для исследования электрофизических свойств окрашенных покрытий и коррозионной стойкости анодных оксидных покрытий (АОП) на алюминии был успешно использован метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), который продемонстрировал возможность детализировать информацию об изменениях электрофизических параметров на разных стадиях изготовления защитно-декоративных покрытий и получать посредством моделирования и интерпретации импедансных спектров эквивалентные электрические схемы (ЭЭС) и физическую модель анодного покрытия, на которой основана предложенная ЭЭС. По мнению [3, 7], использование ЭИС позволяет выделить и рассчитать электрические параметры, соответствующие различным слоям оксидной пленки. Данные импедансных спектров, интерпретируемые с помощью ЭЭС, позволяют найти значения элементов, которые количественно характеризуют свойства границы раздела электрод-электролит. Процессы же, протекающие на поверхности металлических электродов, во многом обусловлены строением поверхностного слоя [3]. Таким образом, ЭИС, являющаяся методом неразрушающего контроля, позволяет получать информацию о различных электрофизических свойствах исследуемых покрытий.

Несмотря на то, что окрашенные анодные покрытия на алюминии и алюминиевых сплавах используются давно, работ, в которых последовательно рассматриваются изменения электрофизических свойств на всех стадиях изготовления черных покрытий, практически нет.

Цель настоящей работы — применение метода ЭИС для контроля изменения электрофизических свойств анодно-оксидного покрытия на поверхности алюминиевого сплава на разных стадиях получения окрашенных покрытий.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы сплава АМг5. Перед анодированием они механически полировались, химически очищались в растворе NaOH и тщательно промывались в дистиллированной воде. Анодирование проводилось при комнатной температуре в водном растворе 15 %  $H_2SO_4$  при постоянной плотности тока  $j_a = 20$  мА/см<sup>2</sup> в течение 40 мин. Кинетические зависимости роста оксида  $U_a(t)$  для гальваностатического режима регистрировались электронным самописцем ЭРБИИ-7115, сопряженным с компьютером. Далее анодированные образцы переносились в ванну с водным раствором 2 %  $CuSO_4 + 2$  %  $MgSO_4 + 0,6$  %  $H_2SO_4$ , где осуществлялось ЭХО в черный цвет переменным током при напряжении 16 В в течение 15 мин с последующей тщательной промывкой. На завершающем этапе выполнялась гидротермальная обработка (ГТО) окрашенных изделий кипячением в дистиллированной воде (наполнение) в течение 30 мин. Наполнение приводит к закреплению окрашивающих пигментов в порах оксида, увеличению свето- и коррозионной стойкости пленок [2, 5]. Было получено по два образца после каждой стадии получения покрытий: 1 — анодирование (образцы 1, 2); 2 — ЭХО анодированных образцов (образцы 5, 6); 3 — ГТО окрашенных анодированных образцов (образцы 7, 8). Дополнительно были получены анодированные образцы, подвергнутые ГТО (образцы 3, 4).

Измерения электрофизических параметров образцов выполнялись в водном растворе 5 г/л  $C_4H_6O_6 + 15$  г/л  $H_3BO_3$  с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 100 кГц. Регистрировались частотные зависимости емкости ( $C$ ), сопротивления ( $R$ ), модуля импеданса ( $|Z|$ ) и фазового угла ( $\varphi$ ). По результатам измерений были рассчитаны вещественная ( $Z'$ ) и мнимая ( $Z''$ ) части импеданса, которые необходимы для построения диаграммы Найквиста  $Z''(Z')$  и дальнейшего проведения моделирования эквивалентной электрической схемы (ЭЭС). Расчет  $Z'$  и  $Z''$  проводился по формулам:

$$Z' = |Z| \cdot \cos(\varphi); \quad (1)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin(\varphi). \quad (2)$$

Анализ и моделирование импедансных спектров выполнялось с помощью программы EIS Spectrum Analyzer [8], в которой был осуществлен подбор ЭЭС с определением значений их компонент на разных стадиях получения декоративно-защитных покрытий.

## Результаты и их обсуждение

Ход зависимостей  $U_a(t)$ , зарегистрированных в процессе анодирования серии образцов сплава АМг5 в электролите 15 %  $H_2SO_4$ , при  $j_a = 20 \text{ mA/cm}^2$  в течение 40 мин при комнатной температуре, типичен для роста регулярно пористого оксида алюминия и хорошо соответствовал наблюдаемому при анодировании сплавов алюминия с небольшой концентрацией легирующих компонентов [9]. Ранее [10] экспериментально было показано, что при использованных условиях анодирования образцов сплава АМг5 толщина пористого оксидного покрытия составляет  $\delta \sim (12-15) \text{ мкм}$ . Оценка размерных параметров пористого АОП из величины стационарного напряжения роста позволяет говорить, что в результате анодирования образцов на поверхности формируется АОП с порами диаметром порядка 10 нм.

На следующем этапе было проведено исследование морфологии поверхности образцов АМг 5 до и после анодирования. Как следует из АСМ-изображений (рис. 1), на поверхности анодированных образцов регулярно наблюдается пористый рельеф, который свидетельствует о формировании самоорганизованного АОП с открытыми порами, имеющими средний эффективный диаметр  $\langle d_p \rangle = (15 \pm 5) \text{ нм}$ .

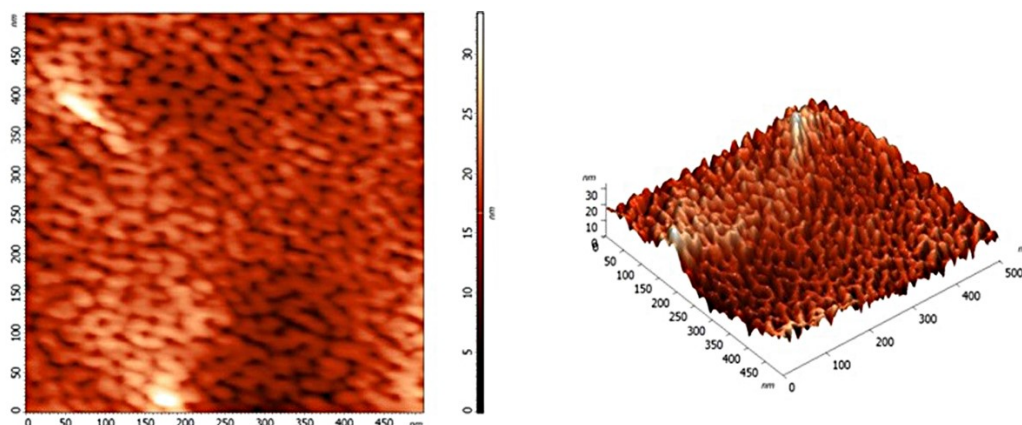


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности образца сплава АМг5 после анодирования и соответствующее 3D-изображение

На рис. 2 показаны частотные зависимости емкости для образцов 1–8. Для пористых АОП сначала наблюдается медленный спад емкости, а начиная с частоты  $f \sim 50 \text{ kHz}$  — резкий спад.

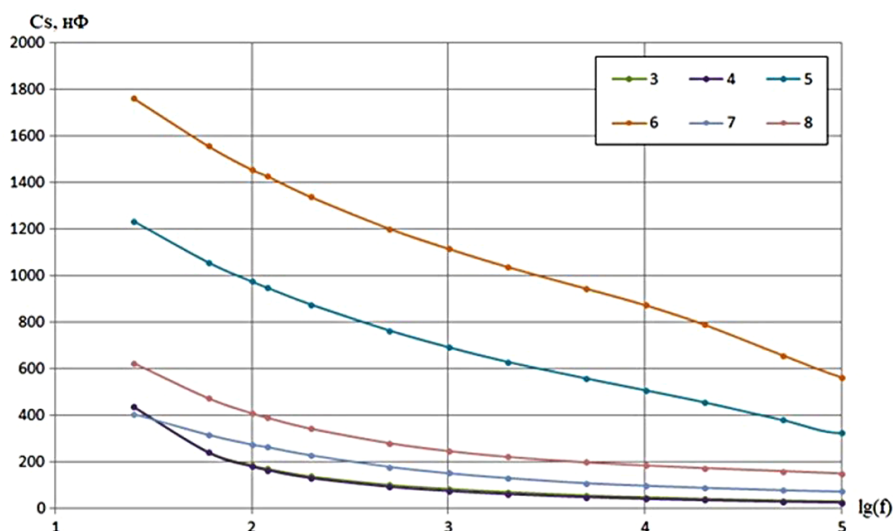
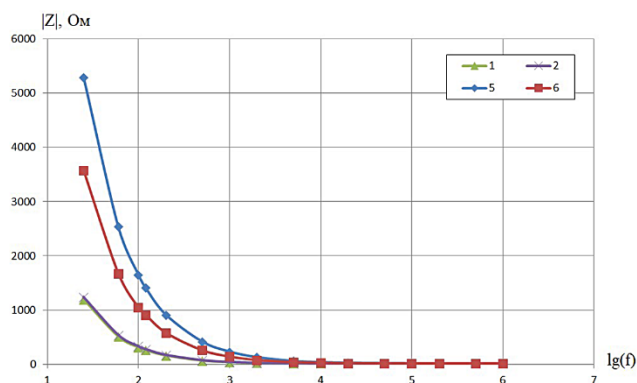


Рис. 2. Частотные зависимости емкости  $C_s(f)$  для образцов на разных стадиях обработки: 1, 2 — анодированные; 3, 4 — анодированные + ГТО; 5, 6 — анодированные + ЭХО; 7, 8 — анодирование + ГТО + ЭХО. Последовательная (serial) схема измерения

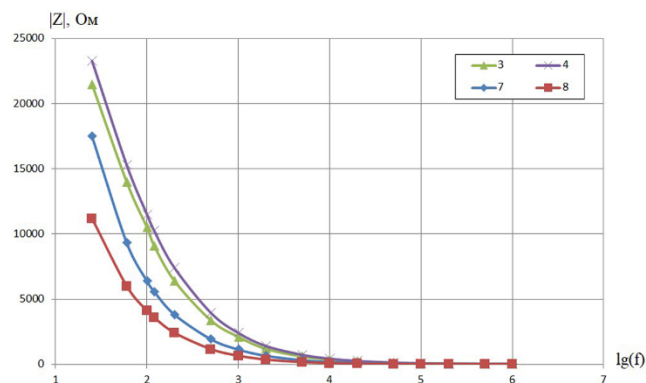
Для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке (ГТО) или электрохимическому окрашиванию (ЭХО), а также и той, и другой операции, наблюдается заметное уменьшение емкости

(более чем в два раза) по сравнению с характерными для пористого АОП (образцы 1, 2) значениями и плавный ход зависимости во всем исследуемом диапазоне частот. Данный факт может быть обусловлен эффектом заполнения пор как закисью меди (в процессе ЭХО), так и оксигидроксидом алюминия (в результате ГТО) [1, 11].

Помимо частотных зависимостей емкости были построены диаграммы Боде: зависимости модуля импеданса и фазового угла от частоты. Из сравнения частотных зависимостей модуля импеданса (рис. 3 и 4) для образцов, подвергнутых обработке, следует, что только в частотном диапазоне до 1000 Гц проявляется влияние изменений морфологии, имеющее место при окрашивании и/или гидротермальной обработке анодированных покрытий.

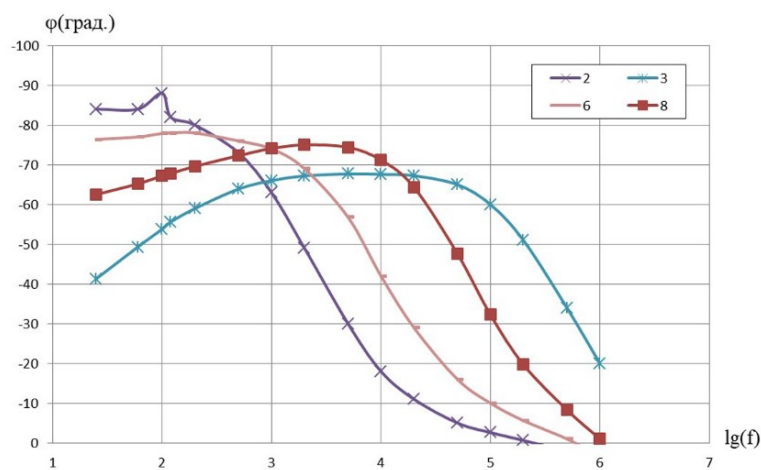


**Рис. 3.** Сравнение зависимостей  $|Z|(f)$  для образцов: 1, 2 — анодирование; 5, 6 — анодирование + ЭХО



**Рис. 4.** Сравнение зависимостей  $|Z|(lg(f))$  для образцов: 3, 4 — анодирование + ГТО; 7, 8 — анодирование + ЭХО + ГТО

Из рис. 5 видно, что максимальное значение фазового угла для пористого АОП порядка  $\varphi_m \sim 84^\circ$ , в то время как для окрашенного образца и образца, прошедшего полную обработку, —  $\varphi_m \sim 78^\circ$  и  $75^\circ$  соответственно. Отсюда следует, что значение  $\varphi_m$  для обработанных анодированных образцов по сравнению с пористым АОП уменьшилось. Кроме того, наблюдается сдвиг максимума в сторону больших частот для анодированных и окрашенных анодированных образцов после проведения гидротермальной обработки.



**Рис. 5.** Сравнение зависимостей  $\varphi(f)$  для образцов: 2 — анодирование; 3 — анодирование + ГТО; 6 — анодирование + ЭХО; 8 — анодирование + ГТО + ЭХО

Меньшие значения максимума фазового угла по сравнению с пористым оксидом представляют поверхность как морфологически более гетерогенную (развитую, пористую). Подобные изменения фазового угла могут быть объяснены с точки зрения формирования рыхлого слоя оксигидроксида алюминия (бемита) в процессе гидротермальной обработки [11].

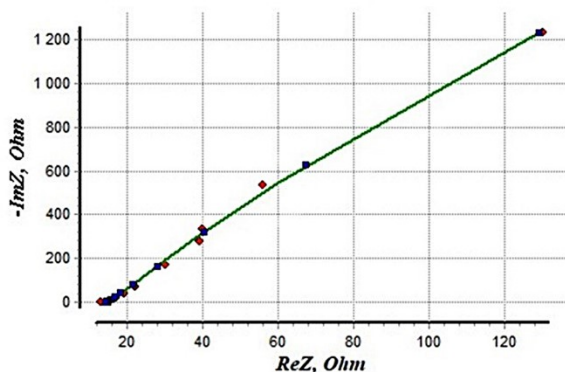
На следующем этапе было выполнено моделирование ЭЭС на основании диаграмм Найквиста, т. е. зависимостей для  $Z''(Z')$ , полученных в результате измерения импедансных спектров для образцов после различных стадий обработки: после анодирования (образец 2), анодирования и ЭХО (образец 6), анодирования и ГТО (образец 3), а также после полного цикла обработки: анодирования + ЭХО + ГТО (образец 8).

Необходимо подчеркнуть, что при анализе литературы, посвященной моделированию результатов ЭИС, полученных как для анодированных образцов алюминия, так и для окрашенных и наполненных [3–6] было установлено, что имеет место довольно большое разнообразие подобранных ЭЭС, поскольку исследовались анодированные образцы, полученные и обработанные в различных условиях.

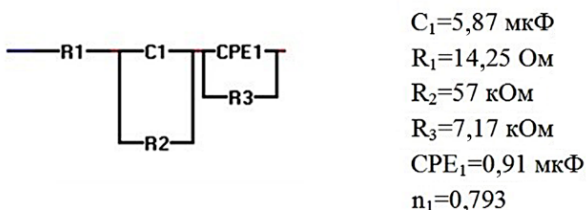
Поскольку кривая  $|Z|(f)$  для образцов, анодированных при использованных условиях в 10 %  $H_2SO_4$ , а также вид кинетической зависимости роста  $U_a(t)$  и результаты АСМ изучения морфологии АОП (рис. 1) подтверждают существование регулярно пористого слоя, то для них в качестве модели была использована ЭЭС, традиционно применяемая для пористых оксидных слоев на алюминии [4]. Модельная ЭЭС состоит из следующих элементов: сопротивления электролита  $R_1$ ; параллельно соединенных сопротивления  $R_2$  и емкости  $C_1$ , относящихся к барьерному слою пористого АОП; параллельно соединенных сопротивления  $R_3$  и элемента  $CPE_1$  (на модельных схемах в данной работе обозначен как  $P_1$ ), относящихся к пористому слою пористой АОП (рис. 6). Стоит отметить, что присутствие в ЭЭС такого элемента, как  $CPE$  (элемент постоянной фазы) обычно связывают с отклонением от идеальности оксидного слоя [3, 4]. Данный элемент является частотно-зависимым параметром, и его импеданс в общем случае имеет как действительную, так и мнимую составляющие. Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как

$$Z_{CPE} = A^{-1} (j\omega)^{-n}, \quad (3)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности;  $n$  — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение,  $0 \leq |n| \leq 1$  [3].



**Рис. 6.** Экспериментальная (точки обозначены  $\blacklozenge$ ) и модельная (линия) зависимости  $Z''(Z')$  для анодированного образца (образец 2)



**Рис. 7.** Эквивалентная электрическая схема и значения элементов в ней

или гидротермальной обработке (образец 3), был использован тот же вид ЭЭС. Такой подход позволяет проанализировать изменения параметров в результате той или иной обработки анодированных образцов (табл.).

Известно, что в процессе ЭХО происходит осаждение  $Cu_2O$ , прежде всего на дно пор, что и придает покрытию черный цвет. Закись меди является полупроводником, а значит, величина элемента

На рис. 6 и 7 представлены результаты, полученные при моделировании данных для анодированного образца (образец 2) с применением ЭЭС такого вида. Имеет место хорошее соответствие экспериментальной и модельной кривых. Полученная величина элемента  $C_1$ , равная 5,87 мкФ, хорошо соответствует значению емкости барьерного слоя пористой АОП  $C = 6,3$  мкФ, рассчитанной по формуле плоского конденсатора с учетом толщины барьерного слоя ( $\delta_{bc} \sim 10$  нм) и значения диэлектрической проницаемости  $Al_2O_3$  ( $\epsilon \approx 10$ ) [12]. Это, в свою очередь, свидетельствует о целесообразности использования данного вида ЭЭС для моделирования пористого АОП.

Отметим, что элемент  $R_1$ , соответствующий сопротивлению электролита, при моделировании всех исследованных образцов имеет значение порядка  $R_1 \approx 15$  Ом, поскольку во всех измерениях использовался одинаковый электролит. Для пористого АОП было получено значение показателя экспоненты в элементе  $CPE_1$   $n = 0,8$ , что указывает на пористость и развитость рельефа поверхности.

При моделировании результатов, полученных для анодированных образцов, подвергнутых электрохимическому окрашиванию (образец 6)

$R_2$ , соответствующего сопротивлению барьерного слоя, должна уменьшиться после ЭХО. Как следует из результатов моделирования ЭЭС (табл.),  $R_2$  действительно уменьшается с 57 до 36 кОм. В то же время осаждение в поры  $\text{Cu}_2\text{O}$  является и причиной уменьшения величины  $C_1$  до 2,08 мкФ из-за увеличения толщины слоя. Так же наблюдается заметное увеличение значения элемента  $\text{CPE}_1$  до 17,5 мкФ, что свидетельствует об изменении свойств пористого слоя в результате окрашивания, хотя значение показателя  $n$  практически не изменилось, т. е. неоднородность покрытия после ЭХО по-прежнему сохраняется.

Результаты моделирования данных ЭХИС анодного оксида алюминия

Тип образца	$R_1$ , Ом	$C_1$ , мкФ	$R_2$ , кОм	$\text{CPE}_1$ , мкФ	$n_1$	$R_3$ , кОм
Анодированный	14,25	5,87	57	0,91	0,79	7,17
Анодированный + ГТО	14,5	0,34	27	0,56	0,79	9,80
Анодированный + ЭХО	19,19	2,08	36	17,50	0,78	1,27
Анодированный + ЭХО + ГТО	14,1	0,59	35	1,30	0,85	2,6

Как уже указывалось, в результате гидротермальной обработки происходит наполнение пор анодного покрытия с образованием оксигидроксида со структурой бемита, т. е. уплотнение оксида, а также частичное закупоривание пор. С одной стороны, структура становится более плотной, а с другой — приобретает худшие диэлектрические свойства, что характерно для оксигидроксида. Подобные изменения строения пористого оксида отражаются и на значениях элементов ЭЭС (табл.). Так, имеет место уменьшение емкости элемента  $C_1$  практически на порядок: с 5,87 до 0,34 мкФ, что говорит об увеличении толщины слоя за счет наполнения пор. Элемент  $R_2$ , в свою очередь, уменьшается с 57 до 27 кОм по причине более рыхлой структуры оксигидроксида алюминия. Что касается изменений в пористом слое после наполнения, то соответственно  $R_3$  увеличивается, это связано с заполнением пор, а емкость ( $\text{CPE}_1$ ) уменьшается.

При моделировании результатов ЭИС для анодированного образца, подвергнутого последовательно ЭХО и ГТО (образец 8), к настоящему моменту не удалось осуществить однозначный выбор ЭЭС. Наряду с ЭЭС, характерной для пористой АОП (результаты моделирования приведены в таблице), была предпринята попытка моделирования с использованием ЭЭС, предложенной для аналогичных образцов в работе [6]. Детальная интерпретация результатов моделирования для этого случая будет выполнена в дальнейшем. Можем предположить, что для этого электрофизические измерения необходимо дополнить изучением морфологии поверхности и сломов образцов.

Таким образом, были предложены и обоснованы эквивалентные электрические схемы, адекватно моделирующие экспериментальные результаты для анодных покрытий до и после электрохимического окрашивания или гидротермальной обработки. Электрохимическое моделирование позволило выделить и рассчитать в исследуемых образцах анодных оксидов Al электрические параметры, отвечающие различным слоям, установить их закономерные изменения после ЭХО и гидротермальной обработки.

Апробация ЭИС показала применимость данного метода для установления корреляции электрофизических параметров АОП с особенностями их строения на основе определения эквивалентных схем, элементы которых характеризуют свойства исследованных анодно-оксидных покрытий.

#### Список источников

1. Shih H.-H., Huang Yu-C. Study on the black electrolytic coloring of anodized aluminum in cupric sulfate // J. Materials Processing Technology. 2008. Vol. 208, Iss. 1–3. P. 24–28.
2. Анодные окисные покрытия на легких сплавах / под общ. ред. И. Н. Францевича. Киев: Наукова думка, 1977. 260 с.
3. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С. В. Гнеденков [и др.]. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
4. Семкина Е. В., Токарева И. А., Байрачный Б. И. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия // Труды Одесского политехнического университета. 2013. Вып. 3 (42). С. 216–220.
5. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides / V. López [et al.] // J. Electrochemical Society. 2006. Vol. 153, No. 3. P. B75–B82.



6. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies / M. Franco [et al.] // ISRN Corrosion. 2012. Article ID 323676. 12 p.
7. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова [и др.]; под общ. ред. Е. С. Буяновой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 156 с.
8. EIS Spectrum Analyzer Help // ABS Chemistry URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/help.html> (дата обращения: 15.03.2021).
9. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов: обзор. Ч. 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.
10. Разработка технологии нанесения защитно-декоративных покрытий на детали из алюминиевых сплавов: науч.-техн. отчет / ООО «Нелан-оксид плюс». Петрозаводск, 2010. 42 с.
11. Postsealing changes in porous aluminium oxide films obtained in sulfuric acid solutions / J. A. Gonzalez [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, No. 3. P. 984–990.
12. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.

## References

1. Shih, H.-H., Huang Yu-C. Study on the black electrolytic coloring of anodized aluminum in cupric sulfate. Journal of Materials Processing Technology, 2008, Vol. 208, Iss. 1–3, pp. 24–28.
2. *Anodnye okisnye pokrytiya na legkih splavah* [Anodic oxide coatings on light alloys]. Kiev, Naukova dumka, 1977, 260 p.
3. Gnedenkov C. V., Sinebryuhov S. L., Sergienko V. I. *Kompozicionnye mnogofunkcional'nye pokrytiya na metallah i splavah, formiruemye plazmennym elektroliticheskim oksidirovaniem* [Composite multifunctional coatings on metals and alloys formed by plasma electrolytic oxidation]. Vladivostok, Dal'nauka, 2013, 460 p.
4. Semkina E. V., Tokareva I. A., Bajrachnyj B. I. Elektrohimicheskaya impedansnaya spektroskopiya anodnyh oksidov alyuminiya i niobiya. [Electrochemical impedance spectroscopy of anodic aluminum and niobium oxides]. *Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Odessa Polytechnic University], 2013, No. 3 (42), pp. 216–220. (In Russ.).
5. López, V., Bartolomé M. J., Escudero E., Otero E., and González J. A. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. Journal of the Electrochemical Society, 2006, Vol. 153, No. 3, pp. B75–B82.
6. Franco, M., Anoop S., Uma Rani R., and Sharma A. K. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies. ISRN Corrosion, 2012, Article ID 323676, 12 p.
7. Emel'yanova Yu. V., Morozova M. V., Mihajlovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i primeneniye* [Impedance spectroscopy: theory and application]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2017, 156 p.
8. EIS Spectrum Analyzer Help. ABS ChemistRy. Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/help.html> (accessed 15.03.2021).
9. Yakovleva N. M. i dr. Nanostrukturirovanie poverhnosti metallov i splavov. Obzor. Chast' 1. Nanostrukturirovannye anodno-oksидные пленки на Al и его сплавах. [Nanostructuring of the surface of metals and alloys. Review. Part 1. Nanostructured anode-oxide films on Al and its alloys]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], 2015, Vol. 17, No. 2, pp. 137–152. (In Russ.)
10. Razrabotka tekhnologii naneseniya zashchitno-dekorativnyh pokrytij na detali iz alyuminiyevykh splavov. [Development of technology for applying protective and decorative coatings to aluminum alloy parts]. Petrozavodsk, 2010, 42 p.
11. Gonzalez, J. A., Lopez V., Otero E., Bautista A. Postsealing changes in porous aluminium oxide films obtained in sulfuric acid solutions. J. Electrochem. Soc., 2000, Vol. 147, No. 3, pp. 984–990. (In Russ.)
12. Odyneec L. L., Orlov V. M. Anodnye oksidnye plyonki [Anodic oxide films]. Leningrad, Nauka, 1990, 200 p.

## Сведения об авторах

**Кирилл Игоревич Оськин** — магистрант, [oskin\\_kirill@bk.ru](mailto:oskin_kirill@bk.ru);

**Наталья Михайловна Яковлева** — доктор физико-математических наук, [nmyakov@gmail.com](mailto:nmyakov@gmail.com);



**Елена Ананьевна Чупахина** — кандидат физико-математических наук, chelen50@yandex.ru;  
**Кристина Вячеславовна Степанова** — кандидат технических наук, lady.cristin4ik@yandex.ru;  
**Александр Николаевич Кокатев** — кандидат технических наук, nelan-oksid@bk.ru.

*Information about the authors*

**Kirill I. Oskin** — Master Student, oskin\_kirill@bk.ru;  
**Natalia M. Iakovleva** — Dr. Sc. (Physics & Mathematics), nmyakov@gmail.com;  
**Elena A. Chupakhina** — PhD (Physics & Mathematics), chelen50@yandex.ru;  
**Kristina V. Stepanova** — PhD (Engineering), lady.cristin4ik@yandex.ru;  
**Aleksandr N. Kokatev** — PhD (Engineering), nelan-oksid@bk.ru.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.774.2  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.042

## **БИНАРНЫЕ АЭРОГЕЛИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ : СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭПОКСИД-ИНДУЦИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА**

**Леонид Алексеевич Полевой<sup>1✉</sup>, Александр Евгеньевич Баранчиков<sup>2</sup>,  
Владимир Константинович Иванов<sup>3</sup>**

*1, 2, 3Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>khokantu@gmail.com*

*<sup>2</sup>a.baranchikov@yandex.ru*

*<sup>3</sup>van@igic.ras.ru*

### **Аннотация**

Предложен новый метод синтеза бинарных аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , основанный на эпоксид-индуцированном золь-гель переходе в среде диметилформамида. В качестве исходных веществ для синтеза использованы нитрат алюминия и тетрахлорид титана. Полученные бинарные рентгеноаморфные аэрогели характеризуются высокой удельной поверхностью (250–750 м<sup>2</sup>/г), высокой пористостью 86–95 %, однородностью химического состава.

### **Ключевые слова:**

аэрогели, оксид алюминия, оксид титана, наноматериалы, золь-гель синтез

### **Финансирование**

Работа выполнена при поддержке РФФ 19-73-20125.

Original article

## **A NEW EPOXIDE-MEDIATED ROUTE FOR BINARY $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ AEROGELS**

**Leonid A. Polevoy<sup>1✉</sup>, Alexander E. Baranchikov<sup>2</sup>, Vladimir K. Ivanov<sup>3</sup>**

*1, 2, 3Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>khokantu@gmail.com*

*<sup>2</sup>a.baranchikov@yandex.ru*

*<sup>3</sup>van@igic.ras.ru*

### **Abstract**

A new method for the synthesis of binary aerogels  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  by epoxide-mediated route was proposed. The synthesis is conducted in DMF solution, the starting materials for the synthesis are aluminium nitrate and titanium chloride. The obtained homogeneous amorphous aerogels possess high surface (250–750 м<sup>2</sup>/g) and porosity (86–95 %).

### **Keywords:**

aerogels, alumina, titania, nanomaterials, sol-gel synthesis

### **Funding**

This work was supported by the Russian Science Foundation 19-73-20125.

Аэрогели представляют собой особый тип материалов с открытой пористой трехмерной структурой, который получают из лиогелей путем полного замещения жидкой фазы на газовую в процессе сверхкритической сушки. В настоящее время в наибольшей степени отработаны синтетические подходы к получению аэрогелей на основе оксида кремния, включая аэрогели с иммобилизованными функциональными группами, а также бинарные аэрогели, в том числе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Для ряда практических применений, например создания новых каталитических систем, значительный интерес представляют индивидуальные и смешанные аэрогели на основе оксида алюминия с высокой гомогенностью распределения компонентов. Анализ литературы показал, что известные методы синтеза подобных материалов, например аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , включают в себя использование алкоксидов алюминия и титана [1–4]. Ввиду чрезвычайно высокой реакционной способности этих соединений, актуальным представляется создание простых и эффективных методик получения смешанных аэрогелей  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

В настоящей работе предложен путь решения этой задачи, основанный на гидролизе нитрата алюминия и хлорида титана (IV) в диметилформамиде в присутствии пропиленоксида.

Были синтезированы аэрогели номинального состава  $x\text{Al}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{TiO}_2$ , где  $x = 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1$ . Рассмотрим методику синтеза на примере получения аэрогеля  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  состава  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,5}(\text{TiO}_2)_{0,5}$ : в 20 мл ДМФА медленно растворили 0,51 мл  $\text{TiCl}_4$ , затем добавили 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при интенсивном перемешивании. Через 5 мин в раствор добавили 2 г нитрата алюминия. После полного растворения соли в смесь постепенно добавили 8,76 мл пропиленоксида. Продолжительность гелирования для данной системы составила 15 мин. Оказалось, что продолжительность гелирования в значительной степени зависит от содержания хлорида титана (IV) в растворе и меняется в диапазоне от 10 с до 30 мин. Полученные лиогели остаривали в течение 24 часов при комнатной температуре. Гели промывали изопропанолом для удаления воды, затем высушивали в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

Далее аэрогели анализировали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии и гелиевой пикнометрии.

Предложенная методика позволила получить монолитные лиогели  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , которые после сверхкритической сушки в углекислом газе разрушались с образованием порошков аэрогелей. Полученные аэрогели обладали высокой удельной поверхностью (250–750  $\text{m}^2/\text{g}$ ), пористостью 86–96 % и геометрической плотностью 0,15–0,25  $\text{g}/\text{cm}^3$  при скелетной плотности 1,9–2,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Фазовый состав титаносодержащих аэрогелей отвечал рентгеноаморфным материалам, аэрогели на основе индивидуального оксида алюминия демонстрировали дифракционную картину, отвечающую гиббситу  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с размером областей когерентного рассеяния менее 3 нм.

#### Список источников

1. Pierre A. C., Pajonk G. M. // Chem. Rev. 2002. No. 102. P. 4243–4265.
2. Hirashima H., Kojima C., Imai H. J. // Sol-Gel Sci. Technol. 1997. No. 8. P. 843–846.
3. Tursiloadi et al. // Indonesian J. Chemistry. 2010. No. 4. P. 149–155.
4. Gao M., Liu B., Zhao P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. No. 91. P. 514–522.

#### References

1. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chem. Rev., 2002, No. 102, pp. 4243–4265.
2. Hirashima H., Kojima C., Imai H. J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997, No. 8, pp. 843–846.
3. Tursiloadi et al. Indonesian J. Chemistry, 2010, No. 4, pp. 149–155.
4. Gao M., Liu B., Zhao P. et al. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2019, No. 91, pp. 514–522.

#### Сведения об авторах

Л. А. Полевой — аспирант;

А. Е. Баранчиков — кандидат химических наук;

В. К. Иванов — член-корреспондент РАН, доктор химических наук.

#### Information about the authors

L. A. Polevoy — Graduate Student;

A. E. Baranchikov — PhD (Chemistry);

V. K. Ivanov — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 09.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 09.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.05  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.043

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОЛИЗА И С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

**Роман Владимирович Сапрыкин<sup>1✉</sup>, Сергей Александрович Семёнов<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

<sup>1</sup>romaj47j@gmail.com

<sup>2</sup>srg.semenov@gmail.com

### Аннотация

Синтезированы соли никеля (II) и кобальта (II) с насыщенными монокарбоновыми кислотами: масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. В результате термолиза синтезированных карбоксилатов получены наноконпозиты, которые были исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, элементного анализа, ИК-спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены магнитные свойства полученных наноконпозитов.

### Ключевые слова:

насыщенные монокарбоновые кислоты, никель, кобальт, синтез, карбоксилаты, термолиз, наноконпозиты

### Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237).

Original article

## OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES OF COBALT- AND NICKEL-CONTAINING NANOCOMPOSITES BY THERMOLYSIS OF SATURATED CARBOXYLATES

**Roman. V Saprykin<sup>1✉</sup>, Sergey A. Semenov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>MIREA — Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Russia

<sup>1</sup>romaj47j@gmail.com

<sup>2</sup>srg.semenov@gmail.com

### Abstract

Nickel (II) and cobalt (II) salts were synthesized with saturated monocarboxylic acids: butyric, valeric, nylon, enanthic, and caprylic. The obtained compounds were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, and differential scanning calorimetry. As a result of thermolysis of the synthesized carboxylates, nanocomposites were obtained, which were studied by scanning and transmission electron microscopy, elemental analysis, IR spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray phase analysis. The magnetic properties of the obtained nanocomposites have been studied.

### Keywords:

saturated monocarboxylic acids, nickel, cobalt, synthesis, carboxylates, thermolysis, nanocomposites

### Funding

This work was supported financially by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 19-03-00237).

Карбоксилаты металлов в настоящее время находят широкое применение как в повседневной жизни человека, так и в различных отраслях промышленности [1]. Интерес к исследованию термического разложения карбоксилатов металлов связан с широкой областью применения продуктов термолиза (как правило, наночастиц металлов, оксидов или их карбидов) в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов [2–5]. В статье [6] показана биологическая активность наноматериалов. Управляемый термолиз металлосодержащих мономеров в инертной атмосфере, сочетающий в себе как синтез высокодисперсной металлической фазы, представленной в виде ядра, состоящего из металла/оксида

металла или их смеси, так и формирование стабилизирующей полимерной матрицы, препятствующей агломерации частиц образующихся нанокompозитов, является одним из наиболее перспективных методов синтеза нанокompозитов [7, 8].

Уникальность химических и физических свойств материалов, включающих в свой состав наноразмерные частицы, обуславливает их применение в различных областях биологии, физики и химии [9]. Примерами их использования являются: применение в биомедицине, создание измерительных приборов, хранение и преобразование энергии, формирование изображений, люминесценция, создание высокочастотных магнитных носителей информации на их основе и многое другое [10].

Целью настоящей работы был синтез карбоксилатов никеля и кобальта муравьиной  $\text{H-COOH}$ , масляной  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$ , валериановой  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$ , капроновой  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$ , энантовой  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH}$ , каприловой  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$  кислот, исследование их термических свойств, получение в результате контролируемого термолитиза никель- и кобальтсодержащих нанокompозитов и исследование их характеристик.

### Объекты и методы

В работе использованы сульфат никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ч), карбонат кобальта  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  («чда») и гидроксид бария  $\text{Ba(OH)}_2$  («чда»), формиат никеля двухводный (98,5 %), ацетат никеля  $\text{Ni(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч), ацетат кобальта  $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  («ч»), муравьиная кислота («чда»), масляная кислота (Sigma-Aldrich), валериановая кислота (Sigma-Aldrich), капроновая кислота (Sigma-Aldrich), энантовая кислота (Sigma-Aldrich), каприловая кислота (Sigma-Aldrich).

Синтез бутирата и валерата никеля проводили путем взаимодействия водных растворов кислот с раствором ацетата никеля. Далее раствор упаривали на магнитной мешалке с постоянным перемешиванием и при температуре 50–70 °С. Полученный осадок с целью удаления образующейся в процессе синтеза уксусной кислоты доводили до постоянной массы при температуре 120 °С [11]. Синтез формиата, бутирата и валерата кобальта проводили из водного раствора кислот постепенно добавляя карбонат кобальта на магнитной мешалке с постоянным перемешиванием и при температуре 50–70 °С до выпадения осадка. Далее высушенный осадок измельчали, трижды промывали диэтиловым эфиром для полной отмывки от примеси непрореагировавшей карбоновой кислоты и оставляли сушиться на воздухе.

В связи с тем, что капроновая, энантовая и каприловая кислоты плохо растворимы в воде, синтез проводили с использованием их натриевых солей [12]. Карбоксилаты никеля получали, добавляя к водным растворам натриевых солей заранее приготовленный раствор сульфата никеля, карбоксилаты кобальта получили, добавляя к этим растворам заранее приготовленный раствор ацетата кобальта. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали горячей водой для удаления сульфата натрия или ацетата натрия в зависимости от использованных реагентов соответственно.

Содержание углерода и водорода в полученных карбоксилатах и продуктах их термолитиза определяли в лаборатории органического анализа ЦКП РТУ МИРЭА на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, фирма Thermo Finnigan (Италия).

ИК-спектры образцов в виде таблеток с  $\text{KBr}$  регистрировали в области 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  на ИК-Фурье-спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker (Германия) в ЦКП РТУ МИРЭА.

Содержание никеля определяли прямым титрованием Трилоном Б с мурексидом, а содержание кобальта — этилендиаминтетрауксусной кислотой с мурексидом [13].

Термоаналитические исследования карбоксилатов никеля проводили на дифференциальном сканирующем калориметре SDT Q600 V 20,9 Build 20 со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (ДТА и Т) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях в аргоне в интервале температур от 20 до 500 °С.

Синтез нанокompозитов никеля проводили в изотермических условиях при температуре  $320 \pm 1$  °С с использованием электротигля ЭТ-МГК 0,7×1,5/12 с цифровым регулятором температуры «Дельта» серии ДТА в течение 9 часов в атмосфере азота. Нанокompозиты кобальта получали при температуре  $335 \pm 1$  °С.

Композиты, полученные при термолитизе, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM 100 CX (Jeol, Япония) в ЦКП «Коллекция UNIQEM» ФИЦ Биотехнологии РАН при ускоряющем напряжении 80 кВ, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6700 F (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA (Oxford, UK). Рентгенофазовый анализ выполняли

на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для интерпретации дифракционного спектра использовали программу количественного фазового анализа PHAN % [14].

Для автоматической обработки электронных фотографий использовали программный продукт (ПП) LabVIEW 8.5.1 [15]. Магнитные свойства нанокмозитов измеряли при комнатной температуре посредством вибрационного магнитометра (VSM) M4500 EG&G PARC, калиброванного с использованием стандартного никелевого образца массой 90 мг. В ходе измерений магнитное поле варьировали от 0 до 800 кА/м. Масса исследуемого образца составляла  $\sim 50$  мг.

## Результаты и обсуждение

**Состав и термический анализ полученных карбоксилатов.** Для подтверждения получения карбоксилатов использовали данные элементного анализа и ИК-спектроскопии. Приведенные данные по ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод о наличии карбоксилат-ионов в полученных соединениях и присутствии координационной воды (табл. 1), что, в свою очередь, количественно подтверждается показателями элементного анализа (табл. 2).

Таблица 1

Характеристические частоты ( $\text{v}/\text{см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах карбоксилатов

Соединение	$\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
Формиат кобальта	3440	–	1413	1564
Бутират никеля	3300	–	1410	1562
Бутират кобальта	3300	–	1388	1579
Валерат никеля	–	–	1417	1571
Валерат кобальта	3182	–	1414	1563
Капроат никеля	–	–	1414	1572
Капроат кобальта	3221	–	1415	1555
Энантат никеля	3391	–	1415	1565
Энантат кобальта	3162	–	1415	1557
Каприлат никеля	–	–	1414	1562
Каприлат кобальта	3044	–	1415	1553

Таблица 2

Данные элементного анализа карбоксилатов

Карбоксилат	Найдено/вычислено		
	Co(Ni), %	C, %	H, %
Формиат кобальта $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,98/31,87	13,03/12,98	3,37/3,24
Бутират никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	32,57/34,18	27,76/27,96	5,15/5,24
Бутират кобальта $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,86/23,48	39,37/38,26	6,21/6,38
Валерат никеля $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)\text{OH}$	31,21/33,22	30,65/33,96	4,86/5,66
Валерат кобальта $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	23,60/21,83	44,40/44,46	6,90/7,04
Капроат никеля $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$	21,61/20,33	46,57/49,87	7,61/7,62
Капроат кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	22,41/19,78	47,51/48,33	7,49/7,72
Энантат никеля $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,63/17,54	48,70/50,19	8,26/8,37
Энантат кобальта $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	20,36/18,08	49,62/51,54	7,73/8,28
Каприлат никеля $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)\text{OH}$	24,53/26,84	46,98/43,89	8,42/7,3
Каприлат кобальта $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	18,70/16,65	52,65/54,25	8,92/8,76

Было установлено, что все синтезированные соединения, за исключением капроата, энантата и каприлата, — хорошо растворимые в воде карбоксилаты, а также то, что они — кристаллогидраты, о чем свидетельствуют широкие полосы поглощения в ИК-спектре ( $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}) = 3044\text{--}3440 \text{ см}^{-1}$ ).

Термолиз исследованных соединений на начальной стадии сопровождается газовыделением и потерей массы образцов, что обусловлено протеканием эндотермических реакций в интервале температур 142–227 °С с потерей молекул воды, согласно данным ДСК. Заниженные значения потери массы в процессе дегидратации свидетельствуют о том, что на этапе дегидратации теряется не вся вода. Полная дегидратация происходит в ходе реакции декарбоксилирования при более высокой температуре. Далее происходят эндотермические реакции декарбоксилирования с потерей органического лиганда. Продуктом термолиза в среде аргона в режиме ДСК, согласно данным рентгенофазового анализа, являются  $\alpha$ -Co,  $\beta$ -Co, CoO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для карбоксилатов кобальта и Ni и NiO для карбоксилатов никеля.

Разложение безводных комплексов следует немедленно за процессом дегидратации, и остаточная масса хорошо согласуется со значениями, требуемыми для образования конечных продуктов.

**Микроструктура нанокомпозитов.** Исследованы процессы термического разложения полученных карбоксилатов никеля, а также реактивных формиата и ацетата никеля, при постоянной температуре (593 К) в течение 9 часов в атмосфере азота. Композиты, полученные в результате термического разложения насыщенных монокарбоксилатов никеля, представляют собой черный порошок, состоящий из двух структурных элементов: органическая полимерная матрица, в которую на основании данных электронной микроскопии имплантированы никельсодержащие наночастицы. Из данных РФА следует, что при термолизе формиата и бутирата никеля преобладает ГЦК-Ni, пространственная группа Fm-3m, параметр решетки  $a = 3,5243 \pm 0,0004$  Å, с примесью ГЦК-NiO, пространственная группа Fm-3m, параметр решетки  $a = 4,1810 \pm 0,0025$  Å. В случае термолиза ацетата, валерата, капроата, энантата и каприлата никеля преобладает ГЦК-NiO (Fm-3m) с примесью ГЦК-Ni (Fm-3m).

Композиты, полученные в результате термического разложения в токе аргона насыщенных карбоксилатов кобальта, имеют вид черного порошка и представляют из себя композицию, состоящую из двух структурных элементов: кобальтсодержащие наночастицы, покрытые углеродной оболочкой. При термолизе формиата, бутирата и каприлата кобальта преобладает гексагональный  $\alpha$ -Co (P63/mmc) с примесью кубического CoO (Fm-3m), кубического Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fd-3m) и кубического  $\beta$ -Co (Fm-3m). В случае термолиза ацетата кобальта преобладает кубический CoO (Fm-3m) с примесью кубического Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fd-3m). При термолизе валерата, капроата и энантата кобальта преобладает кубический Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fd-3m) с примесью гексагонального  $\alpha$ -Co (P63/mmc) и кубического CoO (Fm-3m).

Черный цвет композитов объясняется присутствием аморфного углерода [16]. На основании данных элементного и энергодисперсионного анализов и ИК-спектроскопии продуктов термолиза карбоксилатов никеля высказано предположение о наличии в полученных продуктах полимерной матрицы, состоящей из таких компонентов, как -CH=C=CH- и -CH=CH-. Следовательно, при выбранном режиме термолиза (320 °С и 9 часов) композиты состоят из никельсодержащих наночастиц в оболочке из полимерной матрицы. Касательно продуктов термолиза карбоксилатов кобальта на основании данных анализа видно, что в их составе отсутствует водород, следовательно, при выбранном режиме термолиза (335 °С и 9 часов) композиты состоят из кобальтсодержащих наночастиц в оболочке из аморфного углерода.

### Магнитные свойства нанокомпозитов

Магнитные характеристики полученных нанокомпозитов приведены в табл. 3.

Чтобы предотвратить саморазмагничивание вследствие тепловых флуктуаций при создании магнитных носителей информации высокой плотности магнитные наночастицы должны обладать большой коэрцитивной силой [17, 18]. Учитывая, что в полученных композитах никеля наночастицы состоят в основном из ГЦК-Ni и ГЦК-NiO в разных соотношениях, а также представляя строение наночастицы в виде ядра-оболочки, т. е. рассматривая частицу как ферромагнитное ядро, окруженное суперпарамагнитной оболочкой, состоящей из NiO, мы рассчитали размер ферромагнитного ядра и вычислили зависимость коэрцитивной силы от среднего диаметра ферромагнитного ядра (рис.), описываемую уравнением

$$H_c = 25,4 \cdot d_{Ni}^{-0,35}$$

с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0,796$  и коэффициентом корреляции  $r = 0,892$ .

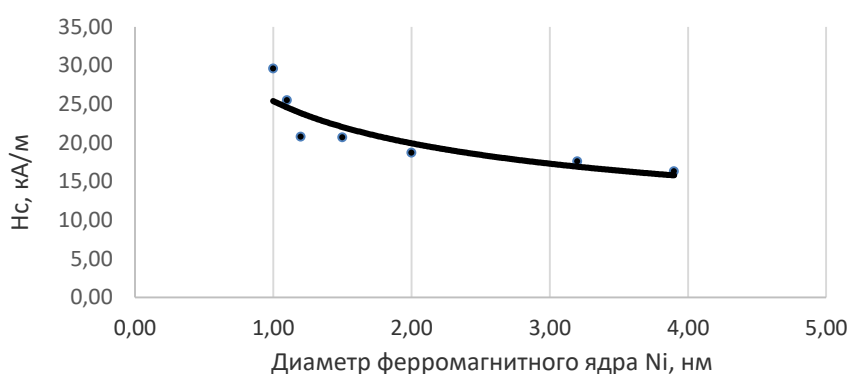
Полученная зависимость является правой ветвью зависимости коэрцитивной силы от диаметра ферромагнитных частиц, которая имеет вид кривой с максимумом [17, 19]. Установленная зависимость позволяет:

- рассчитать коэрцитивную силу образца, если известна объемная доля ферромагнитной фазы и средний диаметр частиц;
- определить объемную долю ферромагнитной фазы, если известна коэрцитивная сила образцов и средний диаметр частиц;
- определить средний диаметр частиц, если известна коэрцитивная сила образцов и доля ферромагнитной фазы.

Таблица 3

## Магнитные характеристики полученных нанокompозитов

Предшественник нанокompозита	Диаметр ядра наночастиц Ni, dNi, нм	Намагниченность насыщения, $\sigma_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	Остаточная намагниченность $\sigma_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	Коэрцитивная сила $H_c$ , кА/м
Формиат никеля	3,9 ± 0,1	50,3	12,8	16,3
Ацетат никеля	2,0 ± 0,1	26,6	6,10	18,7
Бутират никеля	3,2 ± 0,1	39,9	9,15	17,6
Валерат никеля	1,5 ± 0,1	26,4	6,08	20,7
Капроат никеля	1,1 ± 0,1	13,6	4,55	25,5
Энантат никеля	1,0 ± 0,1	6,5	2,44	29,6
Каприлат никеля	1,2 ± 0,1	20,2	5,60	20,8



Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от среднего диаметра ферромагнитного ядра наночастиц никеля

Из полученных результатов следует, что наибольшая коэрцитивная сила (29,6 кА/м) наблюдается у нанокompозита, полученного в результате термоллиза энантата никеля, что соответствует наименьшему диаметру ферромагнитного ядра наночастиц (1,0 нм). Наименьшей коэрцитивной силой (16,3 кА/м) характеризуется композит, полученный в результате термического разложения формиата никеля, что соответствует максимальному из полученных диаметру ферромагнитного ядра наночастиц (3,9 нм). Уменьшение коэрцитивной силы с ростом диаметра ферромагнитного ядра наночастицы можно объяснить, если использовать модель однодоменных частиц [19, 20].

Аналогичная зависимость была получена для карбоксилатов кобальта.

Синтезированы и охарактеризованы карбоксилаты кобальта (II) и никеля (II) с анионами насыщенных монокарбоновых кислот с числом атомов углерода. В результате термоллиза синтезированных карбоксилатов при температуре 320 °С для никельсодержащих и 335 °С для кобальтсодержащих в течение 9 часов в атмосфере аргона получены нанокompозиты, включающие в свой состав кобальт- и никельсодержащие наночастицы.

Исследован элементный состав всех полученных нанокompозитов, а также проведены магнитные исследования их характеристик. На основе этих исследований были получены зависимости магнитных свойств от размера ядер наночастиц.

Установлено, что коэрцитивная сила полученных композитов зависит от строения прекурсора и растет с увеличением количества атомов углерода в анионе карбоновых кислот.



## Список источников

1. Карбоксилаты непереходных и переходных металлов — получение, свойства и применение / И. В. Седов, [и др.]. Черноголовка: Ин-т проблем химической физики РАН, 2006. 57 с.
2. Помогайло А. Д., Дзхардималиева Г. И. Металлополимерные гибридные нанокomпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
3. Sasikala R., Kulshreshtka S. K. // J. Therm. Anal. Cal. 2004. Vol. 78. P. 723.
4. Malik A.-S., Duncan M. J., Bruce P. G. // J. Mater. Chem. 2003. Vol. 13. P. 2123.
5. Frost R. L., Martens W., Adebajo M. O. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. Vol. 81. P. 351.
6. Биологическое действие наночастиц металлов и их оксидов на бактериальные клетки / И. А. Мамонова [и др.] // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 1–2. С. 106–110. DOI:10.1134/S1995078015010139.
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. London: Springer, 2014. 460 p. DOI:10.1007/978-90-481-2567-8.
8. Магнитные и термические свойства наноматериалов на основе высоковетвленных ферроценсодержащих полимеров / Р. А. Дворикова [и др.] // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13, № 5. С. 49–57.
9. Металлополимеры «ЛЕО». М., 2013. 33 с.
10. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля (II) — прекурсоров металлополимерных нанокomпозитов / В. Ю. Мусатова [и др.] // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 9. С. 1168–1181.
11. Синтез и термические превращения карбоксилатов никеля (II) с анионами ненасыщенных монокарбоновых кислот — прекурсоров металлосодержащих нанокomпозитов / А. С. Пронин [и др.] // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 8. С. 1061–1072.
12. Синтез, структурное и термоаналитическое исследование бималеатов переходных металлов и их твердых растворов / Л. И. Юданова [и др.] // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 9. С. 1559.
13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
14. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16.
15. Обработка и анализ цифровых изображений с примерами на LabVIEW IMAQ Vision/ Ю. В. Визильтер [и др.]. М.: ДМК Пресс, 2009. 464 с.
16. Синтез композитов металл/полимер термолизом солей малеиновой кислоты Fe(II), Co(II) и Ni(II) / Л. И. Юданова [и др.] // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 10. С. 1138–1143.
17. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539.
18. O'Grady K., Laidler H. The limits to magnetic recording — media considerations // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 200. P. 616.
19. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties / J. I. Martin [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. 2003. Vol. 256. P. 449–501.
20. Formation of cobalt nanoparticles in inorganic matrix by frontal polymerisation and thermolysis of metal-containing monomers / E. Sowka [et al.] // Physica. 2006. Vol. 384B. P. 282.

## References

1. Sedov I. V., Mahaev V. D., Matkovskij P. E., Aldoshin S. M., Troickij V. N. *Karboksilyaty neperekhodnyh i perekhodnyh metallov — poluchenie, svojstva i primenenie* [Carboxylates of intransitive and transition metals — preparation, properties and application]. Chernogolovka, Institut problem himicheskoy fiziki RAN, 2006, 57 p.
2. Pomogajlo A. D., Dzhardimalieva G. I. *Metallopolimernye gibridnye nanokompozity* [Metal polymer hybrid nanocomposites]. Moskva, Nauka, 2015, 494 p.
3. Sasikala R., Kulshreshtka S. K. J. Therm. Anal. Cal., 2004, Vol. 78, pp. 723.
4. Malik A.-S., Duncan M.J., Bruce P.G. J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13, pp. 2123.
5. Frost R. L., Martens W., Adebajo M. O. J. Therm. Anal. Cal., 2005, Vol. 81, pp. 351.
6. Mamonova I. A., Babushkina I. V., Norkin I. A., Gladkova E. V., Matasov M. D., Puchin'yan D. M. Biological effect of metal nanoparticles and their oxides on bacterial cells. [Biological effect of metal nanoparticles and their oxides on bacterial cells]. *Rossijskie nanotekhnologii* [Russian nanotechnology], 2015, Vol. 10, No. 1–2, pp. 106-110. DOI:10.1134/S1995078015010139. (In Russ.).
7. Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. London, Springer, 2014, 460 p. DOI:10.1007/978-90-481-2567-8.

8. Dvorkova R. A., Vasnyov V. A., Korlyukov A. A., Buzin M. I. Magnitnye i termicheskie svoystva nanomaterialov na osnove vysokorazvetvlennykh ferrocensoderzhashchih polimerov [Magnetic and thermal properties of nanomaterials based on highly branched ferrocene-containing polymers]. *Tonkie himicheskie tekhnologii* [Fine chemical technologies], 2018, Vol. 13, No. 5, pp. 49. (In Russ.).
9. *Metallopolimery "LEO"* [Metal polymers "LEO"]. Moskva, 2013, 33 p.
10. Musatova V. Yu., Semenov S. A., Drobot D. V., Pronin A. S., Pomogajlo A. D., Dzhardimalieva G. I., Popenko V. I. Sintez i termicheskie prevrashcheniya nenasyshchennykh dikarboksilatov nikelya (II) — prekursorov metallopolimernykh nanokompozitov [Synthesis and thermal transformations of unsaturated dicarboxylates of nickel (II) — precursors of metal polymer nanocomposites]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2016, Vol. 61, No. 9, pp. 1168. (In Russ.).
11. Pronin A. S., Semenov S. A., Drobot D. V., Volchkova E. V., Dzhardimalieva G. I. Sintez i termicheskie prevrashcheniya karboksilatov nikelya (II) s anionami nenasyshchennykh monokarbonovykh kislot — prekursorov metallosoderzhashchih nanokompozitov [Synthesis and thermal transformations of nickel (II) carboxylates with anions of unsaturated monocarboxylic acids — precursors of metal-containing nanocomposites]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2020, Vol. 65, No. 8, pp. 1061. (In Russ.).
12. Yudanov L. I., Logvinenko V. A., Sheludyakova L. A., Yudanov N. F., Chekhova G. N., Alferova N. I., Alekseev V. I., Semyannikov P. P., Lisojvan V. I. Sintez, strukturnoe i termoanaliticheskoe issledovanie bimaleatov perekhodnykh metallov i ih tverdykh rastvorov [Synthesis, structural and thermoanalytical study of transition metal maleates and their solid solutions]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2008, Vol. 53, No. 9, pp. 1559. (In Russ.).
13. Shvarcenbah G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moskva, Himiya, 1970, 360 p.
14. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programmy dlya rentgenovskogo analiza polikristallov [Programs for X-ray analysis of polycrystals]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallurgy and heat treatment of metals], 2000, No. 8, pp. 16. (In Russ.).
15. Vizil'ter Yu. V., Zheltov S. Yu., Knyaz' V. A., Hodarev A. N., Morzhin A. V. *Obrabotka i analiz cifrovyykh izobrazhenij s primerami na LabVIEW IMAQ Vision* [Processing and analysis of digital images with examples on LabVIEW IMAQ Vision]. Moskva, 2009, 464 p.
16. Yudanov L. I., Logvinenko V. A., Yudanov N. F., Rudina N. A., Ishchenko A. V., Semyannikov P. P., Sheludyakova L. A., Alferova N. I., Romanenko A. I., Anikeeva O. B. Sintez kompozitov metall/polimer termolizom solej maleinoy kisloty Fe(II), Co(II) i Ni(II) [Synthesis of metal/polymer composites by thermolysis of Fe(II), Co(II) and Ni(II) maleic acid salts]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2013, Vol. 49, No. 10, pp. 1138. (In Russ.).
17. Gubin S. P., Koksharov Yu. A., Homutov G. B., Yurkov G. Yu. Magnitnye nanochasticy: metody polucheniya, stroeniye i svoystva [Magnetic nanoparticles: methods of production, structure and properties]. *Uspekhi himii* [Advances in chemistry], 2005, Vol. 74, No. 6, pp. 539–574. (In Russ.).
18. O'Grady K., Laidler H. The limits to magnetic recording — media considerations. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, Vol. 200, pp. 616.
19. Martin J. I., Nogues J., Liu K., Vicent J. L., Schuller I. K. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, Vol. 256, pp. 449–501.
20. Sówka E., Leonowicz M., Kaźmierczak J., Ślawska-Waniewska A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G. I. Formation of cobalt nanoparticles in inorganic matrix by frontal polymerisation and thermolysis of metal-containing monomers. *Physica*, 2006, Vol. 384B, pp. 282–285.

#### **Сведения об авторах**

**Р. В. Сапрыкин** — аспирант;

**С. А. Семёнов** — доктор химических наук, профессор.

#### **Information about the authors**

**R. V. Saprykin** — Graduate Student;

**S. A. Semenov** — Dr. Sc. (Chemistry), Professor.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 541.145:546.824.31  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.044

## **ДИОКСИД ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МАРГАНЦЕМ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Сергей Александрович Сафарян<sup>1✉</sup>, Максим Леонидович Беликов<sup>2</sup>,  
Валерия Александровна Крысанова<sup>3</sup>**

<sup>1,3</sup>*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*S63-50-26@yandex.ru*

<sup>3</sup>*lera23499@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, belikov@chemy.kolasc.net.ru*

### **Аннотация**

Представлены результаты исследования физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, модифицированного марганцем, на примере разложения органических красителей — ферроина и метиленового синего. Выявлены корреляции между удельной поверхностью, фазовым составом композитов и их фотокаталитической активностью (ФКА).

### **Ключевые слова:**

диоксид титана, марганец, фотокатализ, ферроин, метиленовый синий, фотокаталитическая активность

Original article

## **TITANIUM DIOXIDE MODIFIED WITH MANGANESE: PHYSICOCHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES**

**Sergey A. Safaryan<sup>1✉</sup>, Maksim L. Belikov<sup>2</sup>, Valeria A. Krysanova<sup>3</sup>**

<sup>1,3</sup>*Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*S63-50-26@yandex.ru*

<sup>3</sup>*lera23499@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, belikov@chemy.kolasc.net.ru*

### **Abstract**

The article presents the results of the studies of the physicochemical and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with manganese, by the example of decomposition of organic dyes — ferroin and methylene blue. The correlations between the specific surface area and phase composition of the composites with their photocatalytic activity are revealed.

### **Keywords:**

titanium dioxide, manganese, photocatalysis, ferroin, methylene blue, photocatalytic activity

В настоящее время загрязнение окружающей среды является серьезной проблемой. Различные неорганические и органические загрязнители с промышленных и иных предприятий попадают в подземные и поверхностные воды. Полупроводниковый фотокатализ на диоксиде титана является одним из эффективных методов разрушения даже тех загрязнителей, которые очень трудно удалить другими способами.

Одной из основных задач исследований является повышение фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$ , в частности, путем использования наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$ , модифицированных катионами или анионами [1–4]. Модифицирование переходными металлами улучшает фотокаталитическую активность (ФКА)  $\text{TiO}_2$ , например, в реакциях фоторазложения красителей [5–7].

Особый интерес представляет высокодисперсный модифицированный диоксид титана для создания фотокатализаторов, эффективно работающих в видимой области спектра. В качестве модифицирующей добавки использовался марганец, ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) оксида которого составляет 1,25 против 3,2 эВ у диоксида титана [8].

*Цель работы* — синтез мезопористых Mn-модифицированных порошков диоксида титана и исследование влияния степени модифицирования марганцем на фотокаталитические свойства образцов в процессах разложения органических красителей при облучении видимым светом.

Композиционные материалы получали в процессе совместного гидролиза солей  $TiCl_4$  и  $MnCl_2$  в аммиачной воде без подведения тепла извне согласно методикам [9, 10]. Все используемые реактивы были марки «хч», вода — дистиллированная. Изменяемыми параметрами в процессе получения композитов являлись степень модифицирования 1–30 мас. % Mn, а также температура термообработки осадков от 400 до 800 °С.

Продукты синтеза охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ; FlowSorb II 2300; TriStar 3020 V1.03 — удельная поверхность, пористость), а также методами химического, термического (NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере аргона) и рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр ДРОН-2 — состав, структура).

ФКА изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0,1 г помещали в колбу с раствором красителя (100 мг/л для ферроина, 50 мг/л для метиленового синего),  $V_{p-ра}$  — 50 мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 часов, перемешивая на устройстве ЛАБ ПУ-01. Освещенность контролировалась с помощью люксметра (ТКА-ПКМ (06), Россия), величина освещенности составляла 3400 лк. Образцами сравнения служили промышленный  $TiO_2$  фирмы Degussa (P-25) и чистый  $TiO_2$ , схожий с исследуемыми образцами генезиса. Осадок отделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 15 мин. Применение фильтрации для отделения раствора невозможно из-за значительных потерь красителей на фильтровальной бумаге [11].

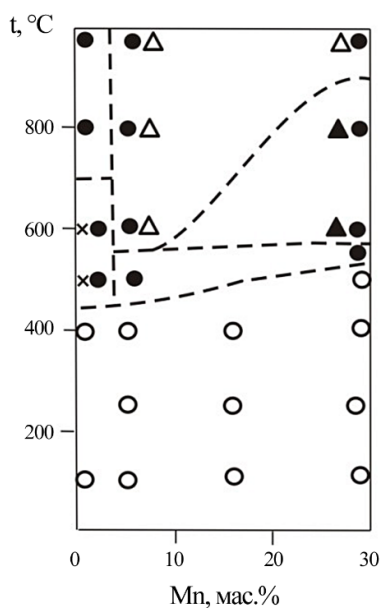
ФКА исследуемых материалов оценивали по степени обесцвечивания красителя с помощью спектрофотометра СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{(C_n - C_k)}{C_n} 100 \%, \quad (1)$$

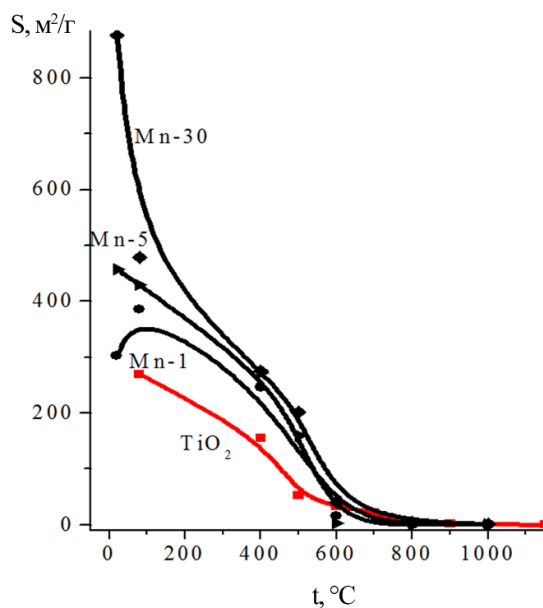
где  $E$  — ФКА образца, %;  $C_n$  — исходная концентрация красителя в растворе, мг/л;  $C_k$  — конечная концентрация красителя в растворе, мг/л.

Маркировка образцов, например 400-Mn-5, содержит данные о температуре термообработки 400 °С, модифицирующем металле Mn и его содержании в продукте 5 мас. %.

На рис. 1–3 представлены результаты исследований фазового состава (РФА) полученных композитов, их удельной поверхности ( $S$ ,  $m^2/g$ ) и фотокаталитической активности ( $E$ , %) в зависимости от степени модифицирования Mn и температуры термообработки.



**Рис. 1.** Фазовый состав Mn-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при температурах до 1000 °С. Фазы: o — рентгеноаморфный образец, x — анатаз, ● — рутил, ▲ —  $Mn_2O_3$ , Δ —  $MnTiO_3$



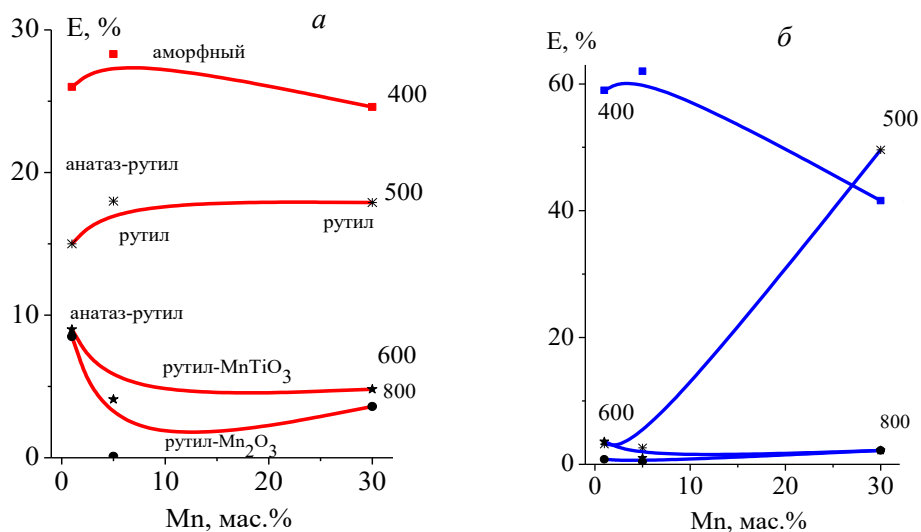
**Рис. 2.** Зависимость удельной поверхности ( $S$ ,  $m^2/g$ )  $TiO_2$  и его Mn-модифицированных образцов от содержания марганца (цифры в маркировке на кривых, мас. %) и от температуры термообработки ( $t$ , °С)

Повышение температуры термообработки продуктов гидролиза ведет к уменьшению удельной поверхности (рис. 2) порошков, ускоряющемуся вследствие процессов кристаллизации анатаза и затем рутила, оксида марганца и метатитаната марганца (рис. 1), а также агрегации и агломерации кристаллитов.

Полученные данные подтверждают промотирующее действие катионов марганца [12] на трансформацию анатаза в рутил. Так, в образцах Mn-1 при термообработке рентгеноаморфной массы рутил наряду с анатазом формируется уже при 500 °С, в то время как в чистом продукте гидролиза TiO<sub>2</sub> фаза рутила возникает только при температурах выше 700 °С. В продуктах с содержанием ≥ 5 мас. % Mn рутил формируется из рентгеноаморфной массы, минуя метастабильное состояние анатаза. Одновременно начинают кристаллизоваться и фазы оксидов марганца.

Развитой поверхностью 202–876 м<sup>2</sup>/г и наноразмерным 2,6–11,4 нм характером обладают рентгеноаморфные порошки. При температурах 500–550 °С начинается образование фаз анатаза и рутила и происходит уменьшение поверхности до 120–160 м<sup>2</sup>/г при размерах кристаллитов 8,9–11,9 нм. По окончании формирования рутила и с обособлением Mn-содержащих фаз Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnTiO<sub>3</sub> при температурах 600–800 °С удельная поверхность уменьшается до 3–40 м<sup>2</sup>/г. С дальнейшим повышением температуры термообработки процессы агломерации приводят к уменьшению поверхности до значений менее 1 м<sup>2</sup>/г и росту кристаллитов примерно до 0,8–1,6 мкм.

При изучении ФКА композитов установлена ее существенная и сложная зависимость от степени модифицирования, температуры термообработки и фазового состава образцов (рис. 3). Уменьшение удельной поверхности порошков при одновременном обособлении Mn-содержащих фаз Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnTiO<sub>3</sub> при температурах 600–800 °С приводит к резкому снижению ФКА. Обособление, выход из кристаллической решетки TiO<sub>2</sub> самостоятельных Mn-содержащих структур в составе композита не способствует поддержанию его высокой фотокаталитической способности.



**Рис. 3.** Зависимость ФКА ( $E$ , %) Mn-модифицированных образцов диоксида титана от содержания Mn, мас. % при различных температурах (числа на кривых, °С) по ферроину (*a*) и метиленовому синему (*б*)

При деструкции ферроина (рис. 3, *a*) высокие показатели ФКА демонстрируют рентгеноаморфные ( $E = 25–27\%$ ) и анатазно-рутильные образцы ( $E = 15–17\%$ ), т. е. образцы, прошедшие термическую обработку при температурах, при которых еще не образуются Mn-содержащие оксиды: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnTiO<sub>3</sub>. В то время как при одной температуре обработки порошки, содержащие наряду с рутилом Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или MnTiO<sub>3</sub>, демонстрируют ФКА менее 5 %.

По отношению к деградации метиленового синего (рис. 3, *б*) все Mn-модифицированные образцы проявили большую избирательность, однако закономерности, выявленные при деградации ферроина, сохранились. Исключение составляет изотерма ФКА при 500 °С. При увеличении содержания Mn от 1 до 30 мас. % активность композитов резко возрастает от 3,2 до 49,6 %. Аномальное поведение образцов, возможно, отражает связь изменений их сорбционных свойств относительно метиленового синего не только с изменением удельной поверхности, но и с изменениями структуры композитов, меняющейся от состояния анатаз-рутил до рутила и рентгеноаморфного состояния.

Показатели ФКА Mn-модифицированных образцов диоксида титана превосходят ФКА промышленного фотокатализатора P-25 фирмы Degussa при облучении видимым светом при разложении как ферроина, так и метиленового синего. Особенно это относится к композитам, имеющим в своем составе только сформировавшиеся фазы анатаза и рутила с развитой поверхностью: 400-Mn-1, 400-Mn-5, 400-Mn-30 и 500-Mn-30 с удельной поверхностью примерно 240–280 м<sup>2</sup>/г и размером кристаллитов около 8–9 нм. Стоит отметить, что в кристаллической решетке анатаза и рутила содержатся иновалентные катионы марганца Mn<sup>2+</sup> или Mn<sup>3+</sup>, еще не обособившегося в отдельную фазу.

В ходе работы был проведен синтез Mn-модифицированных композитов диоксида титана, изучены их физико-химические и фотокаталитические свойства. Показано, что такие характеристики, как фазовый состав и удельная поверхность, коррелируют с ФКА порошков. Наилучшими фотокаталитическими свойствами (не считая рентгеноаморфные образцы) обладают образцы, прокаленные при 500 °С во всем диапазоне модифицирования.

#### Список источников

1. Ding X., Ai Z., Zhang L. Design of a visible light driven photo-electrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment // *J. Hazardous Mater.* 2012. Vol. 239–240. P. 233–240.
2. A novel approach for enhanced visible light activity in doped nanosize titanium dioxide through the excitons trapping / B. Jaimy Kanakkanmavudi [et al.] // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 186. P. 149–157.
3. Jin Q., Fujishima M., Tada H. Visible-light-active iron oxide-modified anatase titanium (IV) dioxide // *J. Phys. Chem.* 2011. Vol. 115, No. 14. P. 6478–6483.
4. Photocatalytic in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD / I. Justicia [et al.] // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50. P. 4606–4608.
5. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева [и др.] // *ДАН.* 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
6. Фотокаталитические композиты на основе TiO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Т. А. Седнева [и др.] // *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49. № 4. С. 395–403.
7. Структура и морфология диоксида титана, модифицированного железом / Т. А. Седнева [и др.] // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
8. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г., Бурькина А. Л. Физико-химические свойства окислов: справ. М.: *Металлургия*, 1969. 456 с.
9. Пат. № 2435733 РФ, МПК C01G 23/053, B82B 1/00, B01J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. № 2010130409/05; заявл.20.07.10; опубл. 10.12.2011. Бюл. № 34.
10. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана (IV) и кобальта (II) / Т. А. Седнева [и др.] // *Химические технологии.* 2015. № 7. С. 398–407.
11. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Адсорбция ферроина фотокаталитическими материалами на основе TiO<sub>2</sub> // *Неорганические материалы.* 2012. Т. 48, № 5. С. 562–569.
12. Синтез, электро- и фотокаталитические свойства мезопористых пленок диоксида титана, модифицированного ионами 3d-металлов (Co, Ni, Mn, Cu) / А. А. Келип [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия».* 2013. Т. 26 (65), № 3. С. 261–277.

#### References

1. Ding X., Ai Z., Zhang L. Design of a visible light driven photo-electrochemical/electro-Fenton coupling oxidation system for wastewater treatment. *J. Hazardous Mater.*, 2012, Vol. 239–240, pp. 233–240.
2. Jaimy Kanakkanmavudi B., Baiju K. V., Ghosh Swapankumar, Warriar K. G. K. A novel approach for enhanced visible light activity in doped nanosize titanium dioxide through the excitons trapping. *J. Solid State Chem.*, 2012, Vol. 186, pp. 149–157.
3. Jin Q., Fujishima M., Tada H. Visible-light-active iron oxide-modified anatase titanium (IV) dioxide. *J. Phys. Chem.*, 2011, Vol. 115, No. 14, pp. 6478–6483.
4. Justicia I., Garcia G., Baltison G. A., Gerbasí R., et al. Photocatalytic in the visible range of sub-stoichiometric anatase films prepared by MOCVD. *Electrochim. Acta*, 2005, Vol. 50, pp. 4606–4608.

5. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Fotokataliticheskaya aktivnost' modificirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of titanium dioxide modified with tungsten]. *Doklady RAN* [RAS reports], 2012, Vol. 443, No. 2, pp. 195–197. (In Russ.).
6. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Fotokataliticheskie kompozity na osnove  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [Photocatalytic composites based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2013, Vol. 49, No. 4, pp. 395–403. (In Russ.).
7. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya dioksida titana, modificirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2011, Vol. 47, No. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
8. Samsonov G. V., Bulankova T. G., Burykina A. L. *Fiziko-himicheskie svoystva okislov* [Physico-chemical properties of oxides]. Moskva, Metallurgiya, 1969, 456 p.
9. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. *Sposob polucheniya fotokataliticheskogo nanokompozita, soderzhashchego dioksid titana. Patent № 2435733 RF, MPK S01G 23/053, B82B 1/00, B01J 21/06 (2006.01)*. [A method for producing a photocatalytic nanocomposite containing titanium dioxide. Patent No. 2435733 RF, MPK S01G 23/053, B82B 1/00, b01j 21/06 (2006.01)]. No. 2010130409/05; zayavl. 20.07.10; opubl. 10.12.2011. Byul. No. 34.
10. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i issledovaniya fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov titana (IV) i kobal'ta (II). [Synthesis and research of photocatalytic oxide composites of titanium (IV) and cobalt (II)]. *Himicheskie tekhnologii* [Chemical technologies], 2015, No. 7, pp. 398–407. (In Russ.).
11. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L. Adsorbciya ferroina fotokataliticheskimi materialami na osnove  $\text{TiO}_2$  [Adsorption of ferroin by photocatalytic materials based on  $\text{TiO}_2$ ]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2012, Vol. 48, No. 5, pp. 562–569. (In Russ.).
12. Kelip A. A., Petrik I. S., Dovbeshko G. I., Vorobec V. S., Smirnova N. P., Kolbasov G. Ya. Sintez, elektro- i fotokataliticheskie svoystva mezoporistykh plenok dioksida titana, modificirovannogo ionami 3d metallov (Co, Ni, Mn, Cu) [Synthesis, electro- and photocatalytic properties of mesoporous titanium dioxide films modified with 3d metal ions (Co, Ni, Mn, Cu)]. *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya "Biologiya, himiya"* [Scientific notes of V. I. Vernadsky Tauride National University. Series "Biology, Chemistry"], 2013, Vol. 26 (65), No. 3, pp. 261–277. (In Russ.).

#### *Сведения об авторах*

**С. А. Сафарян** — студент;

**М. Л. Беликов** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

**В. А. Крысанова** — студентка.

#### *Information about the authors*

**S. A. Safaryan** — Student;

**M. L. Belikov** — PhD (Engineering), Senior Researcher;

**V. A. Krysanova** — Student.

Статья поступила в редакцию 04.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 04.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 539.213.2:548.5:538.9:539.378.3:539.4.015.1  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.045

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРООХЛАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Е. А. Свиридова<sup>1,2</sup>, Т. В. Цветков<sup>1</sup>, В. М. Ткаченко<sup>1</sup>, А. И. Лимановский<sup>1</sup>, В. Н. Саяпин<sup>1</sup>, С. В. Васильев<sup>1,2</sup>, В. И. Ткач<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, Украина

<sup>2</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина

Автор, ответственный за переписку: Екатерина Антоновна Свиридова, kasv@i.ua

### Аннотация

Приведены результаты структурных исследований и измерений твердости образцов быстроохлажденных лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ , полученных консолидацией методом кручения под высоким давлением. Установлено, что деформация лент приводит к измельчению микроструктуры и возрастанию уровня микронапряжений, что сопровождается увеличением микротвердости в 2,2 раза.

### Ключевые слова:

быстроохлажденная лента, кручение под высоким давлением, консолидация, области когерентного рассеяния, микронапряжения, микротвердость

Original article

## STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF RAPIDLY COOLED Al-BASED ALLOYS CONSOLIDATED BY HIGH PRESSURE TORSION TECHNIQUE

*K. A. Svyrydova<sup>1,2</sup>, T. V. Tsvetkov<sup>1</sup>, V. M. Tkachenko<sup>1</sup>, A. I. Limanovskii<sup>1</sup>, V. N. Sayapin<sup>1</sup>, S. V. Vasiliev<sup>1,2</sup>, V. I. Tkatch<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>A. A. Galkin Donetsk Institute for Physics & Engineering, Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup>Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Ukraine

Corresponding author: Kateryna A. Svyrydova, kasv@i.ua

### Abstract

The results of the structural studies and hardness measurements of the samples obtained by high pressure torsion processing of melt-spun ribbons of  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$  alloy are presented in the paper. It has been established that straining of the ribbons results in refinement of microstructure and in the increase of microstrain which leads to increase in microhardness by 2.2 times.

### Keywords:

rapidly quenched ribbon, high pressure torsion, consolidation, coherently scattering domains, microstrains, microhardness

В последние годы наблюдается устойчивый интерес исследователей к использованию методов интенсивной пластической деформации (ИПД) для создания материалов с повышенным уровнем механических свойств. Из разработанных к настоящему времени методик ИПД [1] наиболее эффективным для существенного изменения структуры представляется метод кручения под высоким давлением (КВД). В этом методе образец в форме диска помещается между двумя наковальнями и под приложенным давлением деформируется за счет вращения одной из наковален [2]. Наряду с получением образцов с мелкозернистой (наномасштабной) структурой [3], метод КВД оказался эффективным для консолидации порошковых и ленточных материалов [4, 5], в ряде которых в условиях приложения высокого давления и интенсивной сдвиговой деформации могут происходить фазовые превращения [5–7], а также для синтеза сплавов из разнородных металлов [8, 9].

Очевидно, что структурные изменения в деформированных образцах обусловлены вносимой извне энергией [10], однако эти изменения могут как повышать, так и понижать свободную энергию деформированных образцов. В частности, мелкозернистые структуры [3] и пересыщенные твердые растворы [11, 12], сформированные в процессе деформации, обладают повышенным уровнем свободной энергии по сравнению с исходными структурами, в то время как деформационно-индуцированная нанокристаллизация аморфных фаз [5–7] приводит к более устойчивому с термодинамической точки зрения структурному состоянию. Примечательно, что в подавляющем большинстве случаев пластическая



деформация приводит к повышению прочностных характеристик материалов, хотя природа и механизмы процессов деформационного упрочнения существенно различны в материалах с разными исходными структурными состояниями. Если повышение твердости и прочности нанофазных композитов, образующихся в процессе деформации металлических стекол, связывают с образованием практически бездефектных нанокристаллов [13] или с обогащением остаточной аморфной матрицы [14], то механизмы упрочнения материалов с кристаллической структурой существенно разнообразнее и включают в себя измельчение зеренной структуры, формирование пересыщенных твердых растворов, дисперсионное твердение, повышение степени дефектности и другие факторы [15]. Перечисленные механизмы упрочнения реализуются в процессе деформации относительно равновесных поликристаллических материалов, однако особенности деформационно-индуцированных структурных изменений и их влияние на прочность материалов с метастабильными структурами изучены недостаточно подробно.

Проведенные в работе [12] исследования влияния КВД на структуру быстроохлажденных образцов сплава Al — 1,5 вес. % Zr ( $Al_{99,55}Zr_{0,45}$ ) показали, что деформация приводит к уменьшению размера зерен алюминиевой матрицы от 10 до 0,1–0,3 мкм, диспергированию частиц включений интерметаллического соединения  $Al_3Zr$  от 5 до 1 мкм и увеличению содержания Zr в твердом растворе до 1,2–1,5 вес. %. Отмеченные структурные изменения сопровождались увеличением микротвердости от 650–700 до 1200–1500 МПа, при этом более высокой твердостью обладал образец, в структуре которого, наряду с твердым раствором, присутствовали частицы интерметаллида. Аналогичные эффекты роста насыщенности твердого раствора на основе Al и увеличения микротвердости от 1,5 до 2,1 ГПа наблюдались в быстроохлажденных образцах многокомпонентного сплава  $Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3}$ , деформированных методом КВД [7]. Проведенный в этой работе рентгенографический анализ показал, что деформация (1 оборот) приводит к уменьшению размеров зерен кристаллов Al от  $66 \pm 5$  до  $50 \pm 2$  нм и к трехкратному увеличению микронапряжений (от  $1,2 \cdot 10^{-3}$  до  $3,7 \cdot 10^{-3}$ ). Представлялось интересным сравнить описанные выше деформационно-индуцированные изменения структуры и свойств на других материалах и при расширенных режимах деформации.

Для решения этих проблем в настоящей работе было исследовано влияние режимов консолидации методом КВД на структуру и твердость быстроохлажденных лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$  (91,8 Al + 7,4 Mn + 0,8 Fe (вес. %)). Сплав  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$  относится к классу комплексно легированных растворимыми (Mn) и нерастворимыми (Fe) переходными металлами и представляет существенный практический интерес [16]. Ленты этого сплава, полученные методом спиннингования расплава на воздухе, имели ширину 7 мм и толщину 50–60 мкм в центральной части и 40–50 мкм на краях.

Консолидация пакетов, состоящих из двух лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ , проводилась неограниченным методом кручения [17] со скоростью 1 об/мин между наковальнями диаметром 5 мм. Величина давления в этих экспериментах составляла 2 и 4 ГПа, а число оборотов 1, 2 и 4. Микротвердость  $H_\mu$  консолидированных дисков диаметром 5 мм измерялась на стандартном микротвердомере ПМТ-3 под нагрузкой 0,49 Н. С учетом неоднородного характера распределения деформаций в методе КВД [2, 17] измерения проводили вдоль диаметров дисков через 0,25 мм, а полученные результаты усреднялись.

Структура образцов в исходном и деформированном состояниях исследовалась рентгенографически с помощью стандартного автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М в фильтрованном CoK излучении. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовый состав, снимались в дискретном режиме с шагом  $0,1^\circ$ , а профили отдельных линий — с шагом  $0,02^\circ$  и  $0,05^\circ$ . Структурное состояние образцов характеризовалось средними размерами когерентно рассеивающих областей  $\langle D \rangle$  и величиной микронапряжений  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ . Для определения значений этих параметров в работе использовался метод аппроксимации [18], в котором учитывались особенности условий съемки. На первом этапе анализа экспериментально измеренные профили всех линий (111), (200), (220), (311), (222) и (400) эталонного образца чистого Al обрабатывались по следующей схеме.

Предварительно проведенный анализ показал, что после корректировки на поляризацию — деления интенсивности на поляризационный множитель

$$K(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{4\sin^2(\theta)\cos(\theta)}$$

и вычитания фона профили рефлексов  $R(\theta)$ , состоящие из спектральных линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ , хорошо аппроксимируются функциями Гаусса, т. е.

$$G(\theta - \theta^{\text{hkl}}; A, \beta) = \frac{A_{\text{hkl}}}{\beta} \exp\left(-\frac{\pi(2\theta - 2\theta^{\text{hkl}})^2}{\beta^2}\right) \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(\theta - \theta_c) d\theta = A$$

где  $\beta$  — интегральная ширина функции Гаусса,  $A_{\text{hkl}}$  — интегральная интенсивность рефлекса  $\text{hkl}$ ,  $\theta^{\text{hkl}}$  — его угловое положение. Угловое положение рефлекса от линии  $K_{\alpha 2}$  связано с положением рефлекса для линии  $K_{\alpha 1}$  следующим соотношением

$$\theta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}} = \arcsin\left(\frac{\lambda_{K_{\alpha 2}}}{\lambda_{K_{\alpha 1}}} \sin(\theta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}})\right). \quad (2)$$

Принимая соотношение интегральных амплитуд для линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  равным 1:2, получим аппроксимирующую функцию для рефлекса  $(\text{hkl})$  эталона в виде:

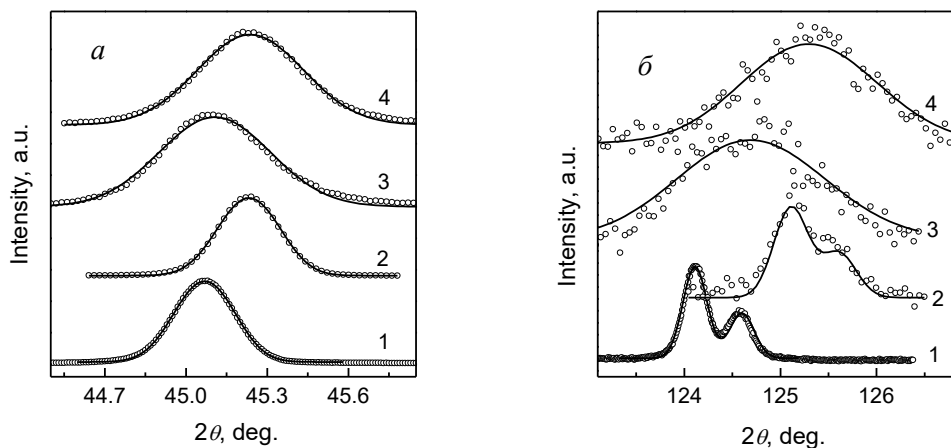
$$R_{\text{et}} = G(\theta - \theta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}}; A, \beta_{K_{\alpha 1}}^{\text{hkl}}) + G\left(\theta - \theta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}}; \frac{A}{2}, \beta_{K_{\alpha 2}}^{\text{hkl}}\right). \quad (3)$$

Угловое положение рефлекса корректировалось с учетом возможного смещения плоскости образца  $\Delta s$  от оси гониометра в виде [18]:

$$\Delta 2\theta = \frac{-2\Delta s}{R} \cos(\theta) \quad [\text{in rad}], \quad (4)$$

где  $R$  — радиус гониометра, а уточняемый параметр в процессе подгонки,  $2\Delta s/R$ , для использованного в работе эталона составил 0,00110735.

Хорошее совпадение расчетных профилей с экспериментальными (рис. 1) для профилей первого (111) и последнего (400) рефлексов на дифрактограмме эталона, а также значение постоянной решетки 4,0510(3), практически совпадающее со справочным [19], свидетельствует о корректном выборе аппроксимирующей функции. Расчеты показали, что интегральная ширина  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  рефлексов эталона возрастает с увеличением угла рассеяния от  $(4,34 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$  и  $(3,93 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$  рад для рефлекса (111) и  $(5,52 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$  и  $(5,61 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$  рад для рефлекса (400) соответственно.



**Рис. 1.** Профили рентгеновских линий Al (111) (а) и (400) (б):

1 — эталон; 2 — быстроохлажденная лента сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$ ; 3, 4 — двухслойные образцы лент сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$ , консолидированные по режимам 2 ГПа один оборот и 4 ГПа четыре оборота соответственно; точки — экспериментально измеренные интенсивности, линии — аппроксимация

Для оценки параметров тонкой структуры (размеров когерентно рассеивающих областей (о.к.р.) и микронапряжений) лент сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$  в исходном и деформированном состояниях использовалась описанная выше методика оценки ширины линий с учетом того, что интегральная ширина рефлексов  $\beta$  является функцией микроструктуры. При описании профилей рефлексов образца и эталона функциями Гаусса в предположении, что физический профиль линии (intrinsic) является

сверткой (конволюцией) профилей, обусловленных микронапряжениями ( $\beta_S$ ) и размерами о.к.р. ( $\beta_D$ ), интегральная ширина измеренной линии образца для  $K_{\alpha_1}$  представима в виде [1]:

$$\beta_{\alpha_1}^2 = (\beta_S^{\alpha_1})^2 + (\beta_D^{\alpha_1})^2 + (\beta_{\text{ins}}^{\alpha_1})^2$$

$$\beta_S^{\alpha_1} = 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta_{\alpha_1}); \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{2\pi}} \quad (5)$$

$$\beta_D^{\alpha_1} = \frac{\lambda_{\alpha_1}}{\langle D \rangle \cos(\theta_{\alpha_1})},$$

где  $\theta_{\alpha_1}$  — положение рефлекса  $K_{\alpha_1}$ ,  $\langle D \rangle$  — средний размер о.к.р.,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  — среднеквадратичное микронапряжение (mean square strain). Ввиду того что постоянные решетки твердого раствора в лентах сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$  в исходном и деформированном состояниях близки к постоянной решетке чистого Al, в качестве инструментального уширения  $\beta_{\text{ins}}$  брались определенные выше значения интегральной ширины соответствующих рефлексов эталона.

Для интегральных ширин рефлексов, связанных со спектральной линией излучения  $K_{\alpha_2}$ , использовалось выражение, аналогичное (5), в котором угол дифракции  $\theta_{\alpha_2}$  задавался согласно выражению (2). Таким образом, число подгоночных параметров для одного рефлекса, являющегося суперпозицией отражений спектральных линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , составляет 5: это интегральная интенсивность для спектральной линии  $\alpha_1$ , положение линии по  $\alpha_1$ , размер о.к.р., микронапряжение и корректировка  $2\Delta s/R$  (общая для всех рефлексов).

Для анализа микроструктуры образцов сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$  использовались линии (111), (200), (222) и (400). В таком случае общее число подгоночных параметров составляло одиннадцать — четыре интегральных амплитуды, четыре положения рефлексов, общее для всех рефлексов микронапряжение, размер блока и корректировочный параметр  $2\Delta s/R$ . Качество подгонки рефлексов образцов с использованием аппроксимирующей функции Гаусса иллюстрируется на рис. 1 для дисков сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$ , а параметры тонкой структуры, полученные такой подгонкой, представлены в таблице.

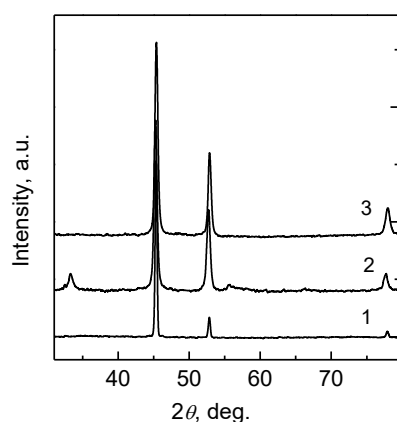
Структура и микротвердость ленты сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$   
в исходном и деформированном состояниях

Параметры/состояние	Исходное	2 ГПа / 1 об.	4 ГПа / 1 об.	4 ГПа / 4 об.
Постоянная решетки $a$ , Å	4,0322±0,0003	4,0425±0,0007	4,0451±0,0008	4,0316±0,0004
Размер блоков (зерен) $\langle D \rangle$ , nm	> 2000	52±6	58±6	49±3
Микронапряжения $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	(7,2±0,2) 10 <sup>-4</sup>	(4,0±0,1) 10 <sup>-3</sup>	(3,6±0,1) 10 <sup>-3</sup>	(3,5±0,1) 10 <sup>-3</sup>
Микротвердость $H_{\mu}$ , МПа	1230±190	2070±100	2100±50	2680±710

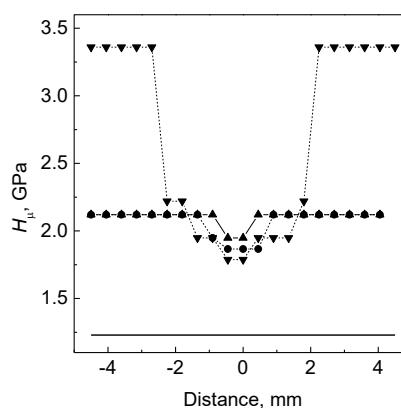
Как видно из результатов (см. табл.), постоянная г.ц.к. решетки быстроохлажденной ленты сплава  $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$  заметно ниже, чем Al эталона, что свидетельствует о формировании твердого раствора, вероятнее всего, Mn в Al [16]. Оцененное по приведенной в этой монографии концентрационной зависимости постоянной решетки содержание Mn составляет приблизительно 4,5 вес. %, что существенно выше предела равновесной растворимости (1,4 вес. %) [20]. Несмотря на то, что общее содержание легирующих элементов в сплаве выше 4,5 вес. %, на дифрактограмме быстроохлажденной ленты наблюдаются только линии твердого раствора (рис. 2), что, вероятно, связано с ограниченной чувствительностью метода и/или дисперсным характером включений интерметаллических фаз. Кручение на 1 оборот под давлением 2 и 4 ГПа приводит к существенному диспергированию структуры и увеличению уровня микронапряжений, а также к увеличению постоянной решетки (табл.), значения которых соответствуют снижению насыщенности твердого раствора до ~2 и 1,5 вес. % соответственно. Структурные характеристики этих образцов близки, что указывает на слабое влияние давления в методе КВД, а их изменения приводят к повышению микротвердости приблизительно в 1,7 раза по сравнению с исходным состоянием (табл., рис. 3). Кроме того, на дифрактограммах деформированных образцов появляются слабые дополнительные рефлексы (рис. 2), что обусловлено снижением насыщенности твердого раствора.

Однако увеличение степени деформации (вращение на 4 оборота при 4 ГПа) не только не снижает насыщенность твердого раствора, но даже несколько ее повышает (до 5 вес. %), хотя и не оказывает

существенного влияния на размеры о.к.р. и уровень микронапряжений. Тем не менее микротвердость на периферии сильно деформированных по этому режиму дисков (рис. 3) и ее среднее значение существенно возрастают (табл.). Отметим, что микротвердость дисков сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ , подвергнутых кручению на один оборот, практически совпадает с  $H_u$  дисков сложнoleгированного сплава  $Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3}$ , деформированных по аналогичным режимам [7].



**Рис. 2.** Дифрактограммы лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$  (1) в исходном (быстроохлажденном) состоянии и двухслойных дисков, консолидированных методом КВД (1 оборот под давлением 2 ГПа (2) и 4 оборота под давлением 4 ГПа (3))



**Рис. 3.** Вариации микротвердости по диаметру двухслойных дисков из лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ , консолидированных методом КВД: 1 оборот под давлением 2 ГПа (●), 1 оборот под давлением 4 ГПа (▲) и 4 оборота под давлением 4 ГПа (▼). Сплошная линия — твердость исходной ленты

Таким образом, проведенные в настоящей работе исследования показали, что деформация в процессе консолидации ленточных образцов методом КВД приводит к существенным изменениям структуры быстроохлажденных лент сплава  $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ . С использованием полнопрофильной подгонки дифракционных максимумов методом аппроксимации функцией Гаусса были определены изменения постоянной решетки твердых растворов, размеры областей когерентного рассеяния и уровень микронапряжений. Установлено, что увеличение степени деформации приводит к измельчению о.к.р. и росту микронапряжений, в то время как изменение давления оказывает более слабое влияние. Показано, что в зависимости от степени деформации насыщенность пересыщенного твердого раствора Mn в Al сначала снижается (от 4,4 до 1,5–2,0 вес. %), а затем возрастает до ~5 вес. %. Совокупность деформационно-индуцированных структурных изменений приводит к увеличению микротвердости до 2680 МПа, что в 2,2 раза превышает твердость быстроохлажденной ленты и свидетельствует о перспективности использования исследованного тройного сплава для разработки высокопрочных слоистых композитных материалов из сплавов на основе алюминия.

#### Список источников

- 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.
- 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.
- Structural impact on the Hall-Petch relationship in an Al-5Mg alloy processed by high-pressure torsion / P. Bazarnik et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 626. P. 9–15.
- Mechanical behavior and microstructure properties of titanium powder consolidated by high-pressure torsion / A. P. Zhilyaev [et al.] // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 688. P. 498–504.
- 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.
- 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.
- Структура и механические свойства композитных аморфно-кристаллических материалов на основе алюминия, синтезированных кручением под высоким давлением / Е. А. Свиридова [и др.] // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение.* 2020. Т. 11, Вып. 4. С. 156–162.

11. A magnesium-aluminium composite produced by high-pressure / M. M. Castro [et al.] // *J. Alloys Compds.* 2019. Vol. 804. P. 421–426.
12. Mechanical bonding of aluminum hybrid alloy systems through high-pressure torsion / M. Kawasaki [et al.] // *Adv. Eng. Mater.* 2019. Art. 1900483. 9 p.
13. Chen H. S. Stored energy in a coldrolled metallic glass // *Appl. Phys. Lett.* 1976. Vol. 29. P. 328–330.
14. Microstructure of aluminum-iron alloys subjected to severe plastic deformation / O. N. Senkov [et al.] // *Scr. Mater.* 1998. Vol. 38, No. 10. P. 843–848.
15. 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.
16. Kim H. S. Hardening behaviour of partially crystallised amorphous Al alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 304–306. P. 327–331.
17. Greer A. L. Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 304–306. P. 68–72.
18. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких материалов. Киев: Наукова думка, 1975. 270 с.
19. Добаткин В. И., Елагин В. И., Федоров В. М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
20. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining / I. V. Alexandrov [et al.] // *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 45–54.
21. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
22. Свойства элементов: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. Ч. 1. 600 с.
23. Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams / American Society for Metals, Metals Park, OH. 1986.

## References

1. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progr. Mater. Sci.*, 2000, Vol. 45, pp. 103–189.
24. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamental and applications. *Progr. Mater. Sci.*, 2008, Vol. 53, pp. 893–979.
25. Bazarnik P. et al. Structural impact on the Hall-Petch relationship in an Al-5Mg alloy processed by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2015, Vol. 626, pp. 9–15.
26. Zhilyaev A. P. et al. Mechanical behavior and microstructure properties of titanium powder consolidated by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2017, Vol. 688, pp. 498–504.
27. Yavari A. R. et al. Nanostructured bulk Al<sub>90</sub>Fe<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> prepared by cold consolidation of gas atomized powder using severe plastic deformation. *Scripta Mater.*, 2002, Vol. 46, P. 711–716.
28. Vierke J. et al. Deformation-induced crystallization in amorphous Al<sub>85</sub>Ni<sub>10</sub>La<sub>5</sub> alloy. *J. Alloys Compds.*, 2010, Vol. 493, pp. 683–691.
29. Sviridova E. A., Burhoveckij V. V., Cvetkov T. V., Parfenij V. I., Tkachenko V. M., Vasil'ev S. V., Tkach V. I. Структура и механические свойства композиционных аморфно-кристаллических материалов на основе алюминия, синтезированных кручением под высоким давлением. [Structure and mechanical properties of composite amorphous-crystalline materials based on aluminum synthesized by torsion under high pressure]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials Science], 2020, Vol. 11, No. 4, pp. 156–162. (In Russ.).
30. Castro M. M. et al. A magnesium-aluminium composite produced by high-pressure. *J. Alloys Compds.*, 2019, Vol. 804, pp. 421–426.
31. Kawasaki M. et al. Mechanical bonding of aluminum hybrid alloy systems through high-pressure torsion. *Adv. Eng. Mater.*, 2019, Art. 1900483, 9 p.
32. Chen H. S. Stored energy in a coldrolled metallic glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, Vol. 29, pp. 328–330.
33. Senkov O. N. et al. Microstructure of aluminum-iron alloys subjected to severe plastic deformation. *Scr. Mater.*, 1998, Vol. 38, No. 10, pp. 843–848.
34. Brodova I. G. et al. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al-Zr alloy by severe plastic deformation. *Scr. Mater.*, 2001, Vol. 44, pp. 1761–1764.
35. Kim H. S. Hardening behaviour of partially crystallised amorphous Al alloys. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2001, Vol. 304–306, pp. 327–331.

36. Greer A. L. Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2001, Vol. 304–306, pp. 68–72.
37. Trefilov V. I., Mil'man Yu. V., Firstov S. A. *Fizicheskie osnovy prochnosti tugoplavkih materialov* [Physical foundations of the strength of refractory materials]. Kiev, Naukova dumka, 1975, 270 p.
38. Dobatkin V. I., Elagin V. I., Fedorov V. M. *Bystrozakristallizovannyye alyuminievyye splavy* [Rapidly Crystallized aluminum alloys]. Moskva, VILS, 1995, 341 p.
39. Alexandrov I. V. et al. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining. *Nanostruct. Mater.*, 1998, Vol. 10, pp. 45–54.
40. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskij i elektronno-opticheskij analiz* [Radiographic and electron-optical analysis]. Moskva, MISIS, 2002, 360 p.
41. *Svoystva elementov* [Properties of elements]. Moskva, Metallurgiya, 1976, 600 p.
42. Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1986.

#### *Сведения об авторах*

**Екатерина Антоновна Свиридова** — кандидат физико-математических наук, kasv@i.ua;

**Тимур Валентинович Цветков** — ведущий инженер, tamerlan1925@mail.ru;

**Виктор Михайлович Ткаченко** — кандидат физико-математических наук, vfti@mail.ua;

**Александр Иванович Лимановский** — кандидат физико-математических наук, alexlim@i.ua;

**Саяпин Валерий Николаевич** — инженер, den\_syaopin@mail.ru;

**Васильев Сергей Владимирович** — кандидат физико-математических наук, vasils75@gmail.com;

**Ткач Виктор Иванович** — доктор физико-математических наук, vit@dfiti.donbass.com.

#### *Information about the authors*

**Kateryna A. Svyrydova** — PhD (Physics & Mathematics), , kasv@i.ua

**Timur V. Tsvetkov** — Leading Engineer, tamerlan1925@mail.ru

**Viktor M. Tkachenko** — PhD (Physics & Mathematics), vfti@mail.ua

**Aleksandr I. Limanovskii** — PhD (Phys. & Math.), alexlim@i.ua

**Valeriy N. Sayapin** — Engineer, den\_syaopin@mail.ru

**Sergey V. Vasiliev** — PhD (Physics & Mathematics), vasils75@gmail.com

**Victor I. Tkatch** — Dr. Sc. (Physics & Mathematics), vit@dfiti.donbass.com

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 691  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.046

## ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЖИДКОСТЕКЛЬНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

**Антонина Андреевна Сенета<sup>1</sup>, Надежда Кимовна Манакова<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия, [n.manakova@ksc.ru](mailto:n.manakova@ksc.ru)

### Аннотация

Рассматривается возможность создания новых неорганических теплоизоляционных материалов на основе жидкостеклового связующего и минеральных наполнителей. В рамках статьи изучено влияние различных добавок, таких как опилки, мел, уголь и графит, на физико-технические свойства неорганического теплоизоляционного материала. Авторами предложены составы и условия получения материалов, соответствующие нормативным требованиям, предъявляемым материалам и изделиям строительным теплоизоляционным.

### Ключевые слова:

минеральные наполнители, неорганические теплоизоляционные материалы, жидкое стекло, плотность, теплопроводность, порообразователи

Original article

## THERMAL INSULATION MATERIALS ON A LIQUID GLASS BINDER

**A. A. Seneta<sup>1</sup>, N. K. Manakova<sup>2✉</sup>**

<sup>1</sup> Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

<sup>2</sup> Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia, [n.manakova@ksc.ru](mailto:n.manakova@ksc.ru)

### Abstract

The article discusses the possibility of creating new inorganic heat-insulating materials based on liquid glass binder and mineral fillers. Within the framework of the article, the influence of various additives such as sawdust, chalk, coal and graphite on the physical and technical properties of an inorganic heat-insulating material is considered. The authors of the article proposed the compositions and conditions for obtaining materials that meet the regulatory requirements for materials and products for building thermal insulation.

### Keywords:

mineral fillers, inorganic thermal insulation materials, liquid glass, blowing agents, density, thermal conductivity

В современной строительной отрасли все большую значимость приобретают материалы, обладающие теплоизолирующими свойствами и способные эффективно выполнять свои функции по сбережению энергетических ресурсов. Достаточно обширную область занимают исследования по получению неорганических теплоизоляционных материалов на жидкостеклоном связующем [1–11], в частности, жидкое стекло используется для получения пенокерамики [12], керамзита [13]. Авторы работ [14–16] получили на основе жидкостеклоной смеси эффективные теплоизоляционные материалы. Тем не менее актуальной задачей становится разработка технологий получения композиционных теплоизоляционных материалов на основе минеральных вяжущих и легких наполнителей с низким коэффициентом теплопроводности и достаточной для транспортировки и монтажа прочностью [17, 18]. Щелочно-силикатные сырьевые смеси в сочетании с высокоэффективными наполнителями позволяют создавать пористые теплоизоляционные материалы, обладающие уникальными свойствами: жесткой ячеистой структурой, низким коэффициентом теплопроводности, негорючестью, высокой технологичностью, экологичностью и т. д. при сравнительно низкой себестоимости.

Как растворимое, так и жидкое стекло являются крупнотоннажными продуктами неорганического синтеза и производятся во всех промышленно развитых странах мира. Интерес к этим техническим продуктам, значительно возрос в последние годы. Он определяется широким спектром их ценных свойств, экологической чистотой производства и применения, негорючестью и нетоксичностью, а также во многих случаях дешевизной и доступностью исходного сырья. Практическое использование

жидких стекол связано с проявлением жидким стеклом вязущих свойств — способности к самопроизвольному отвердеванию с образованием искусственного силикатного камня. Уникальной способностью жидкого стекла являются его высокие адгезионные свойства к подложкам различной химической природы. В этих случаях жидкое стекло выступает в качестве химической связки для склеивания различных материалов, изготовления покрытий и производства композиционных материалов обширной области применения [19, 20].

### Объекты и методы исследования

В качестве неорганического связующего использовали жидкое стекло (ГОСТ 13078-81). Наполнителями жидкостекольной композиции служили вермикулит фракции –0,5 мм, вспученный при 500 °С, состава мас. %: SiO<sub>2</sub> — 38,62, TiO<sub>2</sub> — 0,8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 12,15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6,29, FeO — 0,62, CaO — 1,82, MgO — 27,76 и нефелиновый концентрат с удельной поверхностью 0,55 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 1310 кг/м<sup>3</sup>, с содержанием мас. %: SiO<sub>2</sub> — 37,92, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 29,7, Na<sub>2</sub>O — 14,83, K<sub>2</sub>O — 7,23.

Для отверждения жидкого стекла использовали кремнефтористый натрий (ТУ 2621-010-69886968-2013).

Для усиления процесса порообразования применялись: измельченные опилки, мел, древесный уголь и графитсодержащие отходы Кандалакшского алюминиевого завода.

Состав исходной шихты, мас. %: вермикулит — 20, жидкое стекло — 65, нефелиновый концентрат — 10, кремнефтористый натрий — 2,5, порообразующая добавка — 2,5.

Теплоизоляционные материалы получали порошковым методом путем приготовления жидкостекольной композиции с добавлением различных добавок из отходов производства. Компоненты шихты отмеряли и тщательно перемешивали, добавляли жидкое стекло. В результате перемешивания получалась вязкая суспензия, для ускорения процесса сгущения добавлялся отвердитель кремнефтористый натрий. Затем методом пластического формования готовили образцы, которые после укладывали в керамические цилиндрические разъемные формы. Формы ставили в горячую печь с заранее выбранной температурой, выдерживали 1 час. После вспучивания образцы подвергали резкому охлаждению на 100–130 °С в течение 5–7 мин для фиксации структуры, а затем осуществляли отжиг, необходимый для снятия остаточных напряжений [21]. Вслед за этим образцы подвергали медленному охлаждению до комнатной температуры в течение нескольких часов.

Технические свойства полученных материалов определяли с учетом требований ГОСТа, предъявляемых теплоизоляционным строительным материалам. Для определения коэффициента теплопроводности использовали электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4.

### Результаты и обсуждение

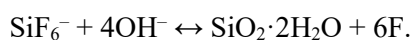
На рис. 1 представлена диаграмма системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>.

Соединения системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> по сравнению с большинством других силикатных соединений очень легкоплавкие. Диаграмма Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> является ярким примером того, насколько сильно может понижаться температура плавления смесей за счет образования эвтектик. Это позволяет получать в этой системе различные легкоплавкие стекла. Согласно диаграмме плавкости системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, при оптимальных условиях в шихте предложенного состава синтезируется дисиликат натрия Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>.

Отверждение жидкостекольной системы возможно несколькими способами:

- 1) удаление влаги при обычной температуре;
- 2) удаление влаги при температуре выше 100 °С;
- 3) удаление влаги при добавлении специального реагента.

Особое место среди отвердителей занимает гексафторсиликаты щелочных металлов. Ионы гексафторсиликатов взаимодействуют со щелочью, в результате чего образуется кремниевая кислота, которая в твердеющей системе заметно уплотняет ее, понижая пористость. Реакция между гексафторсиликат-ионом и гидроксил-ионами протекает по следующей схеме [19]:

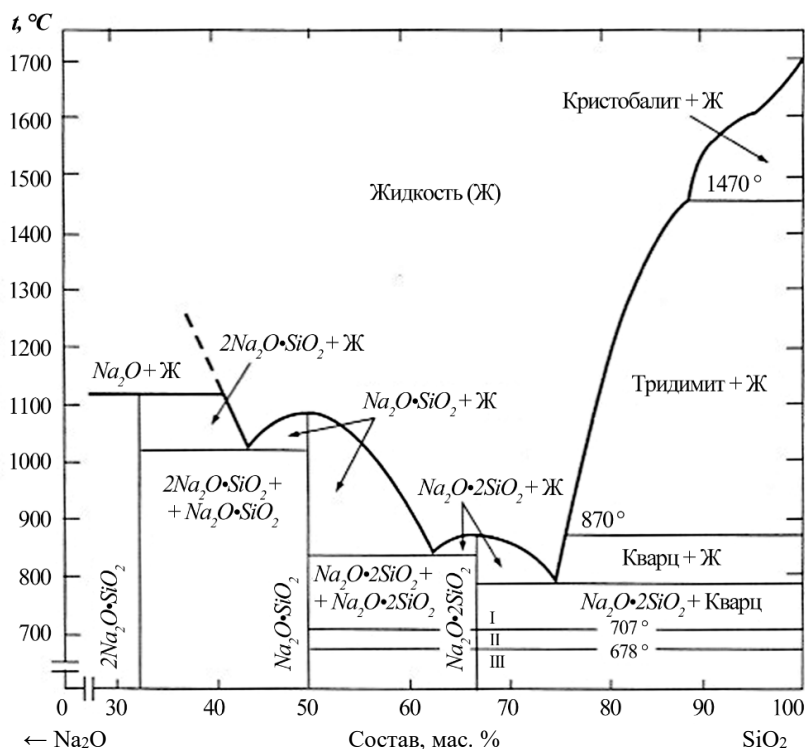


Вместе с тем отвердитель данного вида можно использовать в ограниченном количестве, к тому же рекомендованное количество добавки кремнефтористого натрия не более 5 %.

Затвердевание жидкого стекла при снижении количества влаги объясняется происходящей коагуляцией. Для формования пеносиликатного материала следует использовать пластичное состояние



(получаемое за счет коагуляции), в результате чего образуется структура, применяемая для получения пеностекла [23, 24]. Во время нагрева образцов при температуре выше 100 °С жидкое стекло переходит в пиропластическое состояние, с последующим формированием пористой структуры.

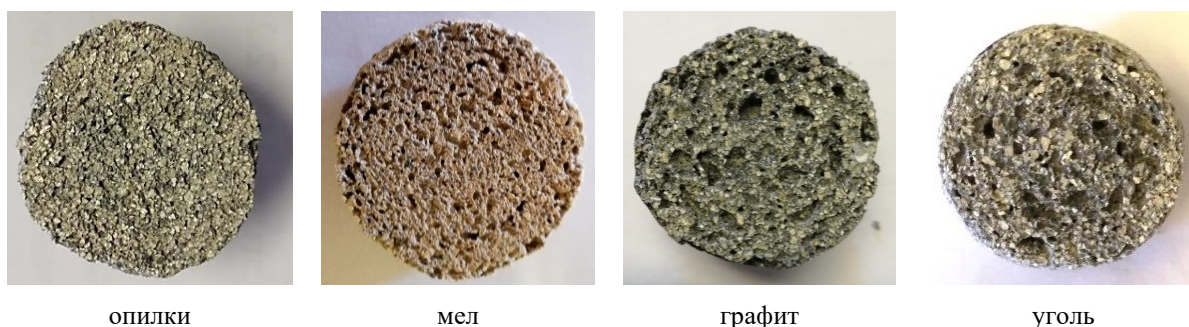


**Рис. 1.** Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [22]. *Примечание:* дисиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , метасиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ , пиросиликат натрия  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ , ортосиликат натрия  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$

В связи с невысоким коэффициентом вспенивания при получении теплоизоляционного материала использовали газообразователи — добавки, с помощью которых можно регулировать форму пор, а значит, и свойства получаемого материала. Традиционно используются нейтрализационные (карбонаты — известняк, мел), окислительно-восстановительные (кокс, антрацит, сажа, графит, карбид кремния, карбид кальция) и органические (глицерин, сложные эфиры органических кислот) газообразователи [25–27]. В данном исследовании были выбраны следующие порообразователи: древесные опилки, мел, древесный уголь и отходы, содержащие графит. Изменяемым параметром являлся только вид газообразователя, в составе смеси его массовая доля оставалась постоянной.

При выборе вида газообразователя необходимо учитывать скорость выделения газов и их активность при взаимодействии с жидким стеклом [28]. К примеру, графит имеет большую поверхность смачивания, высокую адгезию, обладает термостойкостью, которая расширяет его применение для получения материалов теплоизоляционного назначения [29].

Внешний вид и макроструктура полученных образцов приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Внешний вид полученных образцов

Образцы характеризуются шероховатой поверхностью, структурой с хаотично расположенными различного размера порами. Добавка мела способствует получению материала с наиболее равномерной мелкой пористостью. При использовании в качестве порообразующих добавок графита и угля у образцов наблюдается более крупная пористость, что свидетельствует об интенсивном процессе порообразования. Вместе с тем, все используемые добавки показали удовлетворительные результаты вспенивания. В таблице представлены основные технические свойства полученного материала.

#### Технические свойства теплоизоляционного материала на жидкостекольном связующем

Порообразователь	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>			Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К		
	650 °С	675 °С	700 °С	650 °С	675 °С	700 °С
Опилки	0,467	0,446	0,431	0,071	0,070	0,055
Мел	0,439	0,436	0,433	0,066	0,063	0,060
Уголь	0,416	0,431	0,511	0,062	0,065	0,067
Графит	0,454	0,497	0,513	0,063	0,067	0,068

Исследование теплопроводности образцов показало, что оптимальная температура вспенивания в случае добавления опилок или мела 700 °С, а при добавлении угля и графита — 650 °С. Добавление опилок позволяет получить материалы с коэффициентом теплопроводности 0,055 Вт/м·К, однако в данном случае у образцов сильно шероховатая и осыпающаяся поверхность. По совокупности свойств и качества полученных материалов наиболее эффективными порообразователями являются мел, уголь и графит. Вместе с тем применение мела способствует формированию более равномерной пористой структуры, наличие которой, в свою очередь, является основой стабильных физико-технических характеристик.

Удовлетворительные характеристики и простота технологического процесса получения теплоизоляционных материалов на жидкостекольном связующем дают основание отнести их к перспективным материалам для строительной отрасли [30].

#### Выводы

Проведены исследования по получению неорганических теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольного связующего и минеральных наполнителей.

Изучено влияние таких добавок, как опилки, мел, уголь, графит, на структуру и физико-технические свойства теплоизоляционных материалов.

На основе жидкого стекла, вермикулита и нефелинового концентрата получены неорганические материалы с физико-техническими свойствами, которые удовлетворяют требованиям ГОСТа для теплоизоляционных материалов (средняя плотность — 0,416–0,513 г/см<sup>3</sup>, теплопроводность — 0,055–0,071 Вт/м·К).

#### Список источников

1. Кислотостойкие керамические композиционные материалы на основе жидкого стекла и отходов производств / В. З. Абдрахимов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 7–8. С. 57–61.
2. Пат. РФ 2504526. Способ изготовления теплоизоляционных изделий / Лотов В. А. Заявл. 21.03.2011; Оpubл. 20.01.2014. Бюл. № 27.
3. Суворова О. В., Манаква Н. К. Влияние технологических режимов на свойства и структуру пеносиликатов // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2–2. С. 894–897. DOI:10.25702/ksc.2307-5252.2018.9.1.894-897.
4. Лохова Н. А., Боева Н. В., Сизова И. С. Влияние добавки золы-унос на физико-технические свойства керамических изделий на основе микрокремнезема и модифицированного жидкого стекла // Системы. Методы. Технологии. 2012. № 4 (16). С. 113–116.
5. Манаква Н. К. Оптимизация технологических режимов получения пеносиликатных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 5 (31). С. 565–567.
6. Углова Т. К., Новосельцева С. Н., Татаринцева О. С. Экологически чистые теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 44–46.
7. Верещагин В. И., Борило Л. П., Козик А. В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. № 9. С. 26–28.

8. Суворова О. В., Манакова Н. К., Мотина А. В. Пеносиликаты из аморфного кремнезема // *Минералогия техногенеза*. 2015. № 16. С. 189–193.
9. Манакова Н. К. Пеносиликатный материал на основе кремнеземсодержащего сырья с добавлением золошлаковой смеси // *Вестник гражданских инженеров*. 2019. № 6 (77). С. 210–214. DOI:10.23968/1999-5571-2019-16-6-210-214.
10. Манакова Н. К., Суворова О. В. Горнопромышленные отходы мурманской области для получения блочных пеносиликатов // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2017. № 14. С. 243–245.
11. Пат. РФ № 2 703032 МПК C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01) Способ получения пеносиликатного материала / Манакова Н. К., Суворова О. В. Опубл. 15.10.2019. Бюл. № 29.
12. Боева Е. Д. Исследование влияния жидкого стекла на физико-механические свойства пенокерамики // *Химия, физика и механика материалов*. 2019. № 3 (22). С. 23–28.
13. Получение керамзита на основе золошлаковых отходов и силикатного вяжущего / В. А. Полубояров [и др.] // *Известия вузов. Строительство*. 2016. № 9 (693). С. 41–49.
14. Ерофеев В. Т., Коротаев С. А. Каркасная технология обжигового материала с наполнителем на стеклообразном связующем // *Строительные материалы*. 2014. № 3 (711). С. 88–91.
15. Перлитовый теплоизоляционный материал на нанодисперсном полисиликатнатриевом вяжущем / А. Б. Тотурбиев [и др.] // *Промышленное и гражданское строительство*. 2016. № 3. С. 20–24.
16. Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З. Высокпористый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43, № 2. С. 222–230.
17. Лотов В. А., Кутугин В. А. Использование термической поризации смесей при получении плит из вспученного вермикулита // *Строительные материалы*. 2015. № 5. С. 89–91.
18. Зин Мин Хтет, Тихомирова И. Н. Технология получения композиционного теплоизоляционного материала с использованием натриевого жидкого стекла и минеральных наполнителей // *Техника и технология силикатов*. 2019. Т. 26, №1. С. 14–19.
19. Фиговский О. Л., Кудрявцев П. Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов // *Инженерный вестник Дона*. 2014. № 2 (29). С. 58–71.
20. Кудрявцев П. Г., Фиговский О. Л. Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // *Нанотехнологии в строительстве*. 2014. Т. 6, № 6. С. 27–45. DOI:dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
21. Моделирование структуры теплоизоляционного пеностекла / А. И. Шутов [и др.] // *Стекло и керамика*. 2007. № 11. С. 22–23.
22. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1991. 176 с.
23. Использование жидкого стекла и техногенного сырья в производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов / В. З. Абдрахимов [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2011. № 3. С. 29–35.
24. Особенности получения щелочно-силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович [и др.] // *Наука и техника*. 2012. № 6. С. 45–50.
25. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения / Р. Г. Мелконян [и др.] // *Вестник КНЦ РАН*. 2018. № 10 (1). С. 133–156. DOI:10.25702/KSC.2307-5228-2018-10-1-133-156.
26. Разработка составов и технологических параметров синтеза ячеистых теплоизоляционных строительных стекломатериалов с заданной плотностью / В. А. Смолий [и др.] // *Стекло и керамика*. 2016. № 6. С. 22–25.
27. Технологические особенности получения ячеистого стекла, применяемого в качестве теплоизоляционного слоя в силикатном многослойном композиционном теплоизоляционно-декоративном материале / А. С. Косарев [и др.] // *Техника и технология силикатов*. 2016. Т. 23, № 4. С. 2–7.
28. Оптимальный фракционный состав шихты для синтеза пеностекольных материалов на основе диатомита Чернойорского месторождения / Е. А. Яценко [и др.] // *Стекло и керамика*. 2018. № 10. С. 19–21.
29. Устинов А. С. Питухин Е. А. Моделирование образования устойчивой фазы композитного материала жидкое стекло — микрочастицы графита // *Вестник Международной академии холода*. 2018. № 3. С. 80–86. DOI:10.17586/1606-4313-2018-17-3-80-86.

30. Михайленко Н. Ю., Клименко Н. Н., Саркисов П. Д. Строительные материалы на жидкостекольном связующем. Ч. 2. Типы и виды строительных материалов на основе жидкого стекла и перспективы их развития. Обжиговые и безобжиговые строительные материалы // Техника и технология силикатов. 2012. № 3. С. 2–10.

## References

1. Abdrahimov V. Z., Zhuravel' L. V., Abdrahimova E. S., Roshchupkina I. Yu. Kislotosojkie keramicheskie kompozicionnye materialy na osnove zhidkogo stekla i othodov proizvodstv [Acid-resistant ceramic composite materials based on liquid glass and industrial waste]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2012, No. 7–8, pp. 57–61. (In Russ.).
2. Lotov V. A. *Patent RF 2504526. Sposob izgotovleniya teploizolyacionnyh izdelij* [Patent RF 2504526. Method of manufacturing thermal insulation products]. Zayavl. 21.03.2011; Opubl. 20.01.2014. Byul. No. 27.
3. Suvorova O. V., Manakova N. K. Vliyanie tekhnologicheskikh rezhimov na svoystva i strukturu penosilikatov [The influence of technological modes on the properties and structure of foam silicates]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2018, Vol. 9, No. 2–2, pp. 894–897. DOI:10.25702/ksc.2307-5252.2018.9.1.894-897. (In Russ.).
4. Lohova N. A., Boeva N. V., Sizova I. S. Vliyanie dobavki zoly-unos na fiziko-tekhnicheskie svoystva keramicheskikh izdelij na osnove mikro kremnezema i modifitsirovannogo zhidkogo stekla [The effect of the fly ash additive on the physical and technical properties of ceramic products based on microsilicon and modified liquid glass]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [The system. Methods. Technologies], 2012, No. 4 (16), pp. 113–116. (In Russ.).
5. Manakova N. K. Optimizatsiya tekhnologicheskikh rezhimov polucheniya penosilikatnykh materialov [Optimization of technological modes for obtaining foam silicate materials]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, No. 5 (31), pp. 565–567. (In Russ.).
6. Uglova T. K., Novosel'ceva S. N., Tatarinceva O. S. Ekologicheski chistye teploizolyacionnye materialy na osnove zhidkogo stekla [Environmentally friendly thermal insulation materials based on liquid glass]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2010, No. 11, pp. 44–46. (In Russ.).
7. Vereshchagin V. I., Borilo L. P., Kozik A. V. Poristye kompozicionnye materialy na osnove zhidkogo stekla i prirodnykh silikatov [Porous composite materials based on liquid glass and natural silicates]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2002, No. 9, pp. 26–28. (In Russ.).
8. Suvorova O. V., Manakova N. K., Motina A. V. Penosilikaty iz amorfnogo kremnezema [Foam silicates from amorphous silica]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of technogenesis], 2015, No. 16, pp. 189–193. (In Russ.).
9. Manakova N. K. Penosilikatnyj material na osnove kremnezemsoderzhashchego syr'ya s dobavleniem zoloshlakovoj smesi. [Foam silicate material based on silica-containing raw materials with the addition of ash and slag mixture]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov* [Bulletin of Civil Engineers], 2019, No. 6 (77), pp. 210–214. DOI: 10.23968/1999-5571-2019-16-6-210-214. (In Russ.).
10. Manakova N. K., Suvorova O. V. Gornopromyshlennye othody murmanskoy oblasti dlya polucheniya blochnykh penosilikatov. [Mining waste of the Murmansk region for the production of block foam silicates]. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoj sessii GI KNC RAN* [Proceedings of the Fersman scientific session of the GI KNC RAS], 2017, No. 14, pp. 243–245. (In Russ.).
11. Manakova N. K., Suvorova O. V. *Sposob polucheniya penosilikatnogo materiala. Patent RF № 2 703032 MPK C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01)* [A method for obtaining a foam silicate material. RF Patent No. 2 703032 IPC C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01)]. Opubl. 15.10.2019 Byul. No. 29.
12. Boeva E. D. Issledovanie vliyaniya zhidkogo stekla na fiziko-mekhanicheskie svoystva penokeramiki. [Investigation of the effect of liquid glass on the physical and mechanical properties of foam ceramics]. *Himiya, fizika i mekhanika materialov* [Chemistry, physics and mechanics of materials], 2019, No. 3 (22), pp. 23–28. (In Russ.).
13. Poluboyarov V. A., Korotaeva Z. A., Voloskova E. V., Gorbunov F. K., Zhdanok A. A., Bulgakov V. V., Gusev K. P. Poluchenie keramzita na osnove zoloshlakovykh othodov i silikatnogo vyazhushchego [Obtaining expanded clay on the basis of ash and slag waste and silicate binder]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Stroitel'stvo* [Izvestiya of higher educational institutions. Construction], 2016, No. 9 (693), pp. 41–49. (In Russ.).

14. Erofeev V. T., Korotaev S. A. Karkasnaya tekhnologiya obzhigovogo materiala s zapolnitelem na stekloobraznom svyazuyushchem [Frame technology of firing material with filler on a glassy binder]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2014, No. 3 (711), pp. 88–91. (In Russ.).
15. Toturbiev A. B., Cherkashin V. I., Toturbiev B. D., Toturbieva U. D. Perlitovyy teploizolyacionnyy material na nanodispersnom polisilikatnatrievom vyazhushchem [Perlite thermal insulation material on nanodisperse polysilicate sodium binder]. *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitel'stvo* [Industrial and civil construction], 2016, No. 3, pp. 20–24. (In Russ.).
16. Abdrahimova E. S., Abdrahimov V. Z. Vysokoporistyj teploizolyacionnyy material na osnove zhidkogo stekla. [Highly porous thermal insulation material based on liquid glass]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of glass], 2017. Vol. 43. No. 2, pp. 222–230. (In Russ.).
17. Lotov V. A., Kutugin V. A. Ispol'zovanie termicheskoj porizacii smesej pri poluchenii plit iz vspuchennogo vermikulita [The use of thermal porization of mixtures in the production of plates from expanded vermiculite]. *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2015, No. 5, pp. 89–91. (In Russ.).
18. Zin Min Htet, Tihomirova I. N. Tekhnologiya polucheniya kompozicionnogo teploizolyacionnogo materiala s ispol'zovaniem natrievogo zhidkogo stekla i mineral'nyh napolnitelej [Technology of obtaining composite thermal insulation material using sodium liquid glass and mineral fillers]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technique and technology of silicates], 2019, Vol. 26, No. 1, pp. 14–19. (In Russ.).
19. Figovskij O. L., Kudryavcev P. G. Zhidkoe steklo i vodnye rastvory silikatov, kak perspektivnaya osnova tekhnologicheskikh processov polucheniya novykh nanokompozicionnykh materialov [Liquid glass and aqueous solutions of silicates as a promising basis for technological processes for obtaining new nanocomposite materials]. *Inzhenernyj vestnik Dona* [Engineering Bulletin of the Don], 2014, No. 2 (29), pp. 58–71. (In Russ.).
20. Kudryavcev P. G., Figovskij O. L. Nanostrukturirovannyye materialy, poluchenie i primenenie v stroitel'stve [Nanostructured materials, production and application in construction]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* [Nanotechnology in construction], 2014, Vol. 6, No. 6, pp. 27–45. DOI:dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45. (In Russ.).
21. Shutov A. I., Yashurkaeva L. I., Alekseev S. V., Yashurkaev T. V. Modelirovanie struktury teploizolyacionnogo penostekla [Modeling of the structure of thermal insulation foam glass]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2007, No. 11, pp. 22–23. (In Russ.).
22. Korneev V. I., Danilov V. V. *Proizvodstvo i primenenie rastvorimogo stekla: zhidkoe steklo* [Production and application of soluble glass: Liquid glass]. Leningrad, Strojizdat, Leningradskoe otdelenie, 1991, 176 p. (In Russ.).
23. Abdrahimov V. Z., Semenychev V. K., Kovkov I. V., Denisov D. Yu., Kulikov V. A., Vdovina E. V. Ispol'zovanie zhidkogo stekla i tekhnogennogo syr'ya v proizvodstve ogneupornykh vodostojkikh teploizolyacionnykh materialov [The use of liquid glass and man-made raw materials in the production of refractory water-resistant thermal insulation materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 2011, No. 3, pp. 29–35. (In Russ.).
24. Leonovich S. N., Shchukin G. L., Belanovich A. L., Savenko V. P., Karpushenkov S. A. Osobennosti polucheniya shchelochno-silikatnykh teploizolyacionnykh materialov [Features of obtaining alkali-silicate thermal insulation materials]. *Nauka i tekhnika* [Science and technology], 2012, No. 6, pp. 45–50. (In Russ.).
25. Melkonyan R. G., Suvorova O. V., Makarov D. V., Manakova N. K. Proizvodstvo stekloobraznykh penomaterialov: problemy i resheniya. [Production of glassy foams: problems and solutions]. *Vestnik KNC RAN* [Bulletin of the KNC RAS], 2018, No. 10 (1), pp. 133–156. DOI:10.25702/KSC.2307-5228-2018-10-1-133-156. (In Russ.).
26. Smolij V. A., Yacenko E. A., Kosarev A. S., Gol'cman B. M. Razrabotka sostavov i tekhnologicheskikh parametrov sinteza yacheistykh teploizolyacionnykh stroitel'nykh steklomaterialov s zadannoj plotnost'yu [Development of compositions and technological parameters for the synthesis of cellular heat-insulating building glass materials with a given density]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2016, No. 6, pp. 22–25. (In Russ.).
27. Kosarev A. S., Smolij V. A., Yacenko E. A., Gol'cman B. M. Tekhnologicheskie osobennosti polucheniya yacheistogo stekla, primenyaemogo v kachestve teploizolyacionnogo sloya v silikatnom mnogoslojnom kompozicionnom teploizolyacionno-dekorativnom materiale [Technological features of obtaining cellular glass used as a thermal insulation layer in a silicate multilayer composite thermal insulation and decorative material]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technique and technology of silicates], 2016, Vol. 23, No. 4, pp. 2–7. (In Russ.).

28. Yacenko E. A., Smolij V. A., Gol'cman B. M., Ryabova A. V., Klimova L. V., Gol'cman N. S. Optimal'nyj frakcionnyj sostav shihty dlya sinteza penostekol'nyh materialov na osnove diatomita Chernoyarskogo mestorozhdeniya [Optimal fractional composition of the charge for the synthesis of foam glass materials based on the Chernoyarsk deposit diatomite] *Steklo i keramika* [Glass and ceramics], 2018, No. 10, pp. 19–21. (In Russ.).
29. Ustinov A. S. Pituhin E. A. Modelirovanie obrazovaniya ustojchivoj fazy kompozitnogo materiala zhidkoe steklo — mikrochasticy grafita [Modeling the formation of a stable phase of a composite material liquid glass — graphite microparticles]. *Vestnik Mezhdunarodnoj akademii holoda* [Bulletin of the International Academy of Cold], 2018, No. 3, pp. 80–86. DOI:10.17586/1606-4313-2018-17-3-80-86. (In Russ.).
30. Mihajlenko N. Yu., Klimentko N. N., Sarkisov P. D. Stroitel'nye materialy na zhidkostekol'nom svyazuyushchem. Chast' 2. Tipy i vidy stroitel'nyh materialov na osnove zhidkogo stekla i perspektivy ih razvitiya. [Building materials on a liquid glass binder. Part 2. Types and types of building materials based on liquid glass and prospects for their development]. *Obzhigovye i bezobzhigovye stroitel'nye materialy. Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Firing and non-firing building materials. Technique and technology of silicates], 2012, No. 3, pp. 2–10. (In Russ.).

#### ***Сведения об авторах***

**А. А. Сенета** — студент;

**Н. К. Манакова** — кандидат технических наук, научный сотрудник.

#### ***Information about the authors***

**A. A. Seneta** — Student;

**N. K. Manakova** — PhD (Engineering), Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 535:361:456.34:882  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.047

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА

**Максим Владимирович Смирнов<sup>1</sup>, Николай Васильевич Сидоров<sup>2</sup>,  
Михаил Николаевич Палатников<sup>3✉</sup>, Виталий Борисович Пикулев<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,  
Апатиты, Россия

<sup>1</sup>*m.smirnov@ksc.ru*

<sup>2</sup>*n.sidorov@ksc.ru*

<sup>3</sup>*m.palatnikov@ksc.ru*

<sup>4</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, *pikulev@petsu.ru*

### Аннотация

Исследована зависимость фотолюминесценции в ближней ИК-области кристаллов LiNbO<sub>3</sub> различного состава и генезиса от стехиометрии, концентрации Zn, метода легирования. Обнаружено, что повышение стехиометрии приводит к снижению фотолюминесценции. При концентрации ZnO, равной 6,5 мол. %, в кристалле LiNbO<sub>3</sub> наблюдается интенсивная эмиссия при 1,45 эВ с одновременным тушением свечения Nb<sub>Li</sub>. Метод гомогенного легирования кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Mg,Zn позволяет усилить люминесценцию в области 1,3–1,5 эВ относительно кристаллов, полученных методом прямого легирования расплава.

### Ключевые слова:

фотолюминесценция, ниобат лития, прямое и гомогенное легирование, поляроны малого радиуса

### Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90078.

Original article

## PHOTOLUMINESCENCE IN NEAR IR-REGION OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS OF DIFFERENT COMPOSITION AND GENESIS

**Maxim V. Smirnov<sup>1</sup>, Nikolay V. Sidorov<sup>2</sup>, Michail N. Palatnikov<sup>3✉</sup>, Vitaly B. Pikulev<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia

<sup>1</sup>*m.smirnov@ksc.ru*

<sup>2</sup>*n.sidorov@ksc.ru*

<sup>3</sup>*m.palatnikov@ksc.ru*

<sup>4</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, *pikulev@petsu.ru*

### Abstract

The dependence of photoluminescent of lithium niobate crystals of different composition and genesis in the near IR-region on stoichiometry, Zn concentration, doping method was observed. It was found that increasing in stoichiometry led to decreasing in the photoluminescence. At Zn = 6.5 mol. % in the LiNbO<sub>3</sub> crystal an intense emission was observed at 1.45 eV with simultaneous quenching of the Nb<sub>Li</sub> emission. Homogeneous doping method of LiNbO<sub>3</sub>:Mg,Zn crystal allowed to enhance the luminescence in the region of 1.3–1.5 eV relative to the crystals obtained by direct doping method of the melt.

### Keywords:

photoluminescence, lithium niobate, direct and homogeneous doping, small-radius polarons

### Funding

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project № 20-33-90078.

Диэлектрические материалы находят широкое применение в микроэлектронике, лазерной и нелинейной оптике, оптоэлектронике, волоконно-оптических линиях связи и т. д. К числу важнейших диэлектрических материалов относятся материалы на основе кристаллов ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) за счет аддитивности таких практически важных физических явлений, как фоторефракция, генерация второй гармоники лазерного излучения, сегнетоэлектричество. Последнее, например, определяет их применение в качестве оптических волноводов с регулярными поляризационными структурами различной формы и размеров [1, 2].

Идеальный кристалл  $\text{LiNbO}_3$  состоит из кислородно-октаэдрической подрешетки, часть пустот которых занимают основные катионы металлов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$ , при этом в нормальных условиях его структура описывается в нецентросимметричной пространственной группе симметрии  $R3c$  [3]. В силу нарушения стехиометрии кристалла  $\text{LiNbO}_3$  образуются как множественные точечные собственные и примесные дефекты (атомы ниобия в позиции лития ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ), вакансионные дефекты ( $V_{\text{Li}}$  и  $V_{\text{Nb}}$ ) и др.), так и более сложные связанные дефектные центры: биполяроны  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ , q-полярон  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{-Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ , а также дефекты, обусловленные наличием в кристалле ОН-групп [4–6]. Количество собственных и примесных дефектов и их пространственное распределение в решетке кристалла можно регулировать с помощью изменения стехиометрии, ввода легирующей добавки в расплав, изменения ее концентрации и метода легирования. При этом меняются состояние дефектности и физические свойства кристалла, но пространственная группа симметрии, характеризующая элементарную ячейку кристалла, не изменяется, хотя параметры элементарной ячейки колеблются в небольших пределах. Так, кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , близкие по составу к стехиометрическим ( $R = \text{Li}/\text{Nb} \approx 1$ ), обладают более низким значением коэрцитивного поля ( $\approx 3$  кВ/мм), более высокими электрооптическими коэффициентами по сравнению с конгруэнтными кристаллами ( $R = 0,946$ ) [5]. Таким образом, ансамбль дефектов в структуре кристалла, полученный в результате тех или иных технологических режимов выращивания, определяет изменение физических свойств. При этом существенным является то, что при изменении состояния дефектности кристалла в запрещенной зоне образуются новые локальные уровни энергии, которые ответственны за релаксацию электронных возбуждений и оптическое поглощение. Особенности формирования локальных уровней в запрещенной зоне определяются в том числе и технологическими факторами получения шихты и монокристалла.

В данной работе представлен качественный анализ влияния технологических особенностей выращивания кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса на их фотолюминесцентные свойства. Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Технология выращивания, методы легирования исследуемых кристаллов представлены в таблице. Во всех случаях использовалась гранулированная шихта ниобата лития, синтезированная по методике, разработанной в ИХТРЭМС КНЦ РАН [7]. Подробно методика выращивания монокристаллов и приготовление шихты описаны в работе [8, 9].

Технологические особенности исследуемых кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса

Кристалл	Условия выращивания монокристаллов
$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>	Расплав с 58,6 мол. % $\text{Li}_2\text{O}$
$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>	Конгруэнтный расплав ( $[\text{Li}_2\text{O}]/[\text{Nb}_2\text{O}_5] = 0,946$ )
$\text{LiNbO}_3\text{:K}_2\text{O}$	Расплав конгруэнтного состава под флюсом 6,0 мас. % $\text{K}_2\text{O}$ (методом HTSSG (high temperature top seeded solution growth technology))
$\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$	Метод прямого легирования конгруэнтного расплава с концентрацией $\text{ZnO} = 0,04$ и 6,5 мол. %
$\text{LiNbO}_3\text{:Mg,Zn}$	Метод прямого легирования конгруэнтного расплава ( $\text{Mg} = 1,09$ мол. % и $\text{Zn} = 3,84$ мол. % в кристалле)
	Метод гомогенного легирования конгруэнтного расплава ( $\text{Mg} = 1,00$ мол. % и $\text{Zn} = 3,87$ мол. % в кристалле)
Концентрация следовых примесей: Mn, V, Mg, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Co, Mo, Si, Fe, Ti, Al, Ca $\leq 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ вес. %	

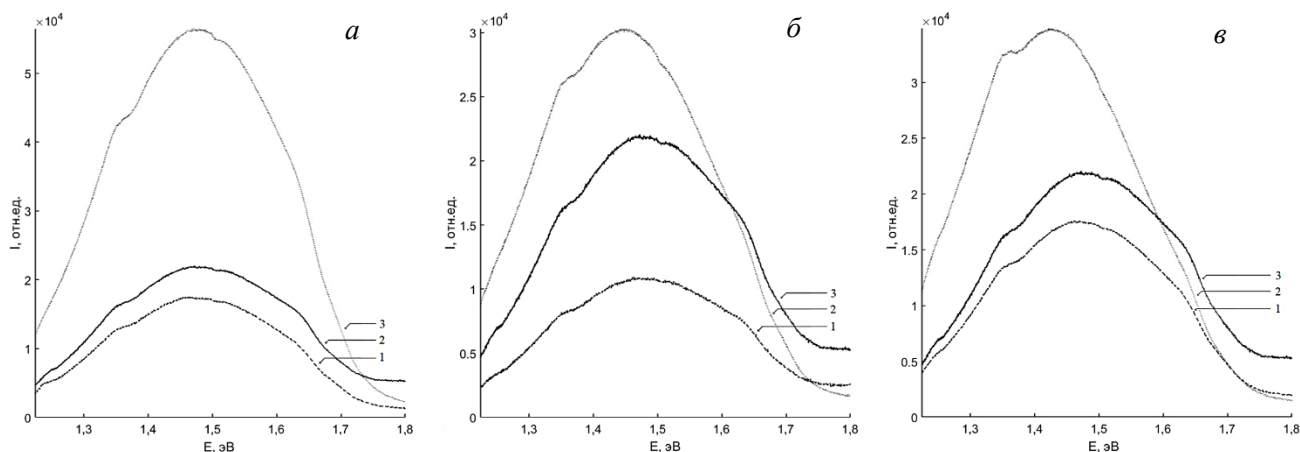
Методом высокотемпературного электродиффузионного отжига проводилась монодоменизация кристаллов. Контроль степени монодоменности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{33\text{ст}}$ ) кристаллической булы.

Образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры  $\sim 8, \cdot 7, \cdot 6$  мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X, Y, Z (Z — полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

Регистрация спектров фотолюминесценции в ближней ИК-области спектра ( $\lambda = 690\text{--}1015$  нм) производилась спектрографом SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He-Cd лазером ( $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм, 15 мВт). Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.



На рисунке представлены спектры фотолюминесценции в ближней ИК-области кристаллов ниобата лития: *a* — стехиометрического ( $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>) и конгруэнтного ( $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>) составов, а также спектр кристалла, выращенного по методике НТТSSG из конгруэнтного расплава с добавлением 6,0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$  ( $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$ ); *б* —  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,04 и 6,50 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) относительно  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>; *в* —  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$  (прямое и гомогенное легирование) относительно  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>. Все спектры состоят из широкого люминесцентного максимума при 1,4–1,5 эВ, сложная форма которого говорит о вкладе нескольких индивидуальных максимумов. В ближней ИК-области спектра природу люминесценции связывают с излучательной рекомбинацией на поляронных центрах свечения в кристаллической структуре кристаллов ниобата лития [10].



Спектры фотолюминесценции кристаллов ниобата лития:

*a* —  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> (1),  $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$  (6,0 мас. %  $\text{K}_2\text{O}$ ) (2),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> (3); *б* —  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,04 мол. %  $\text{ZnO}$ ) (1),  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (6,50 мол. %  $\text{ZnO}$ ) (2),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> (3); *в* —  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$  (прямое легирование) (1),  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$  (гомогенное легирование) (2),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> (3)

Из рисунка (*a*) видно, что в зависимости от состава кристалла изменяется интенсивность свечения спектра, но при этом его форма не зависит от стехиометрии кристалла. Так, в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>, в котором преимущественно преобладают дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  ( $\approx 6,0$  мол. % [3]), фотолюминесценция интенсивнее относительно кристалла  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>. Данные хорошо согласуются с данными работы [10], в которой свечение от  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> преобладает над люминесценцией  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>. В кристалле, выращенном по методике НТТSSG, наблюдается усиление интенсивности свечения в 2,7 раза относительно  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>. В работе [11] максимум при 1,55 эВ соответствует поляронной люминесценции, связанной с  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Интенсивность данной полосы излучения чувствительна к физическо-химическому воздействию и растет после восстановительного отжига в инертной атмосфере  $\text{H}_2$  или при освещении восстановленных кристаллов приводит к разрушению биполярной пары  $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  на мелкие поляронные состояния типа  $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$  [5, 11]. В  $\text{LiNbO}_3:\text{K}_2\text{O}$  наблюдается максимальная концентрация гидроксильных групп  $\text{OH}$  и соответственно связанных с ними комплексных дефектов [12]. Такая особенность может приводить к увеличению излучательной рекомбинации поляронной люминесценции данного кристалла.

Изменение поляронной люминесценции в зависимости от концентрации  $\text{Zn}$  относительно  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> показано на рисунке (*б*). При концентрации  $\text{Zn} = 0,04$  мол. % (до первого пороговой значения  $\text{ZnO} < 3,00$  мол. %) происходит падение интенсивности свечения всего спектра кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0,04 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле). При высокой концентрации цинка ( $\text{Zn} = 6,5$  мол. %) поляронная люминесценция кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (6,5 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле) увеличивается и претерпевает ряд изменений: происходит тушение полос излучения в области 1,5–1,7 эВ и смещение люминесцентного гало на 0,02 эВ в сторону низкоэнергетической области спектра. Такая разница может быть обусловлена влиянием катиона цинка при внедрении в кристаллическую структуру кристалла. Так, до первого порогового значения  $\text{ZnO} < 3,0$  мол. % происходит плавное вытеснение  $\text{Nb}$  из литиевых позиций, тем самым уменьшается концентрация собственных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$ ). Следовательно, поляронный вклад в люминесценцию в ближней ИК-области спектра уменьшается, что мы наблюдаем на рисунке (*б*). При  $3 < \text{Zn} < 5$  мол. % наблюдается полное вытеснение дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  [3], тем самым должно происходить полное отсутствие поляронной люминесценции, связанной с дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , которая, возможно,

вносит вклад в область 1,5–1,8 эВ, где происходит наибольшее уменьшение интенсивности свечения в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (6,5 мол. %  $\text{ZnO}$  в кристалле).

Сравнение влияния методов легирования в кристаллах двойного легирования (относительно  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ ) на люминесцентные свойства кристалла представлено на рисунке (е). Так, кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$ , полученный методом прямого легирования конгруэнтного расплава, показывает более низкую излучательную рекомбинацию, чем конгруэнтный кристалл  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . С другой стороны, метод гомогенного легирования позволяет получить усиление люминесцентного гало в низкоэнергетической области спектра и уменьшить излучательную рекомбинацию поляронов в области 1,45–1,80 эВ. Кроме того, максимум при 1,3 эВ в гомогенно легированном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$  более выражен, чем в остальных кристаллах, а также люминесцентное гало смещается на 0,05 эВ в низкоэнергетическую область спектра.

Таким образом, путем качественного анализа влияния технологических особенностей выращивания кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава и генезиса можно заключить, что стехиометрия, концентрация  $\text{Zn}$  и метод легирования в той или иной степени влияют на фотолюминесценцию в ближней ИК-области. Увеличение стехиометрии кристалла приводит к уменьшению поляронной люминесценции в ближней ИК-области спектра. При этом в выращенном с помощью метода НТТSSG кристалле большое количество гидроксильных групп  $\text{OH}$  и, возможно, межузельных атомов водорода позволяют усилить люминесценцию. При концентрации  $\text{Zn} < 0,04$  мол. % происходит подавление излучательной рекомбинации за счет уменьшения общего люминесцентного сигнала, а при концентрации  $\text{Zn} = 6,5$  мол. % происходит увеличение интенсивности свечения в низкоэнергетической области спектра с одновременным тушением излучательной рекомбинации 1,5–1,8 эВ с участием поляронов малого радиуса  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  за счет их вытеснения атомами цинка с позиций лития. Кристаллы двойного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg,Zn}$ , полученные методом гомогенного легирования, показывают интенсивную излучательную рекомбинацию относительно кристаллов, полученных методом прямого легирования расплава.

#### Список источников

1. Периодические доменные структуры, сформированные электронным лучом в пластинах  $\text{LiNbO}_3$  и планарных волноводах  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  Y-ориентации / Л. С. Коханчик [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 8. С. 1602–1609.
2. Поверхностные самоподобные нанодоменные структуры, индуцированные лазерным облучением в ниобате лития / В. Я. Шур [и др.] // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 4. С. 689–695.
3. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta. Cryst. 1986. В42. Р. 61–68.
4. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
5. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
6. Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А. Электронная структура глубоких центров в  $\text{LiNbO}_3$  // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 6. С. 1109–1116.
7. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития / М. Н. Палатников [и др.] // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 93–97.
8. 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.
9. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / Н. В. Сидоров [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
10. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy // Appl. Phys. B. 78. 2004. P. 355–361
11. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals / S. M. Kostritskii [et al.] // Ferroelectrics. 2007. No. 352. P. 61–71.
12. Физико-химические основы технологий оптически высокосовершенных номинально чистых и легированных нелинейно-оптических монокристаллов ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ... канд. тех. наук / Бобрева Л. А. Апатиты, 2020. 189 с.

#### References

1. Kohanchik L. S., Borodin M. V., Shandarov S. M., Burimov N. I., Shcherbina V. V., Volk T. R. Periodicheskie domennye struktury, sformirovannye elektronnyim luchom v plastinakh  $\text{LiNbO}_3$  i planarnykh

- volnovodah Ti:LiNbO<sub>3</sub> Y-orientacii [Periodic domain structures formed by an electron beam in LiNbO<sub>3</sub> plates and Ti:LiNbO<sub>3</sub> Y-orientation planar waveguides]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2010, Vol. 52, No. 8, pp. 1602–1609. (In Russ.).
2. Shur V. Ya., Kuznecov D. K., Lobov A. I., Pelegov D. V., Pelegova E. V., Osipov V. V., Ivanov M. G., Orlov A. N. Poverhnostnye samopodobnye nanodomennye struktury, inducirovannye lazernym oblucheniem v niobate litiya [Surface self-similar nanodomain structures induced by laser irradiation in lithium niobate]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2008. Vol. 50, No. 4, pp. 689–695. (In Russ.).
  3. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta. Cryst.*, 1986, B42, pp. 61–68.
  4. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskij i nelinejno-opticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical lithium niobate crystal]. Moskva, Nauka, 1987, 262 p.
  5. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefracton, vibrational spectrum, polaritons]. Moskva, Nauka, 2003, 255 p.
  6. Ahmadullin I. Sh., Golenishchev-Kutuzov V. A., Migachev S. A. Elektronnaya struktura glubokih centrov v LiNbO<sub>3</sub> [Electronic structure of deep centers in LiNbO<sub>3</sub>]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 1998. Vol. 40, No. 6, pp. 1109–1116. (In Russ.).
  7. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Shcherbina O. B., Kalinnikov V. T. Granulirovannaya shihta dlya vyrashchivaniya monokristallov niobata litiya [Granular charge for growing single crystals of lithium niobate]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2011, No. 2, pp. 93–97. (In Russ.).
  8. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Bobreva L. A., Klimin S. A. Kompleksnye defekty v stekhiometricheskikh kristallah niobata litiya, poluchennyh po raznym tekhnologiyam [Complex defects in stoichiometric lithium niobate crystals obtained by various technologies]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2019, Vol. 55, No. 4, pp. 395–399. (In Russ.).
  9. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of highly doped lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p.
  10. Zhang Y., Guilbert L., Bourson P. Characterization of Ti:LiNbO<sub>3</sub> waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy. *Appl. Phys.*, 2004, B78, pp. 355–361.
  11. Kostritskii S. M., Sevostyanov O. G., Bourson P., Aillerie M., Fontana M. D., Kip D. Comparative study of composition dependences of photorefractive and related effects in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> crystals. *Ferroelectrics*, 2007, No. 352, pp. 61–71.
  12. Bobreva L. A. *Fiziko-himicheskie osnovy tekhnologij opticheski vysokosovershennykh nominal'no chistyykh i legirovannykh nelinejno-opticheskikh monokristallov niobata litiya s nizkim efektom fotorefrakcii. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Physico-chemical fundamentals of technologies of optically highly refined nominally pure and doped nonlinear optical single crystals of lithium niobate with low photorefracton effect. PhD (Engineering) diss.]. Apatity, 2020, 189 p.

#### **Сведения об авторах**

**М. В. Смирнов** — аспирант;

**Н. В. Сидоров** — доктор физико-математических наук;

**М. Н. Палатников** — доктор технических наук;

**В. Б. ПикULEV** — кандидат физико-математических наук.

#### **Information about the authors**

**M. V. Smirnov** — Graduate Student;

**N. V. Sidorov** — Dr. Sc. (Physics & Mathematics);

**M. N. Palatnikov** — Dr. Sc. (Engineering);

**V. B. Pikulev** — PhD (Physics & Mathematics).

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 666.3  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.048

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ ИЗ ZrO<sub>2</sub> ПОСРЕДСТВОМ DLP 3D-ПЕЧАТИ

**С. В. Смирнов<sup>1</sup>, К. В. Малютин<sup>2</sup>, П. В. Проценко<sup>3</sup>, Т. О. Оболкина<sup>1</sup>, О. С. Антонова<sup>1</sup>, М. А. Гольдберг<sup>1</sup>, Г. П. Кочанов<sup>1</sup>, Д. Р. Хайрутдинова<sup>1</sup>, С. М. Баринов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Филиал акционерной корпорации «Эл Джи Электроникс Инк.», Технологический центр, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Сергей Валерьевич Смирнов, [serega\\_smirnov92@mail.ru](mailto:serega_smirnov92@mail.ru)

### Аннотация

В статье представлены результаты 3D-печати керамическими суспензиями DLP методом с использованием неорганических красителей.

### Ключевые слова:

диоксид циркония, 3D-печать, DLP, керамические материалы

## CERAMIC TECHNOLOGY OF COMPLEX SHAPE FROM ZrO<sub>2</sub> BY DLP 3D PRINTING

**S. V. Smirnov<sup>1</sup>, K. V. Malyutin<sup>2</sup>, P. V. Protsenko<sup>3</sup>, T. O. Obolkina<sup>1</sup>, O. S. Antonova<sup>1</sup>, M. A. Goldberg<sup>1</sup>, G. P. Kochanov<sup>1</sup>, D. R. Khairutdinova<sup>1</sup>, S. M. Barinov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy and Materials Science A.A. Baikov RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Branch of Joint Stock Corporation "LG Electronics Inc.", Technological Center, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Institution of Higher Education M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Corresponding author: Sergey V. Smirnov, [serega\\_smirnov92@mail.ru](mailto:serega_smirnov92@mail.ru)

### Abstract

The article presents the results of 3D printing with ceramic suspensions by DLP method using inorganic dyes.

### Keywords:

zirconia, 3D printing, DLP, ceramic materials

Современные методы 3D-печати позволяют получать изделия сложной заданной формы с контролируемой внутренней геометрией на основе компьютерной модели. Одним из таких методов является микростереолитография (SLA, DLP), при которой печать производится посредством послойной фотополимеризации органических смесей (олигомера, мономера, фотоинициаторов, пластификаторов и т. д.) под воздействием лазера или световых экранов с излучением определенной длины волны. Данный метод позволяет получать 3D-объекты практически любой формы с наиболее высоким разрешением печати от 10 мкм [1]. Перспективно использовать данный метод для формования керамических порошков.

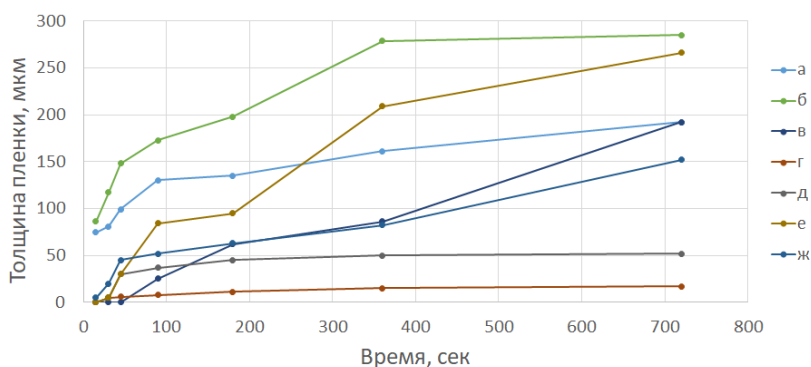
Технологический процесс выглядит следующим образом:

1. Получение суспензии полимер-керамика.
2. Печать заданной модели.
3. Выжиг органического составляющего (дебайдинг) [2].
4. Спекание сырца заданной формы до плотного состояния.

Суспензия полимер-керамика была получена из синтезированной методом соосаждения из растворов керамики 3YSZ и смеси олигоэфракрилатов с различными фотоинициаторами в соотношении 1:1 по массе (оригинальный полимер «152005» и коммерческие полимеры “FunToDo” и “AnyCubic”).

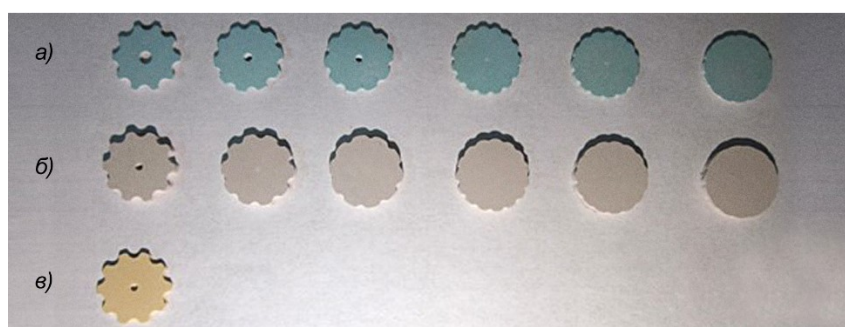
Для достижения максимального разрешения печати необходимо найти оптимальное время засвета, чтобы избежать паразитной засветки. Для исследования этого процесса была произведена серия засветов при разном времени выдержки фотополимерных смесей с разными красителями и полимерами, затем измерена толщина образовавшейся пленки. Выявлено, что введение керамических

порошков резко снижает пропускную способность суспензии из-за множества беспорядочных соотражений между частицами. Таким образом, толщина пленки не так зависит от времени засвета (рис. 1).



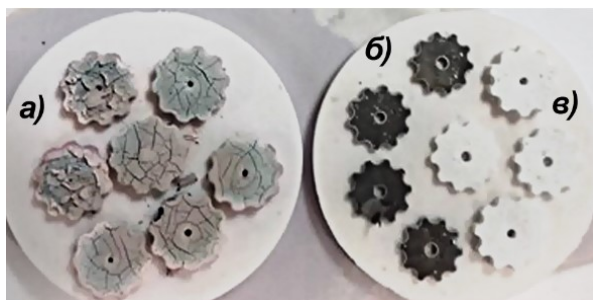
**Рис. 1.** Зависимость толщины пленки от времени засвета полимеров с 50 мас. %  $ZrO_2$  и неорганическими красителями (оксиды металлов): а — “FunToDo”; б — “AnyCubic”; в — «152005»; г — “AnyCubic” с 3 мол. % Fe, д — “AnyCubic” с 1 мол. % Fe; е — «152005» с 3 мол. % Co; ж — “AnyCubic” с 1 мол. % Mn

В случае если полимеризация быстрее в начале монослоя, чем в конце у столика, то происходит адгезия к поверхности фторопластовой пленки и печать не удается. Решением является увеличение времени засвета, чтобы уменьшить градиент полимеризации в монослое, в этом случае адгезия будет сильнее к столику и печать удастся либо необходимо уменьшать толщину монослоя, что ограничивается техническими характеристиками принтера. С другой стороны, в случае длительного засвета сильно страдает разрешение (рис. 2, а). Разработанный фотополимерный состав «152005» благодаря длительной выдержке позволяет уменьшить градиент полимеризации в монослое из-за своей меньшей реакционной способности. Таким образом, удается одновременно сохранить высокое разрешение при заполнении до 50 мас. % и избежать адгезии к фторопластовой пленке (рис. 2, б). Опытным путем было выявлено, что для полученного состава с толщиной монослоя в 35 мкм необходимым и в то же время минимальным временем засвета является 180 с/слой. При уменьшении времени засвета печать не удастся, в то же время даже на границе в 180 с/слой стабильной печати не наблюдается, малейшее изменение условий (влажности, температуры и т. д.) приводит к браку. Небольшое увеличение времени засвета до 200 с/слой (рис. 2, в) приводит к паразитной засветке. Решением является введение красителей, слегка снижающих порог фоточувствительности.



**Рис. 2.** Влияние на разрешение печати неорганических добавок при засвете монослоя в 180 с: а — 3 мол. % Co с фотополимером «152005»; б — 1 мол. % Mn с фотополимером “AnyCubic”; в — 1 мол. % Fe с фотополимером “AnyCubic”

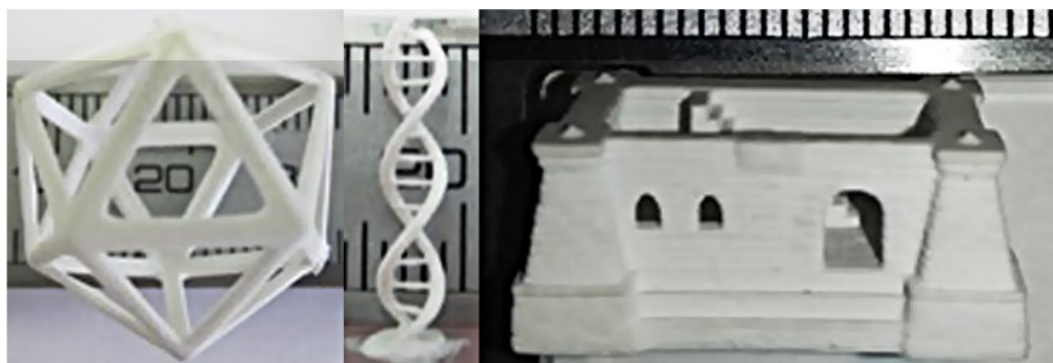
В качестве неорганических добавок красителей для увеличения разрешения печати были выбраны оксиды  $Fe_2O_3$  (желтый),  $CoO$  (синий),  $MnO_2$  (коричневый с фиолетовым оттенком). Добавка  $Fe_2O_3$  показала наиболее сильное светопоглощение: как видно из рис. 1, б, фотополимерная смола, содержащая 3 мол. % Fe в виде оксида, практически не увеличивала слой в процессе фотополимеризации, что говорит о перспективах использования при высокоточной печати. Печать с трудом удавалась при уменьшении железа до 1 мол. % (рис. 2, в). Ожидается высокое разрешение при печати таким составом с использованием высокоточного оборудования, так как откалибровать столик принтера



**Рис. 3.** Влияние полимера на процесс дебайдинга (до 950 °С): *a* — образцы  $ZrO_2$  1 мол. %  $MnO_2$  после пиролиза «Anycubic»; *б* — образцы  $ZrO_2$  3 мол. %  $Co$ ; *в* — чистый  $ZrO_2$  после пиролиза «152005»

красителей показывает низкое разрешение (рис. 2, *a*), при уменьшении времени засвета печать не удается. Таким образом, добавки оксидов железа и марганца могут позволить получать образцы высокого разрешения на реактивных полимерах (рис. 2, *б, в*), а использование высокоточного оборудования позволит значительно увеличить разрешение благодаря возможности использования большего количества добавок. Одним из весьма перспективных красителей является оксид кобальта (II). В отличие от  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$ , он не обладает светопоглощением из-за синего света, схожего с длиной волны излучения 405 нм. Однако в результате использования добавки оксида кобальта активность полимера к полимеризации возрастала, что, по-видимому, говорит о фотоиницирующих свойствах данного оксида (рис. 1, *б* и 2, *е*). Благодаря введению данной добавки удастся получать материалы с более высокой точностью, чем материалы без добавки с использованием низкорективного полимера «152005».

В результате было выявлено влияние органических и неорганических красителей на разрешение печати с использованием полимеров «152005» и «AnyCubic» с массовым содержанием  $ZrO_2$  50 % (1:1). При заполнении меньшим количеством керамического порошка теряется способность сохранять форму на следующих этапах, при увеличении количества порошка увеличивается вязкость и снижается разрешение печати, таким образом, было экспериментально выявлено оптимальное количество заполнения порошка в фотополимере. Напечатанные образцы имели прочность на трехточечный изгиб  $80 \pm 5$  МПа, удалось получить образцы с тонкими участками конструкции до 100 мкм и более крупные объекты с мелкими элементами (рис. 4).

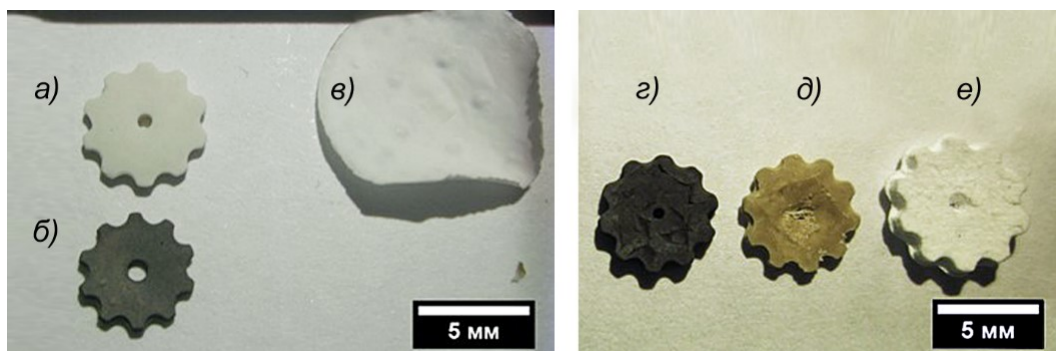


**Рис. 4.** Напечатанные образцы сложной геометрии из суспензии  $ZrO_2$  — «152005» без красителей с массовым наполнением 50 % с временем засвета 180 с/слой

Установлено, что полимер «152005», по сравнению с коммерческим «AnyCubic», в процессе пиролиза не приводит к деформации образа (рис. 3).

В результате спекания сырца получилась плотная керамика  $ZrO_2$  с открытой пористостью менее 1 %. Усадка для  $ZrO_2$  материалов составляла 50 % для материалов, содержащих  $ZrO_2$ , а для ТКФ — около 40 % от первоначального образца (рис. 5) Дополнительно удалось получить спеченный образец без трещин с толщиной менее 100 мкм (рис. 5, *в*).





**Рис. 5.** Плотнospеченная керамика (1550 °C):

*a* — ZrO<sub>2</sub> без красителей; *б* — ZrO<sub>2</sub> с 3 мол. % Co; *в* — ZrO<sub>2</sub> монослой без красителей; *з* — ZrO<sub>2</sub> 1 мол. % Mn; *д* — ZrO<sub>2</sub> 1 мол. % Fe; *е* — ТКФ

#### Список источников

1. Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures / J. Schmidt [et al.] // J. European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, No. 13. P. 4580–4584.
2. Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis / R. He [et al.] // Ceramics International. 2019. Vol. 45, No. 11. P. 14006–14014.

#### References

1. Schmidt J., Elsayed H., Bernardo E., Colombo P. Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures. Journal of the European Ceramic Society, 2018, Vol. 45, No. 11, pp. 4580–4584.
2. He R., Ding G., Zhang K., Li Y., Fang D. Fabrication of SiC ceramic architectures using stereolithography combined with precursor infiltration and pyrolysis. Ceramics International, 2019, Vol. 45, No. 11, pp. 14006–14014.

#### Сведения об авторах

**Сергей Валерьевич Смирнов** — кандидат технических наук, serega\_smirnov92@mail.ru

**Константин Викторович Малютин** — инженер, akitolov@bk.ru

**Павел Валерьевич Проценко** — кандидат химических наук, protsenko@colloid.chem.msu.ru

**Татьяна Олеговна Оболкина** — аспирант, tobolkina@imet.ac.ru

**Маргарита Александровна Гольдберг** — кандидат технических наук, naiv.syper@gmail.com

**Ольга Алексеевна Антонова** — младший научный сотрудник, osantonova@yandex.ru

**Герман Петрович Кочанов** — инженер, guerman-v@yandex.ru

**Динара Рустамова Хайрутдинова** — кандидат технических наук, dvdr@list.ru

**Сергей Миронович Баринов** — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, barinov\_s@mail.ru

#### Information about the authors

**Sergey V. Smirnov** — PhD (Engineering), serega\_smirnov92@mail.ru

**Konstantin V. Malyutin** — Engineer, akitolov@bk.ru

**Pavel V. Protsenko** — PhD (Chemistry), protsenko@colloid.chem.msu.ru

**Tatiana O. Obolkina** — Postgraduate Student, tobolkina@imet.ac.ru

**Margarita A. Goldberg** — PhD (Engineering), naiv.syper@gmail.com

**Olga A. Antonova** — Junior Researcher, osantonova@yandex.ru

**German P. Kochanov** — Engineer, guerman-v@yandex.ru

**Dinara R. Khairutdinova** — PhD (Engineering), dvdr@list.ru

**Sergey M. Barinov** — Corresponding Member RAS, Dr. Sc. (Engineering), barinov\_s@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.723:66.061.352  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.049

## ВЛИЯНИЕ ОДНОЗАРЯДНЫХ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

**Артем Юрьевич Соколов<sup>1✉</sup>, Александр Георгиевич Касиков<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН  
Апатиты, Россия

<sup>1</sup>*aiu.sokolov@ksc.ru*

<sup>2</sup>*a.kasikov@ksc.ru*

### Аннотация

Работа посвящена экстракционному извлечению железа (III) из хлоридных растворов однозарядных высаливателей 2-октанолом, 1-октанолом и их смесью в соотношении 1:1. Проведено сравнение влияния высаливающей способности однозарядных катионов на экстракцию железа (III). Установлено, что при концентрации катиона менее 6 моль·дм<sup>-3</sup> высаливающая способность увеличивается в ряду NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < H<sup>+</sup>.

### Ключевые слова:

жидкостная экстракция, железо (III), хлоридный раствор, высаливание

Original article

## INFLUENCE OF SINGLE CHARGE SALTING-OUT AGENTS ON SOLVENT EXTRACTION OF IRON (III) FROM CHLORIDE SOLUTIONS WITH OXYGEN-CONTAINING EXTRACTANTS

**Artem Yu. Sokolov<sup>1✉</sup>, Alexander G. Kasikov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia

<sup>1</sup>*aiu.sokolov@ksc.ru*

<sup>2</sup>*a.kasikov@ksc.ru*

### Abstract

The work is devoted to the solvent extraction of iron(III) from chloride solutions of single-charge salting-out agents with 2-octanone, 1-octanol, and their mixture at a 1:1 ratio. A comparison of the effect of the salting-out ability of single-charge cations on the extraction of iron (III) was made. It was found that at the cation concentration is less than 6 mol·dm<sup>-3</sup>, the salting-out ability increases in the row NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup> < H<sup>+</sup>.

### Keywords:

solvent extraction, iron (III), chloride solution, salting-out

При гидрометаллургической переработке полиметаллического сырья железо зачастую является примесным компонентом, мешающим получению товарной продукции, в связи с чем необходимо его удаление из производственных растворов. Так, например, в сталелитейной промышленности железо осаждают из травильных растворов в виде ярозита, гематита или гетита [1], а на предприятиях никелевого производства — в виде гидратного железистого кека [2]. Однако железо также выступает примесным элементом не только в сильноокислых растворах, но и в растворах с высоким хлоридным фоном, в том числе в растворах щелочных металлов. Так, например, его удаляют гидролитическим осаждением в виде Fe(OH)<sub>3</sub> при очистке раствора хлорида натрия [3]. В то же время железо (III) специально добавляют в хлоридные литийсодержащие растворы с целью экстракционного извлечения лития в виде комплексного соединения LiFeCl<sub>4</sub> смесями на основе три-*n*-бутилфосфата [4, 5]. Таким образом, в хлоридных растворах щелочных металлов железо присутствует либо в качестве примеси, либо в качестве модернизирующей добавки для выделения металла из раствора.

Ранее нами было показано, что железо (III) эффективно извлекается из концентрированных солянокислых и хлоридных никелевых растворов алифатическими кетонами и их смесями со спиртами [6, 7]. Однако, как указано выше, железо также встречается и в хлоридных растворах с минимальным содержанием соляной кислоты, и в растворах с низким хлоридным фоном.



Цель настоящей работы — изучение экстракционного извлечения железа (III) из хлоридных растворов, содержащих однозарядные катионы, 2-октанолом, 1-октанолом, включая их смесь в соотношении 1:1, а также установление их высаливающей способности по отношению к экстракции железа (III).

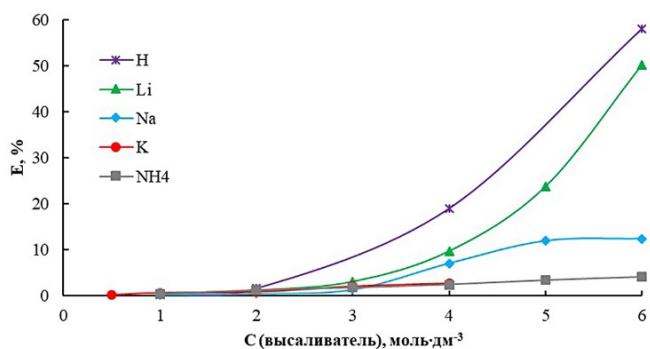
### Методика эксперимента, оборудование и реактивы

Жидкостная экстракция проводилась интенсивным перемешиванием смеси водной и органической фазы в делительной воронке при соотношении О:В = 1:1 в течение 5 мин при комнатной температуре. После расслаивания фаз водная фаза отделялась от органической. Реэкстракцию проводили при комнатной температуре в течение 5 мин дистиллированной водой.

Для приготовления хлоридных модельных растворов щелочных металлов и хлорида аммония с добавлением хлорида железа (III) навески LiCl, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl и FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O растворяли в дистиллированной воде. Соли соответствовали марки «хч». В качестве экстрагентов использовали 2-октанол и 1-октанол марки «ч».

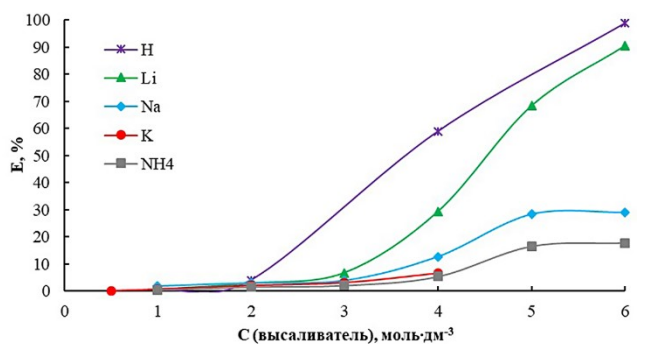
Концентрацию железа, натрия и калия в водной фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометрах «Квант-2А», концентрацию металлов в органической фазе — по разнице его содержания в исходном растворе и рафинате.

### Результаты и их обсуждение



**Рис. 1.** Влияние концентрации высаливателя на экстракцию железа (III) 1-октанолом. О:В = 1:1, C(Fe<sup>3+</sup>)<sub>водн</sub> = 10 г·дм<sup>-3</sup>

При концентрации лития и водорода 6 моль·дм<sup>-3</sup> Fe<sup>3+</sup> извлекается в органическую фазу на 50 и 60 % соответственно, однако той же концентрации натрия и аммония степень извлечения железа не превышает 13 и 4 % соответственно.



**Рис. 2.** Влияние концентрации хлорид-иона на экстракцию железа (III) 2-октанолом. О:В = 1:1, C(Fe<sup>3+</sup>)<sub>водн</sub> = 10 г·дм<sup>-3</sup>

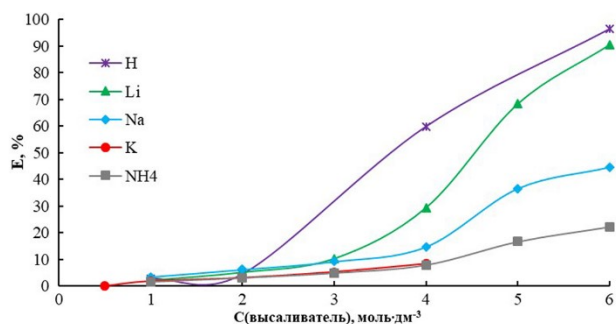
при аналогичном солевом фоне извлечение составляет 98, 91, 44 и 22 %.

Сравнение высаливающей способности однозарядных катионов проводили при их концентрации 4 моль·дм<sup>-3</sup> вследствие низкой растворимости KCl. Установлено, что высаливающая способность снижается в ряду H<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (рис. 4). Полученные данные подтверждают, что с ростом

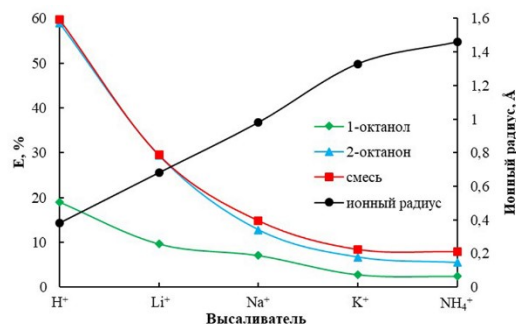
В ходе работы изучалось влияние концентрации 1-зарядных высаливателей (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) на экстракционное извлечение железа (III) 1-октанолом, 2-октанолом и смесью. При экстракции железа (III) 1-октанолом установлено, что при концентрации высаливателя 4 моль·дм<sup>-3</sup> степень извлечения Fe<sup>3+</sup> на фоне хлоридов щелочных металлов и аммония не превышала 10 %, а на фоне HCl составила порядка 20 % (рис. 1). Далее при росте концентрации высаливателя происходит постепенное увеличение извлечения железа (III), которое наиболее ярко выражено для LiCl и HCl.

Аналогичную зависимость можно проследить и при извлечении железа (III) 2-октанолом и смесью (рис. 2 и 3 соответственно). Наблюдается постепенное увеличение экстракции Fe<sup>3+</sup> при концентрации высаливателя более 4 моль·дм<sup>-3</sup>. Кроме того, при концентрации высаливателя 6 моль·дм<sup>-3</sup> степень извлечения 2-октанолом и смесью значительно выше, чем 1-октанолом. Так, степень извлечения железа (III) 2-октанолом составляет 97 % на фоне H<sup>+</sup>, 90 % — на фоне Li<sup>+</sup>, 29 % — на фоне Na<sup>+</sup> и 18 % — на фоне NH<sub>4</sub><sup>+</sup> при их концентрации 6 моль·дм<sup>-3</sup>. Для смеси же

ионного радиуса катиона его высаливающая способность снижается [8]. Кроме того, степень извлечения железа (III) возрастает в ряду 1-октанол < 2-октанон < смесь, что также коррелирует с ранее полученными данными по экстракции железа (III) алифатическими спиртами, кетонами и их смесями [6, 7].



**Рис. 3.** Влияние концентрации хлорид-иона на экстракцию железа (III) смесью 1-октанола и 2-октанона в соотношении 1:1. O:B = 1:1,  $C(\text{Fe}^{3+})_{\text{водн}} = 9 \text{ г·дм}^{-3}$



**Рис. 4.** Влияние радиуса катиона высаливателя на экстракцию железа(III). O:B = 1:1,  $C(\text{Cl}^-) = 4 \text{ моль·дм}^{-3}$ ,  $C(\text{Fe}^{3+})_{\text{водн}} = 10 \text{ г·дм}^{-3}$

### Заключение

Установлено, что при экстракции железа (III) из хлоридных растворов, которые содержат однозарядные катионы, 2-октанолом, 1-октанолом и их смесью в соотношении 1:1 высаливающая способность увеличивается в ряду  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$  при концентрации катиона 1–6 моль·дм<sup>-3</sup>. Полученная зависимость полностью коррелирует с уменьшением ионного радиуса катионов. В то же время экстракционная способность кислородсодержащих экстрагентов снижается в ряду смесь > 2-октанон > 1-октанол для всех высаливателей.

### Список источников

1. Agrawal A., Sahu K. K. Treatment of chloride waste pickle liquor by solvent extraction for the recovery of iron // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2010. Vol. 31. P. 121–134.
2. Касиков А. Г., Соколов А. Ю., Щелокова Е. А. Экологическая безопасность и пути повышения эффективности утилизации железистых отходов Кольской ГМК // *Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов: тр. VIII Междунар. конф.* 2020. С. 121–126.
3. Пат. 2373140 РФ, МПК C01B 9/02 C01F 5/30 C01D 3/16 C01F 11/24. Способ комплексной очистки водных растворов хлоридов металлов от примесей железа и сульфат-ионов / Е. П. Гордон [и др.]; патентообладатель открытое акционерное общество «Каустик». Заявл. 2008116940/15 от 28.04.2008; опубл. 20.11.2009. Бюл. № 32. 18 с.
4. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ $\text{FeCl}_3$  in methyl isobutyl ketone / W. Xiang [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 27–32.
5. Recovery of lithium using a novel amide-neutral phosphorus-based extraction system with response surface methodology optimization / L. Ji [et al.] // *3<sup>rd</sup> International conference on materials engineering, manufacturing technology and control (ICMEMTC)*. 2016. P. 86–95.
6. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Extraction of Iron (III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone // *Metals*. 2021. Vol. 11, No. 2 (321). P. 1–15.
7. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of iron (III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Published online 05.04.2021.
8. Lommelen R., Onghena B., Dinnemans K. Cation effect of chloride salting agents on transition metal ion hydration and solvent extraction by the basic extractant methyltrioctylammonium chloride // *Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 59. P. 13442–13452.

### References

1. Agrawal A., Sahu K. K. Treatment of chloride waste pickle liquor by solvent extraction for the recovery of iron. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2010, Vol. 31, pp. 121–134.
2. Kasikov A. G., Sokolov A. Yu., Shchelokova E. A. Ekologicheskaya bezopasnost' i puti povysheniya effektivnosti utilizacii zhelezistykh othodov Kol'skoj GМК [Environmental safety and ways to improve the efficiency of utilization of ferrous waste of the Kola MMC]. *Ekologicheskaya i tekhnosfernaya*

*bezopasnost' gornopromyshlennyh regionov. Trudy VIII mezhdunarodnoj konferencii* [Ecological and technosphere safety of mining regions. Proceedings of the VIII International Conference]. 2020, pp. 121–126. (In Russ.).

3. Gordon E. P., Levchenko N. I., Mitrohin A. M., Poddubnyj I. S., Fomina V. N. *Sposob kompleksnoj oshistki vodnyh rastvorov hloridov metallov ot primesej zheleza i sul'fat-ionov. Patent 2373140 Rossijskaya Federaciya, MPK S01B 9/02 C01F 5/30 C01D 3/16 C01F 11/24*. [Method of complex purification of aqueous solutions of metal chlorides from impurities of iron and sulfate ions Patent 2373140 Russian Federation, IPC C01B 9/02 C01F 5/30 C01D 3/16 C01F 11/24], zayavl. 2008116940/15 ot 28.04.2008, opubl. 20.11.2009, Byul. No. 32, 18 p.
4. Xiang W., Liang S., Zhou Z., Qin W., Fei W. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl<sub>3</sub> in methyl isobutyl ketone. *Hydrometallurgy*, 2017, Vol. 171, pp. 27–32.
5. Ji L., Li L., Shi S., Li J., Xu D., Song X., Liu Z., Nie F., Zeng Z., Song F. Recovery of lithium using a novel amide-neutral phosphorus-based extraction system with response surface methodology optimization. 3<sup>rd</sup> International conference on materials engineering, manufacturing technology and control (ICMEMTC), 2016, pp. 86–95.
6. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Extraction of Iron (III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone. *Metals.*, 2021, Vol. 11, No. 2 (321), pp. 1–15.
7. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of iron (III) from nickel chloride solutions by mixtures of aliphatic alcohols and ketones. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. Published online 05.04.2021.
8. Lommelen R., Onghena B., Dinnemans K. Cation effect of chloride salting agents on transition metal ion hydration and solvent extraction by the basic extractant methyltrioctylammonium chloride. *Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 59, pp. 13442–13452.

#### ***Сведения об авторах***

**А. Ю. Соколов** — аспирант;

**А. Г. Касиков** — кандидат химических наук.

#### ***Information about the authors***

**A. Yu. Sokolov** — Graduate Student;

**A. G. Kasikov** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 538.9:537.3:53.09  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.050

## СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $GdBaCo_2O_{5,5}$

*Т. Н. Тарасенко<sup>1</sup>, Т. С. Сиваченко<sup>2</sup>, И. Ю. Решидова<sup>3</sup>, В. В. Бурховецкий<sup>4</sup>, А. С. Мазур<sup>5</sup>*

<sup>1,2,3,4</sup>*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР*

<sup>5</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*Автор, ответственный за переписку: Татьяна Сергеевна Сиваченко, t.sivachenko@gmail.com*

### Аннотация

В поликристаллических образцах двойного слоистого кобальтита  $GdBaCo_2O_{5,5}$  проведены исследования структуры и удельного сопротивления при фазовом переходе 1-го рода «изолятор-металл» (I-M) при нормальном и высоких значениях давления. Сильная зависимость формы температурной петли гистерезиса от скорости изменения температуры свидетельствует о сверхмедленной термической релаксации проводимости. Барические исследования показали рост температуры перехода  $T_{IM}$  при повышении давления  $P$  с барическим коэффициентом  $dT_{IM}/dP \approx 10$  K/GPa. Для объяснения наблюдаемых эффектов привлечена модель спиновой блокады.

### Ключевые слова:

микроструктура, двойной слоистый кобальтит, фазовый переход «изолятор-металл», сверхмедленная термическая релаксация проводимости, барический коэффициент, спиновая блокада

Original article

## SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE AND EFFECT OF HIGH PRESSURES ON TRANSPORT PROPERTIES OF $GdBaCo_2O_{5,5}$

*T. N. Tarasenko<sup>1</sup>, T. S. Sivachenko<sup>2</sup>, I. Yu. Reshidova<sup>3</sup>, V. V. Burkhovetski<sup>4</sup>, A. S. Mazur<sup>5</sup>*

<sup>1,2,3,4</sup>*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin, Donetsk, DPR*

<sup>5</sup>*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

*Corresponding author: Tatiana S. Sivachenko, t.sivachenko@gmail.com*

### Abstract

In polycrystalline samples of double layered cobaltite  $GdBaCo_2O_{5,5}$  the structure and resistivity at the first order “insulator-metal” (I-M) phase transition were studied at normal and high pressures. The strong dependence of the shape of the temperature hysteresis loop on the rate of temperature change indicates an infra-slow thermal relaxation of conductivity. Baric studies have shown an increase in the transition temperature  $T_{IM}$  at increasing pressure  $P$  with baric coefficient  $dT_{IM}/dP \approx 10$  K/GPa. The spin blockade model is used to explain the observed effects.

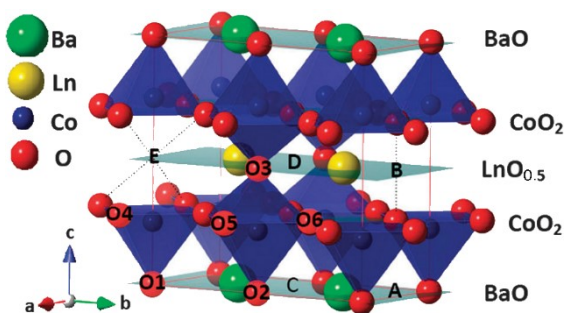
### Keywords:

microstructure, double layered cobaltite, insulator-metal phase transition, infra-slow thermal relaxation of conductivity, baric coefficient, spin blockade

Большой интерес к двойным слоистым редкоземельным кобальтитами  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $Ln$  — Y, R3-элемент) первоначально был обусловлен рядом наблюдаемых в них интересных особенностей, таких как зарядовое и орбитальное упорядочение, спонтанные фазовые превращения, металл-изолятор, парамагнетик-ферромагнетик, ферромагнетик-антиферромагнетик, структурные фазовые переходы, изменения спинового состояния ионов кобальта, а также магнитные переходы, индуцируемые внешним магнитным полем (см., например, обзор [1]). Однако в последнее время важное практическое применение двойных слоистых R3 кобальтитов и, в частности, керамического  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  связано с использованием его в качестве катода твердооксидных топливных элементов [2, 3].

Соединения  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  имеют структуру двойного перовскита. При значении  $\delta = 0,5$  разница в размерах между большим катионом Ba и меньшим катионом Ln приводит к образованию слоистой орторомбической кристаллической структуры (пр. гр. Pmmm), которая представлена на рис. 1 [4].

$GdBaCo_2O_{5,5}$  кристаллизуется в перовскитоподобной Pmmm орторомбической пространственной группе с удвоением перовскитной ячейки вдоль  $b$ - и  $c$ -осей. В такой структуре вдоль  $c$ -оси чередуются слои  $[BaO]$ ,  $[CoO_2]$ ,  $[GdO_{0,5}]$ ,  $[CoO_2]$  и т. д., причем упорядочение кислородных вакансий вдоль  $a$ -осей внутри  $GdO_{0,5}$  слоев приводит к чередующимся цепочкам  $Co-O_6$  октаэдров и  $Co-O_5$  пирамид вдоль  $a$ -направлений в  $CoO_2$ -слоях.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  (пр. гр.  $\text{Pmmm}$ )

что превращение металл-изолятор является переходом первого рода. Небольшой гистерезис на температурных зависимостях коэффициента Зеебека и удельного сопротивления в окрестности  $T_{\text{MI}}$  наблюдается и для родственного кобальтита  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  [6].

При исследовании фазового перехода I-M в поликристаллическом кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  была обнаружена сверхмедленная термическая релаксация проводимости с характеристическими временами  $\tau \sim 10^4 \text{ s}$  [7, 8]. При этом наблюдалась сильная зависимость формы петли гистерезиса от скорости изменения температуры. Для объяснения сложной кинетики фазового перехода первого рода «изолятор-металл» был привлечен механизм спиновой блокады, предложенный в работах [6, 7].

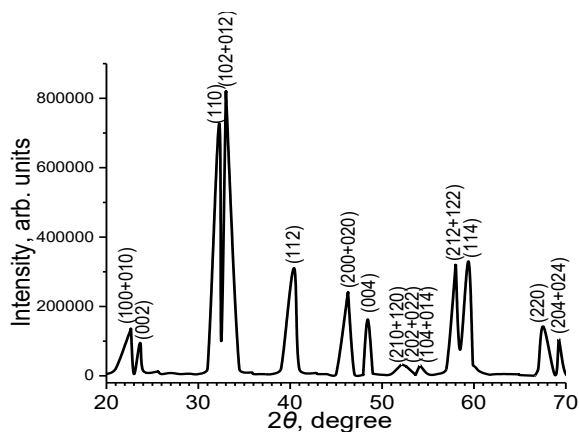
Внешнее давление может быть эффективным инструментом для изучения транспортных свойств материала.

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению спиновых состояний и фазовых переходов в кобальтитах  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , практически отсутствуют исследования релаксационных процессов, а также барические исследования.

Цель работы: изучение влияния высоких давлений на транспортные свойства двойного слоистого кобальтита  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  и температуру фазового перехода первого рода металл-изолятор, а также объяснение наблюдаемых эффектов с точки зрения спиновой блокады.

## Синтез образцов

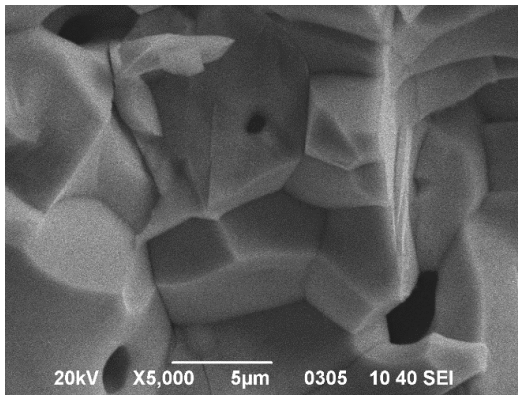
Поликристаллические образцы получены методом твердофазного синтеза из порошкообразных окислов  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и карбоната  $\text{BaCO}_3$  высокой степени чистоты в стехиометрическом соотношении [7, 8]. Размол шихты производился в агатовой ступке в среде этилового спирта. Спрессованная в бруски  $5 \times 5 \times 15 \text{ мм}^3$  шихта была подвергнута предварительному обжигу при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 часов с целью декарбонизации. После первого обжига образцы тщательно перетирались, затем прессовались в брусочки и подвергались окончательному обжигу при  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 часов на воздухе. Для получения упорядоченной структуры охлаждение образцов производилось программно со скоростью  $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$  до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , затем охлаждение печи до комнатных температур происходило самопроизвольно, причем на этом этапе скорость охлаждения всегда была меньше, чем  $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$ .



**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$

Переход «изолятор-металл» является фазовым переходом первого рода. Он может сопровождаться температурным гистерезисом для объемного расширения, проводимости [5] и коэффициента Зеебека (термо-э.д.с.) [6]. В работе [5] измерения коэффициента теплового расширения проводились со скоростью, не превышающей  $0,1 \text{ K/min}$  как при нагреве, так и при охлаждении. При температуре  $T_{\text{MI}} \sim 362\text{--}363 \text{ K}$  наблюдается скачкообразное увеличение линейного размера образца и объема элементарной ячейки. Кривые теплового расширения, полученные при нагреве и охлаждении, демонстрируют небольшой гистерезис аналогично данным резистивных измерений, подтверждая,

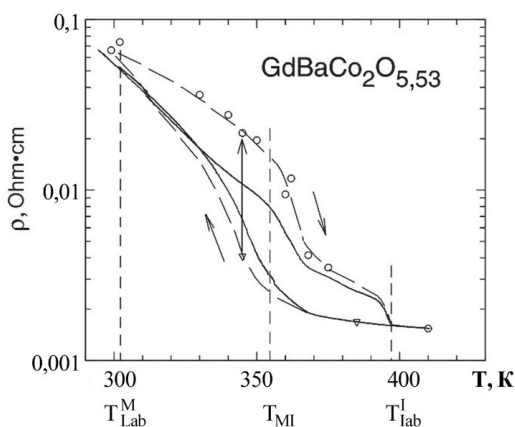
Результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного с использованием дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{NiK}\alpha_1+\alpha_2$ -излучение), показаны на рис. 2. О хорошей кристаллизации свидетельствовали острые дифракционные пики, отвечающие орторомбической  $\text{Pmmm}$ -группе, посторонние фазы не были обнаружены. Образцы имели формулу  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$ . Такое же значение  $\delta = 0,53$  получено в ряде работ (см, например, [9]). Содержание кислорода определялось термогравиметрическим методом. Закалив образец быстрым охлаждением на воздухе от  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , мы определили, что кислородный индекс уменьшился на  $\sim 0,03$ , т. е. приблизился к значению  $0,5$  [7].



**Рис. 3.** Морфология поверхности излома образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$ , полученного методом твердофазного синтеза

изменения температуры  $2 \text{ K/min}$  наблюдаемое размытие перехода по температуре совпадает с известными данными работ (см., например, [10]) для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , а температурный гистерезис не превышает  $3 \text{ K}$ . Однако при уменьшении скорости изменения температуры происходит значительное изменение формы петли. Так, при скорости  $0,5 \text{ K/min}$  гистерезисные явления наблюдаются в более широком интервале температур  $320\text{--}390 \text{ K}$ , причем ширина петли значительно увеличивается до  $\sim 10 \text{ K}$ . Для прямой регистрации медленной термической релаксации в изотермических условиях изменение электросопротивления образца фиксировалось в функции времени. В промежуточной области температур  $350\text{--}370 \text{ K}$  происходит существенный рост сопротивления во времени, который удовлетворительно описывается экспоненциальными зависимостями вида:

$$\Delta\rho(t)/\rho = (\Delta\rho(\infty)/\rho) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$



**Рис. 4.** Форма петли гистерезиса  $\rho(T)$  при  $I$ - $M$  фазовом переходе в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$ . Сплошная линия — динамическая петля при скорости изменения температуры  $0,5 \text{ K/min}$

в низкоспиновом (LS) состоянии при  $T < T_{\text{IM}}$  и в высокоспиновом (HS) состоянии при  $T > T_{\text{IM}}$ . В первом случае передвижение носителей заряда по матрице из ионов кобальта в LS-состоянии обусловлено в основном прыжками дырок ( $\text{LS Co}^{4+}$ ), т. е. характер проводимости будет прыжковым, что и наблюдается при низких температурах. Перескоки электронов ( $\text{HS Co}^{2+}$ ) по матрице из ионов кобальта  $\text{Co}^{3+}$  в LS-состоянии при этом запрещены, так как они вынужденно изменяют спиновое состояние ионов кобальта, обменивающихся электроном, от низкоспинового до «неправильного», высокоспинового. При достижении температуры  $T = T_{\text{IM}}$  переход LS-HS в матрице из ионов кобальта происходит лавинообразно (switch по терминологии С. Frontera [9]). Теперь переход электронов «разрешен». Соответствующая им зона является более широкой, и проводимость уже носит металлический, а не прыжковый характер. Таким образом, при фазовом переходе 1-го рода «изолятор-металл» причиной сверхмедленной термической релаксации ( $\tau \sim 10^4 \text{ s}$ ) проводимости в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$  является спиновая блокада [7].

Результаты микроструктурных исследований морфологии поверхности излома образцов  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$ , выполненных на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония), показаны на рис. 3. Наблюдается наличие пор в микроструктуре, кристаллиты, часто с хорошо выраженной огранкой, имеют размеры в несколько микрон.

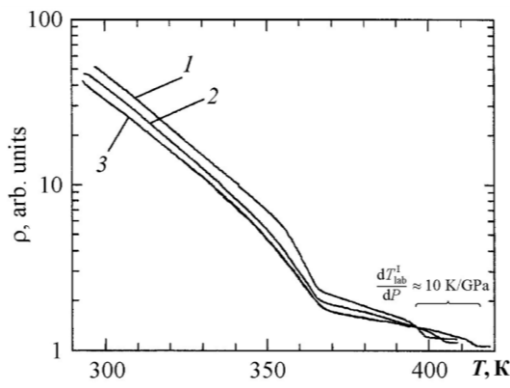
### Эксперимент

Измерения удельного электросопротивления проводились стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе с использованием терморегулятора, позволявшего осуществлять линейную временную развертку температуры в замкнутом цикле [8]. Измерения  $\rho(T)$  с различной скоростью изменения температуры проводились в диапазоне  $290\text{--}420 \text{ K}$  в окрестности ожидаемого значения  $T_{\text{IM}} \approx 360 \text{ K}$ . При скорости

с характеристическими временами релаксации  $\tau \sim 10^4 \text{ s}$ . На рис. 4 показана форма петли гистерезиса  $\rho(T)$  при фазовом переходе «металл-изолятор» в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$ : сплошной линией изображена петля гистерезиса, отвечающая скорости изменения температуры  $0,5 \text{ K/min}$ , а кружками изображены значения  $\rho(\infty)$ , полученные экстраполяцией зависимости (1) к  $t \rightarrow \infty$ . В итоге петля гистерезиса, изображенная штриховой линией, может считаться статической, а температуры  $305$  и  $395 \text{ K}$  в таком случае могут приблизительно считаться температурами потери устойчивости  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  и  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  диэлектрической и металлической фаз соответственно [8].

Для объяснения сложной кинетики перехода 1-го рода I-M в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,53}$  использовался механизм спиновой блокады [6, 7], который описывает переход от прыжковой проводимости при  $T < T_{\text{IM}} \approx 360 \text{ K}$  к зонной при  $T > T_{\text{IM}}$ . Процессы переноса носителей заряда в  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  сильно зависят от спинового состояния ионов  $\text{Co}^{3+}$ , находящихся в октаэдрах:





**Рис. 5.** Влияние высокого гидростатического давления на поведение удельного сопротивления образца  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  вблизи  $T_{\text{M}}$ : 1 —  $P=0$ ; 2 — 0,73 ГПа; 3 — 1,55 ГПа. Приведенные температурные зависимости отвечают ветви нагрева. Скорость повышения температуры 0,5 К/мин

под давлением также не могут быть определены достоверно. Только хорошо выраженный излом зависимости  $\rho(T)$  при  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  позволяет провести достаточно надежные измерения  $dT_{\text{lab}}^{\text{I}}/dP$ . Видно (рис. 5), что сжатие вызывает снижение сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах. Скорее всего, это уменьшение вызвано как объемными эффектами, так и контактными явлениями на границах кристаллитов. С ростом давления температура  $T_{\text{lab}}^{\text{I}}$  изменяется с барическим коэффициентом  $dT_{\text{lab}}^{\text{I}}/dP = 10 \pm 1 \text{ K/GPa}$ .

В то же время авторы работы [11], исследуя допированные соединения  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , нашли высокие значения  $dT_{\text{M}}/dP \approx 70 \text{ K/GPa}$  и обнаружили существенную зависимость  $T_{\text{M}}$  в основном от объема элементарной ячейки (объема октаэдра). По-видимому, в данном случае из-за анизотропии сжимаемости происходит дополнительная анизотропная деформация сильно искаженного октаэдра в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

### Обсуждение результатов и выводы

Наблюдаемое в статье [5] объемное расширение кристаллической решетки  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  при  $T_{\text{M}}$ , как оказалось, значительно меньше, чем у неупорядоченного родственного кобальтита  $\text{LaCoO}_3$ . Авторы [5] считают, что, поскольку переход при  $T_{\text{M}}$  в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  является переходом «изолятор-металл» и связан с делокализацией электронов, то при этом практически всегда происходит сжатие решетки [12]. Таким образом, наблюдаемое в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  объемное расширение представляет собой наложение двух физических воздействий, которые частично взаимно погашают друг друга: расширения решетки из-за спинового перехода и ее сжатия из-за делокализации электронов.

Исследования при высоких гидростатических давлениях до 1,6 ГПа показали, что в исследуемом двойном слоистом кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  сжатие вызывает уменьшение сопротивления в полупроводниковой и металлической фазах, при этом температура  $T_{\text{M}}$  растет с давлением с небольшим барическим коэффициентом  $dT_{\text{M}}/dP \approx 10 \text{ K/GPa}$ , что сильно отличает исследованный упорядоченный кобальтит от неупорядоченных допированных кобальтитов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , которые характеризуются значениями  $dT_{\text{M}}/dP \approx 70 \text{ K/GPa}$ .

Механизм спиновой блокады, предложенный в работе [6] для объяснения изменения знака коэффициента Зеебека (термо-э.д.с.) при  $T_{\text{M}}$  в  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , предполагает следующее: ниже  $T_{\text{M}}$  электроны заблокированы и не участвуют в процессе переноса (только дырки могут передвигаться по матрице из ионов  $\text{Co}^{+3}$  в LS-состоянии). Перескоки электронов запрещены, так как они вынужденно изменяют спиновое состояние ионов кобальта, обменивающихся электроном, от низкоспинового до «неправильного» — высокоспинового. Таким образом, при  $T < T_{\text{M}}$  движение HS  $\text{Co}^{2+} e_g$  электронов запрещено вследствие спиновой блокады.

Уменьшение сопротивления при всестороннем сжатии обусловлено сближением кристаллитов, а значит, и октаэдров в матрице из ионов  $\text{Co}^{3+}$ , давление приводит к уменьшению числа пор в структуре и числа вакансий кислорода в кристаллической решетке, что вызывает увеличение как прыжковой (облегчение перескоков дырок), так и электронной проводимости. С ростом давления температура  $T_{\text{M}}$  изменяется с небольшим барическим коэффициентом  $dT_{\text{M}}/dP = 10 \pm 1 \text{ K/GPa}$ , что сильно отличает

Изучение влияния высокого давления до 1,6 ГПа на переход «изолятор-металл» проводилось в гидростатических условиях. Использовался контейнер типа цилиндр-поршень, величину давления измеряли манганиновым манометром. Измерения удельного сопротивления  $\rho(T)$  проводили в процессе повышения температуры в интервале 300–420 К с малой скоростью 0,5 К/мин и выдержкой между циклами 24 h. Ветвь охлаждения не регистрировалась ввиду того, что особенность при температуре  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  размыва и изменения температуры  $T_{\text{lab}}^{\text{M}}$  при сжатии не могут быть измерены надежно. Поскольку в присутствии большого гистерезиса зависимости  $\rho(T)$  температура перехода  $T_{\text{M}}$  носит условный характер, изменения ее

исследованный упорядоченный кобальтит от неупорядоченных допированных кобальтитов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ , характеризующихся значениями  $dT_{\text{IM}}/dP \approx 70 \text{ K/ГПа}$ .

Влияние всестороннего сжатия на спиновую блокаду состоит в том, что давление сдерживает рост объема октаэдров, а значит, при этом блокируется переход ионов  $\text{Co}^{3+}$  из LS- в HS-состояние и расширяется область метастабильности диэлектрической фазы. Это приводит к смещению температуры потери устойчивости диэлектрической фазы  $T_{\text{lab}}^1$  в сторону более высоких температур, что и наблюдается на эксперименте. При этом фазовый переход I-M также сдвигается в сторону более высоких температур, поскольку возрастает температура перехода ионов  $\text{Co}^{3+}$  из LS- в HS-состояние. Таким образом, гидростатическое давление, препятствуя расширению решетки при спиновом переходе, способствует спиновой блокаде и блокировке зародышей металлической фазы при фазовом переходе I-го рода «изолятор-металл».

### Список источников

1. Особенности спинового, зарядового и орбитального упорядочений в кобальтитах / Н. Б. Иванова [и др.] // *Успехи физических наук*. 2009. Вып. 179, № 8. С. 837–860.
2.  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode / A. Tarancón [et al.] // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 255–263.
3. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. 134414.
4. Defect processes in orthorhombic  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  double perovskites / D. Seymour [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 15305–15310.
5. Спиновый переход и тепловое расширение в слоистом кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / К. Р. Жданов [и др.] // *ФТТ*. 2010. Вып. 52, № 8. С. 1688–1693.
6. Thermoelectric Power of  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : Possible Evidence of the Spin Blockade in Cobaltites / A. Maignan [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. 026401.
7. Тарасенко Т. Н. Сверхмедленная термическая релаксация проводимости в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  как проявление спиновой блокады // *Известия РАН. Сер. физическая*. 2016. Вып. 80. № 11. С. 1513–1515.
8. Особенности фазовых переходов в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при высоких давлениях / В. Д. Дорошев [и др.] // *ФТВД*. 2005. Т. 15, № 2. С. 21–31.
9. Garcia-Munoz J.L. et al. Selective spin-state switch and metal-insulator transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  / C. Frontera [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. 180405.
10. Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  single crystals D. D. Khalyavin [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 214421.
11. Transport and Magnetic Studies on the Spin State Transition of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  up to High Pressure / T. Fujita [et al.] // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2004. Vol. 73, No. 7. P. 1987–1997.
12. Pomjakushina E., Conder K., Pomjakushin V. Orbital order-disorder transition with volume collapse in  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : a high-resolution neutron diffraction study // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73. 113105.

### References

1. Ovchinnikova S. G., Korshunov M. M., Eryomin I. M., Kazak N. V. Osobennosti spinovogo, zaryadovogo i orbital'nogo uporyadochenij v kopal'titah [Features of spin, charge and orbital ordering in cobaltites]. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Successes of physical sciences], 2009, Vol. 179, No. 8, pp. 837–860. (In Russ.).
2. Tarancón A., Morata A., Estradé S., Hernández-Ramírez F., Peiró F., Morante J. R., Skinner S. J., Kilner J. A., Dezanneau G.  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite as an intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode. *J. Power Sources*, 2007, Vol. 174, pp. 255–263.
3. Taskin A. A., Lavrov A. N., Ando Y. Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping. *Phys. Rev. B*, 2005, Vol. 71, 134414.
4. Seymour D., Chronos A., Kilner J. A., Grimes R. W. Defect processes in orthorhombic  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  double perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, Vol. 13, pp. 15305–15310.
5. Zhdanov K. R., Kameneva M. Yu., Kozeeva L. P., Lavrov A. N. Spinovyyj perekhod i teplovoe rasshirenie v sloistom kopal'tite  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . [Spin transition and thermal expansion in layered cobalt  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ]. *Fizika tverdogo tela* [Solid state Physics], 2010, Vol. 52, No. 8, pp. 1688–1693. (In Russ.).
6. Maignan A., Caignaert V., Raveau B., Khomskii D., Sawatzky G. Thermoelectric Power of  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : Possible Evidence of the Spin Blockade in Cobaltites. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, Vol. 93, 026401.



7. Tarasenko T. N. Sverhmedlennaya termicheskaya relaksaciya provodimosti v  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  kak proyavlenie spinovoj blokady [Ultra-slow thermal relaxation of conductivity in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  as a manifestation of spin blockade]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya* [News of the Russian Academy of Sciences, Physical series], 2016, Vol. 80, No. 11, pp. 1513–1515. (In Russ.).
8. Doroshev V. D., Borodin V. A., Pashkevich Yu. G., Kamenev V. I., Mazur A. S., Tarasenko T. N. Osobennosti fazovyh perekhodov v  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  pri vysokih davleniyah [Features of phase transitions in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  at high pressures]. *Fizika i tekhnika vysokih davlenij* [High Pressure Physics and Engineering], 2005, Vol. 15, No. 2, pp. 21–31. (In Russ.).
9. Frontera C., Garcia-Munoz J., Llobet A., Aranda M. Selective spin-state switch and metal-insulator transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ . *Phys. Rev. B*, 2002, Vol. 65, 180405.
10. Khalyavin D., Barilo S., Shiryaev S., Bychkov G., Troyanchuk I., Furrer A., Allenspach P., Szymczak H., Szymczak R. Anisotropic magnetic, magnetoresistance, and electrotransport properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  single crystals. *Phys. Rev. B*, 2003, Vol. 67, 214421.
11. Fujita T., Miyashita T., Yasui Y., Kobayashi Y., Sato M., Nishibori E., Sakata M. Transport and Magnetic Studies on the Spin State Transition of  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  up to High Pressure. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2004, Vol. 73, No. 7, pp. 1987–1997.
12. Pomjakushina E., Conder K., Pomjakushin V. Orbital order-disorder transition with volume collapse in  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ : a high-resolution neutron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 2006, Vol. 73, 113105.

#### *Сведения об авторах*

**Татьяна Николаевна Тарасенко** — кандидат физико-математических наук, t.n.tarasenko@mail.ru

**Татьяна Сергеевна Сиваченко** — младший научный сотрудник, t.sivachenko@gmail.com

**Ирина Юзефовна Решидова** — кандидат физико-математических наук, reshidova@donfti.ru

**Валерий Викторович Бурховецкий** — научный сотрудник, val-bur@ukr.net

**Антон Станиславович Мазур** — кандидат физико-математических наук, antonstanislavovich@gmail.com

#### *Information about the authors*

**Tatiana N. Tarasenko** — PhD (Physics & Mathematics), t.n.tarasenko@mail.ru

**Tatiana S. Sivachenko** — Junior Researcher, t.sivachenko@gmail.com

**Irina Yu. Reshidova** — PhD (Physics & Mathematics), reshidova@donfti.ru

**Valery V. Burkhovetskii** — Researcher, val-bur@ukr.net

**Anton S. Mazur** — PhD (Physics & Mathematics), antonstanislavovich@gmail.com

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 661.183.7:546.742:546.881.5  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.051

## СОРБЦИЯ ВАНАДИЯ (V) И НИКЕЛЯ (II) НА АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

**Ольга Александровна Тимощик<sup>1</sup>, Елена Анатольевна Щелокова<sup>2</sup>,  
Александр Георгиевич Касиков<sup>3</sup>, Мария Владимировна Брюханова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, drope.dead@yandex

<sup>1, 2, 3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

<sup>2</sup>e-shchelokova@mail.ru

<sup>3</sup>cobaltag@yandex.ru

<sup>4</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### Аннотация

Рассмотрена сорбция ванадия (V) и никеля (II) из водных растворов на аморфном кремнеземе, полученном из металлургических шлаков Кольской ГМК. Определены оптимальные условия для процесса сорбции металлов. Установлено, что максимум сорбции металлов достигается в области pH 2,0–4,0 при температуре 40 °С и времени процесса 60 мин для никеля и 90 мин для ванадия.

### Ключевые слова:

аморфный кремнезем, сорбция, никель, ванадий

Original article

## SORPTION OF VANADIUM (V) AND NICKEL (II) ON AMORPHOUS SILICA

**Olga A. Timoshchik<sup>1</sup>, Elena A. Shchelokova<sup>2</sup>, Alexander G. Kasikov<sup>3</sup>, Maria V. Bryukhanova<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, drope.dead@yandex

<sup>1, 2, 3</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

<sup>2</sup>e-shchelokova@mail.ru

<sup>3</sup>cobaltag@yandex.ru

<sup>4</sup>Perm State National Research University, Perm, Russia

### Abstract

The sorption of vanadium (V) and nickel (II) from aqueous solutions on amorphous silica obtained from metallurgical slags of the Kola MMC is considered, and the optimal conditions for the metal sorption process are determined. It is established that the maximum sorption of metals is achieved at pH 2.0–4.0, at a temperature of 40 °C and a process time of 60 minutes for nickel and 90 minutes for vanadium.

### Keywords:

amorphous silica, sorption, nickel, vanadium

### Введение

В связи с тем, что ежегодно в мире производят более 1500 млн т стали, образуется очень много отходов производства, содержащих в себе токсичные элементы, которые загрязняют окружающую среду [1]. В частности, одними из токсичных примесей, находящихся в металлургических отходах, являются никель и ванадий. Никель вызывает аллергию, может угнетать действие адреналина и понижать артериальное давление, а также снижать иммунитет. Токсичность соединений ванадия зависит от степени окисления, от типа соединения и от условий поступления в организм [2–6].

Для извлечения ванадия и никеля из растворов, в основном из производственных стоков, предложены материалы различного типа, в том числе сильноосновные аниониты, хелатообразующие ионообменные смолы, волокнистые аниониты на основе целлюлозы и неорганические адсорбенты. Сведения о сорбционном извлечении ванадия из высокоминерализованных растворов, влиянии типа ионитов и характера функциональных групп на сорбцию и десорбцию ионов ванадия, обоснования влияния pH, температуры и других параметров на селективность сорбционного процесса ограничены и порой противоречивы [7].

Импрегнированный различными органическими реагентами диоксид кремния является, как правило, одним из распространенных неорганических сорбентов. В работе [8] отмечено, что адсорбция ванадия на кремнеземе возможна и на чистом диоксиде кремния, а в работах [9–12] показана возможность сорбции никеля на  $\text{SiO}_2$ .

Цель работы состояла в изучении влияния параметров сорбционной системы на извлечение ванадия (V) и никеля (II) из растворов на аморфных кремнеземах, полученных при переработке медно-никелевых шлаков.

### Экспериментальная часть

Исходные растворы ванадия и никеля готовились путем растворения  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде. Растворы доводили до необходимого значения pH с помощью 1 %-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 14 %-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образцы кремнезема с различными текстурными характеристиками, использованные в работе, были получены из металлургических шлаков по способам, описанным в работах [13–16].

Концентрацию ванадия определяли фотоколориметрическим методом [17], для чего отбирали 10 мл раствора, полученного после сорбции, разбавляли 2N HCl до 45 мл, добавляли 1 мл 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  и доводили водой до 50 мл. Раствор окрашивался в оранжевый цвет в связи с образованием комплексного иона  $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$  [16]. Измерение проводилось при  $\lambda = 450$  нм. Концентрацию никеля определяли комплексонометрическим титрованием. Для этого отбирали 10 мл раствора, полученного после сорбции, добавляли 5 мл 10 %-го раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и добавляли небольшое количество индикатора мурексида. Титрование осуществлялось раствором Трилона Б с концентрацией 0,05M до перехода окраски из желтой в сине-фиолетовую [18].

Электрокинетический потенциал определяли в интервале pH от 2–10 с шагом в одну единицу. Нужное значение pH доводили растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  либо HCl. В химический стакан помещалось 40 мг сорбента и добавлялось 20 мл буфера с заданным значением pH и тщательно перемешивалось. Определение  $\xi$ -потенциала поверхности сорбента осуществляли с помощью прибора Delsa Nano методом динамического светорассеяния.

### Результаты и обсуждение

Для определения условий процесса сорбции ванадия и никеля из растворов на  $\text{SiO}_2$  изучено влияние следующих параметров: текстурных характеристик  $\text{SiO}_2$  (удельная поверхность, объем пор, распределение объема пор по размерам), исходной концентрации металла в растворе, температуры и продолжительности проведения процесса, pH раствора и соотношения Т:Ж.

Эффективность сорбента в значительной степени зависит от качеств твердого носителя, одними из которых являются характер пористости и удельная поверхность. Ранее нами установлена возможность получения из металлургических шлаков образцов кремнезема, обладающих различными физико-химическими свойствами [13–16]. В данной работе для установления влияния поверхностных свойств кремнезема на сорбцию никеля и ванадия нами выбраны образцы с различной удельной поверхностью,  $\text{m}^2/\text{г}$ : 136,8 (образец 1), 249,8 (образец 2) и 693,7 (образец 3). Кривые распределения пор по размерам, представленные на рис. 1, являются производной объема пор от радиуса пор. Установленные четкие пики в диапазоне 2–10 нм для образцов 1 и 2 означают, что большинство пор в этих образцах имеют соответствующий размер (радиус) в этом диапазоне и данные образцы имеют мезопористую структуру. Пористая структура образца 3, обладающего максимальной удельной поверхностью, характеризуется наличием микропор ( $< 2$  нм).

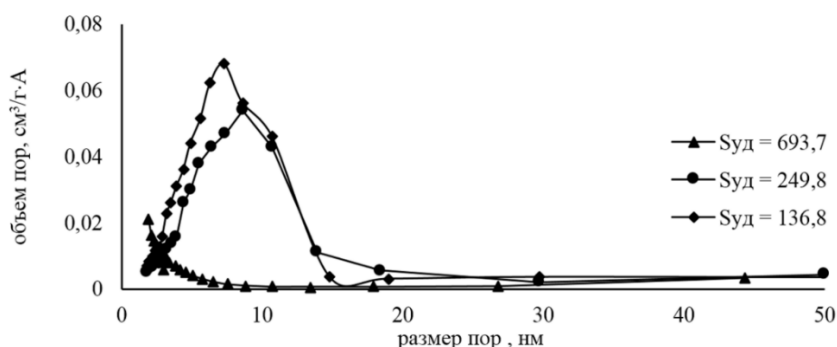


Рис. 1. Распределение пор образцов в зависимости от величины удельной поверхности  $\text{SiO}_2$

Таблица 1

Сорбция ионов ванадия (V) из раствора на кремнеземах с разной удельной поверхностью. Условия эксперимента:  $C_{\text{Vисх}} = 0,8$  г/л, Т:Ж = 1:50,  $\tau = 30$  мин, pH = 7,  $t = 20$  °C

Образец	$C_{\text{Vкон}}$ , г/л	E(V), %
1	0,80	0
2	0,70	12,5
3	0,67	26,2

микропористую структуру. Образец 3, характеризующийся максимальной удельной поверхностью, был выбран для дальнейших исследований.

Поскольку синтезированные нами образцы содержат в своем составе до 10 % физически адсорбированной воды [15], нами рассмотрено влияние термической обработки SiO<sub>2</sub>. Установлено, что предварительное прокаливание образцов при температуре  $400 \pm 1$  °C приводит к увеличению степени извлечения ванадия. Возрастание сорбционной способности связано с увеличением в массе сорбента активных центров SiO<sub>2</sub>. Аналогичную зависимость можно предположить при сорбции никеля.

Таблица 2

Влияние температуры на извлечение ванадия и никеля из растворов

Температура, °C	Извлечение, %	
	V (V)	Ni (II)
20	26,77	22,00
30	27,24	29,40
40	47,03	33,27
50	22,28	28,00
60	20,68	21,25

Изучено влияние температуры на сорбцию никеля и ванадия на SiO<sub>2</sub> при pH = 4, Т:Ж = 1:50,  $\tau = 60$  мин,  $C_{\text{Vисх}} = 0,94$  г/л,  $C_{\text{Niисх}} = 0,45$  г/л (табл. 2). Из представленных в табл. 2 данных видно, что с ростом температуры до 40 °C увеличивается сорбция ванадия и никеля. Увеличение степени извлечения металлов с ростом температуры может быть связано с большей кинетической энергией, приобретаемой ионами металлов при повышении температуры, что, в свою очередь, приводит к более легкой диффузии ионов из раствора к поверхности SiO<sub>2</sub> [20]. Дальнейший рост температуры процесса (свыше 40 °C) вызывает десорбцию металлов и снижает степень извлечения металлов из раствора [8, 10].

Влияние исходной концентрации на сорбцию ионов никеля и ванадия на SiO<sub>2</sub> показано на рис. 2. Отмечено, что степень извлечения ионов обоих металлов снижается с увеличением начальной концентрации металлов от 0,01 и 0,0075 г/л до 0,1 до 0,069 г/л для ванадия и никеля соответственно. Уменьшение сорбции связано с тем, что сорбент характеризуется наличием фиксированного количества активных центров, и при более высоких концентрациях активные центры становятся насыщенными [21–23]. С другой стороны, наблюдается увеличение сорбционной способности для обоих ионов металлов с повышением их начальной концентрации. Это является результатом увеличения градиента концентрации, который действует как движущая сила для преодоления сопротивления к массопереносу ионов металлов между адсорбатом и сорбентом [24].

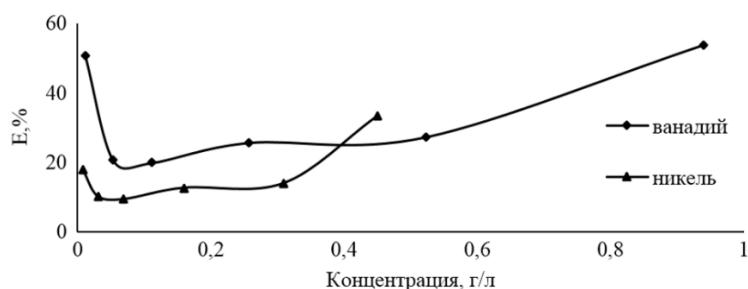
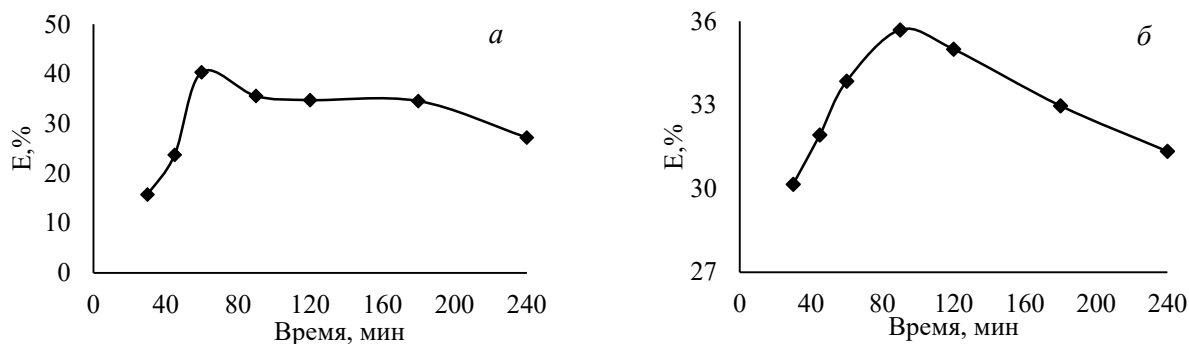


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ванадия и никеля от исходной концентрации металлов. Условия эксперимента: pH = 4; Т:Ж = 1:50, 1 час,  $40 \pm 1$  °C

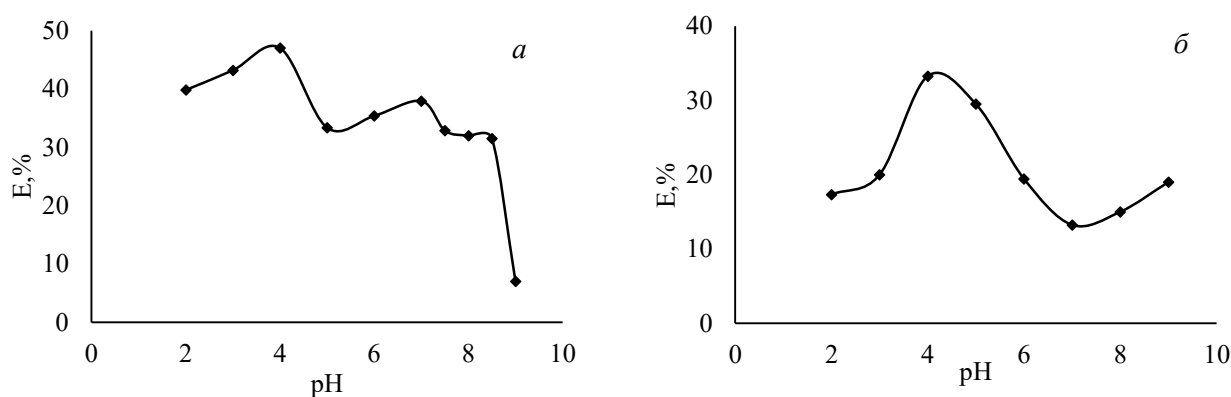
Влияние времени контакта фаз на степень извлечения ванадия и никеля на SiO<sub>2</sub> представлено на рис. 3. Установлено, что максимальная степень извлечения ванадия достигается через 60 и 90 мин

для никеля. Дальнейшее увеличение времени контакта фаз (до 240 мин) привело к снижению степени извлечения для данных элементов. Это, по-видимому, связано с тем, что в начальный момент времени поверхность  $\text{SiO}_2$  характеризуется наличием большого количества активных центров. Сорбционные процессы протекают быстро и обычно контролируются процессом диффузии из объема раствора к поверхности сорбента [23]. Снижение степени извлечения при дальнейшем увеличении времени контакта может быть связано с насыщением поверхности  $\text{SiO}_2$  ионами металлов с последующими процессами десорбции [25], а также старением поверхности  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения: *а* — ванадия (V); *б* — никеля (II) от длительности процесса. Условия эксперимента:  $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ; Т:Ж = 1:50; рН = 4,  $C(\text{V})_{\text{исх}} = 1\text{ г/л}$ ,  $C(\text{Ni})_{\text{исх}} = 0,4\text{ г/л}$

Известно, что рН раствора является одним из наиболее важных параметров, влияющих на сорбцию металлов на различных сорбентах, из-за его влияния на валентность и формы нахождения ионов металлов в водных растворах, а также на химический состав поверхности сорбентов. Картина зависимости степени извлечения ионов ванадия и никеля на поверхности  $\text{SiO}_2$  от рН среды представлена на рис. 4. Исходная концентрация ванадия в растворе составляла 1 г/л, никеля — 0,4 г/л. Как видно из рис. 4, *а*, кислая область является более оптимальной для процесса сорбции ванадия. При рН раствора 4,0–5,0 степень извлечения ванадия снижается с увеличением рН раствора, в то время как в области рН раствора 6,0–8,0 степень извлечения незначительно колеблется. Эти явления могут быть связаны с поверхностным зарядом на гидратированных ионах ванадия, поскольку рН может влиять на протонирование и депротонирование поверхностных функциональных групп. Анализ изменения величины электрокинетического потенциала показал, что перезарядка поверхности кремнезема происходит при рН  $\sim 7$ , в то время как ионы ванадия в диапазоне рН, равном 2–7, существует в основном как  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  и  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$  [26].



**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения: *а* — ванадия (V); *б* — никеля (II) от рН. Условия эксперимента: Т:Ж = 1:50;  $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин

В результате комплексы, образованные с данными полианионами и  $\text{SiO}_2$ , были электронейтральными, что способствовало тому, что анионы в растворе мигрировали на поверхность кремнезема и обменивались поверхностным гидроксидом, что инициировало процесс сорбции ванадия на кремнеземе. При повышении рН сорбция ванадия в интервале 7,0–9,0 снижается в связи с преобладанием

в растворе анионов  $\text{V}_3\text{O}_9^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ , имеющих меньшее энергетическое сродство с активными центрами поверхности сорбента. При рН раствора более  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}(\text{SiO}_2)$  комплекс был электроотрицательным, и из-за сильной конкуренции между ионами  $\text{OH}^-$  и оксоанионами ванадия с высокой валентностью степень извлечения ванадия на диоксиде кремния снижалась. С дальнейшим повышением рН более 8,0–8,5 сорбция резко падает, поскольку возрастает концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов, конкурирующих с ванадат-ионами за место на активных участках поверхности. Таким образом, наиболее оптимальная область извлечения ванадия на поверхности кремнезема находится в области рН = 2–4. Как следует из рис. 4, б, максимальная степень извлечения никеля из раствора составила 33,3 % при рН в области 4. При рН ниже 4 степень извлечения никеля снижается из-за конкуренции между ионами гидроксония в растворе и ионами никеля за активные центры на поверхности сорбента. Снижение концентрации никеля в растворе и, следовательно, повышение степени извлечения при рН более 7 может быть обусловлено гидролизом ионов никеля и переходом их в катионные гидроксокомплексы ( $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})^2$ ) [27], которые снижают взаимодействие металла с активными центрами на поверхности сорбента [10].

Таблица 3

Процесс извлечения ванадия и никеля из растворов. Условия эксперимента: рН = 4 (Ni), рН = 2 (V),  $40 \pm 1$  °С, 60 мин,  $C(\text{V})_{\text{исх}} = 1,05$  г/л,  $C(\text{Ni})_{\text{исх}} = 0,45$  г/л

Т:Ж	Извлечение, %	
	V (V)	Ni (II)
1:5	58,16	39,76
1:10	47,65	33,19
1:25	35,18	27,81
1:50	18,80	33,27
1:100	7,47	0,48

Влияние соотношения Т:Ж на сорбцию никеля и ванадия представлено в табл. 3. Степень извлечения металлов при увеличении отношения массы сорбента к объему раствора с 5 до 100 увеличилась с 7,47 до 58,16 % и с 0,48 до 39,76 % для ванадия и никеля соответственно. Зависимость степени извлечения металлов с ростом концентрации сорбента в пульпе можно обосновать повышением интенсивности процесса диффузии ионов металлов к поверхности  $\text{SiO}_2$  и ростом концентрации активных центров.

### Выводы

Исследована сорбция ванадия (V) и никеля (II) из водных растворов на кремнеземах с различной удельной поверхностью, и показано, что степень извлечения увеличивается с ростом величины удельной поверхности.

Установлено, что использование для сорбции предварительно прокаленных образцов способствует извлечению металлов из раствора.

Выявлен диапазон рН, при котором достигается максимальное значение извлечения металлов (3,5–4,5).

Определено, что для проведения наиболее эффективного извлечения металлов из растворов процесс сорбции следует проводить при температуре  $40 \pm 1$  °С и Т:Ж= 1:5 в течение 60 и 90 мин для никеля и ванадия соответственно.

### Список источников

1. Vanadium bioavailability in soils amended with blast furnace slag / Maja A. Larsson [et al.] // J. Hazardous Materials. 2015. Vol. 296. P. 158–165.
2. Costigan M., Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds // Concise International Chemical Assessment Documents 29 / World Health Organization, Geneva. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 2001. 59 p.
3. Ванадий и его соединения (67). Серия: Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ. М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1984.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп / под ред. В. А. Филова [и др.]. Л.: Химия, 1989. 592 с.
5. Poly(ethyleneimine) functionalized organic-inorganic hybrid silica by hydrothermal-assisted surface grafting method for removal of nickel (II) / He Lu [et al.] // Korean J. Chemical Engineering. 2014. Vol. 31 (2). P. 343–349.
6. Воробьева Н. М., Федорова Е. В., Баранова Н. И. Ванадий: биологическая роль, токсикология и фармакологическое применение // Биосфера: междисциплинарный научный и прикладной журнал. 2013. Т. 5, № 1.
7. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология / В. Г. Мизин [и др.]. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.

8. Adsorption and Desorption Characteristics of Vanadium (V) on Silica / Chundan Gan [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4377-5>.
9. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk // *Intern. J. Sci. and Res.* 2016. Vol. 5. P. 1290–1293.
10. Characterization of zeolite as sorbent for Ni (II) concentration in aqueous solutions / Jos'e Alejandro Ricardo-García [et al.] // *Microchemical J.* 2021. Vol. 164. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106064>.
11. Особенности сорбции ионов никеля и меди на бентонитовой глине Зырянского месторождения Курганской области / А. В. Костин [и др.] // *Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.* 2009. Вып. 1, № 12. С. 37–41.
12. Модифицирование и применение кремнегеля для очистки воды от ионов металлов / А. В. Свиридов [и др.] // *Химия и химическая технология.* 2008. Т. 51, вып. 12. С. 107–108.
13. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина [и др.] // *Химическая технология.* 2014. Т. 15, № 3. С. 167–172.
14. Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Тимошик О. А. Получение мезопористого кремнезема с высокой удельной поверхностью из остатков солянокислотного выщелачивания металлургических шлаков // *Сборник материалов IV Междунар. конф. по химии и химической технологии (Ереван, 23–27 сентября 2019).* 2019. С. 146–149.
15. Тимошик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г. Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства // *Труды Кольского научного центра.* 2019. Т. 11, № 1. С. 368–375.
16. Комбинированный способ комплексной переработки отвального шлака комбината «Печенганикель» / О. А. Тимошик [и др.] // *Вестник Кольского научного центра РАН.* 2020. Т. 12, № 4. С. 68–73.
17. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин [и др.]. М.: Наука, 1981. 216 с.
18. ГОСТ 10398-76. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М.: Стандартинформ, 2008
19. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
20. Folasegun Anthony Dawodu, Kovo Godfrey Akpomie. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay // *J. Materials Research and Technology.* 2014. Vol. 3, Issue 2. P. 129–141.
21. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica / Qiao-yu Song [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.
22. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk // *Intern. J. Sci. and Res.* 2016. Vol. 5. P. 1290–1293.
23. Das B., Mondal N. K. Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic study // *Univ. J. Environ Res Technol.* 2011. Vol. 1 (4). P. 515–530.
24. Tsia W. T., Chen H. R. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella based biomass // *J. Hazard Mater.* 2010. Vol. 175 (1–3). P. 844–849.
25. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust, thermodynamics and kinetics / M. E. Argun [et al.] // *J. Hazard Mater.* 2007. Vol. 141. P. 77–85.
26. Shiller K., Thilo E. Digarammy states V, depending on the pH of the medium // *Zs. anorgchem.* 1961. Vol. 310. P. 261–285.
27. Ганебных Е. В., Свиридов А. В., Мальцев Г. И., Извлечение никеля из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* 2015. Т. 58 (1). С. 45–50.

## References

1. Larsson M. A., Baken S., Smolders E., Cubadda F., Gustafsson J. P. Vanadium bioavailability in soils amended with blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, Vol. 296, pp. 158–165.
2. Costigan M., Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds. Concise International Chemical Assessment Documents 29. World Health Organization, Geneva. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 2001, 59 p.
3. *Vanadij i ego soedineniya (67). Seriya "Nauchnye obzory sovetsoj literatury po toksichnosti i opasnosti himicheskikh veshchestv"* [Vanadium and its compounds (67). The series "Scientific reviews of Soviet literature on the toxicity and danger of chemicals"]. Moskva, 1984.

4. *Vrednye himicheskie veshchestva. Neorganicheskie soedineniya V–VIII grupp* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of groups V–VIII]. Leningrad, Himiya, 1989, 592 p.
5. He Lu, Wang Bing-Bing, Liu Dan-Dan, Qian Ke-Sen, Xu Hong-Bo. Poly(ethyleneimine) functionalized organic-inorganic hybrid silica by hydrothermal-assisted surface grafting method for removal of nickel (II). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, Vol. 31 (2), pp. 343–349.
6. Vorob'eva N. M., Fedorova E. V., Baranova N. I. Vanadij: biologicheskaya rol', toksikologiya i farmakologicheskoe primenenie. [Vanadium: biological role, toxicology and pharmacological application]. *Biosfera: mezhdisciplinarnyj nauchnyj i prikladnoj zhurnal* [Biosphere: Interdisciplinary scientific and applied journal], 2013, Vol. 5, No. 1. (In Russ.).
7. Mizin V. G., Rabinovich E. M., Sirina T. P., Dobosh V. G. i dr. *Kompleksnaya pererabotka vanadievogo syr'ya: himiya i tekhnologiya* [Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2005, 416 p.
8. Chundan Gan, Meng Liu, Juan Lu, Jinyan Yang. Adsorption and Desorption Characteristics of Vanadium (V) on Silica. *Water Air Soil Pollut.* <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4377-5>.
9. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk. *International Journal of Science and Research*, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
10. Ricardo-García J. A., Enamorado-Horrutiner Y., Rodríguez-Fuentes G., 'on Pomares-Alfonso M. S., Villanueva-Tagle M. E. Characterization of zeolite as sorbent for Ni(II) concentration in aqueous solutions // *Microchemical Journal*, 2021, Vol. 164. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106064>.
11. Kostin A. V., Mostalygina L. V., Filisteev O. V., Buhtoyarov O. I. Osobennosti sorbcii ionov nikelya i medi na bentonitovoj gline Zyryanskogo mestorozhdeniya Kurganskoj oblasti. [Features of sorption of nickel and copper ions on bentonite clay of the Zyryansky deposit of the Kurgan region]. *Vestnik YUUrGU. Seriya "Himiya"* [Bulletin of SUSU. Chemistry Series], 2009, Vol. 1, No. 12, pp. 37–41. (In Russ.).
12. Sviridov A. V., Kostrov V. V., Akaev O. P., Onuchin A. I. Modificirovanie i primenenie kremnegelya dlya ochistki vody ot ionov metallov. [Modification and application of silica gel for water purification from metal ions]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2008, Vol. 51, No. 12, pp. 107–108. (In Russ.).
13. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Majorova E. A. Poluchenie amorfnogo kremnezema iz shlakov cvetnoj metallurgii i ego ispol'zovanie dlya magnezial'nyh vyazhushchih [Production of amorphous silica from non-ferrous metallurgy slags and its use for magnesia binders] *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2014, Vol. 15, No. 3, pp. 167–172. (In Russ.).
14. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A. Poluchenie mezoporistogo kremnezema s vysokoj udel'noj poverhnost'yu iz ostatkov solyanokislotojnogo vishchelachivaniya metallurgicheskikh shlakov. [Preparation of mesoporous silica with a high specific surface area from the remains of hydrochloric acid leaching of metallurgical slags]. *Sbornik materialov IV Mezhdunarodnoj konferencii po himii i himicheskoi tekhnologii. (Erevan, 23–27 sentyabrya 2019)* [Collection of materials of the IV International Conference on Chemistry and Chemical Technology. (Yerevan, September 23–27, 2019)], 2019, pp. 146–149.
15. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G. Vliyanie uslovij polucheniya amorfnogo kremnezema zol'-gel' metodom na ego svojstva. [Influence of conditions for obtaining amorphous silica by sol-gel method on its properties]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Proceedings of the Kola Scientific Centre], 2019, Vol. 11, No. 1, pp. 368–375. (In Russ.).
16. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Chernousenko E. V., Kasikov A. G. Kombinirovannyj sposob kompleksnoj pererabotki otval'nogo shlaka kombinata "Pechenganikel" [The combined method of complex processing of dump slag of the Pechenganikel combine]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2020, Vol. 12, No. 4, pp. 68–73. (In Russ.).
17. Muzgin V. N., Hamzina L. B., Zolotavin V. L., Bezrukov I. Ya. Analiticheskaya himiya vanadiya. [Analytical chemistry of vanadium]. Moskva, Nauka, 1981, 216 p.
18. *GOST 10398-76. Kompleksonometricheskij metod opredeleniya sodержaniya osnovnogo veshchestva* [GOST 10398-76. Complexometric method for determining the content of the basic substance]. Moskva, Standartinform, 2008.
19. Greg C., Sing K. *Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moskva, Mir, 1984, 306 p.



20. Folasegun Anthony Dawodu, Kovo Godfrey Akpomie. Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay. *Journal of Materials Research and Technology*, 2014, Vol. 3, Issue 2, pp. 129–141.
21. Qiao-yu Song, Meng Liu, Juan Lu, Yu-liang Liao, Li Chen, Jin-yan Yang. Adsorption and desorption characteristics of vanadium (V) on coexisting humic acid and silica. *Water Air Soil Pollut.* <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04839-w>.
22. Bhatnagar M. K., Patel A. Adsorption of Nickel (II) by Silica from Rice Husk. *International Journal of Science and Research*, 2016, Vol. 5, pp. 1290–1293.
23. Das B., Mondal N. K. Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Univ. J. Environ Res. Technol.*, 2011, Vol. 1 (4) pp. 515–530.
24. Tsia W. T., Chen H. R. Removal of malachite green from aqueous solution using low-cost chlorella based biomass. *J. Hazard Mater.*, 2010. Vol. 175 (1–3), pp. 844–849.
25. Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust, thermodynamics and kinetics. *J. Hazard Mater.*, 2007, Vol. 141, pp. 77–85.
26. Shiller K., Thilo E. Digarammy states V, depending on the pH of the medium. *Zs. Anorgchem*, 1961, Vol. 310, pp. 261–285.
27. Ganebnyh E. V., Sviridov A. V., Mal'cev G. I. Izvlechenie nikelya iz rastvorov vysokodispersnymi modifitsirovannymi alyumosilikatami. [Extraction of nickel from solutions with highly dispersed modified aluminosilicates]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya "Himiya i himicheskaya tekhnologiya"* [News of higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology Series], 2015, Vol. 58 (1), pp. 45–50. (In Russ.).

#### *Сведения об авторах*

**О. А. Тимощик** — магистрант 2-го года обучения;  
**Е. А. Щелокова** — кандидат технических наук;  
**А. Г. Касиков** — кандидат химических наук;  
**М. В. Брюханова** — магистрант 2-го года обучения.

#### *Information about the authors*

**O. A. Timoshchik** — second-year Master's Student;  
**E. A. Shchelokova** — PhD (Engineering);  
**A. G. Kasikov** — PhD (Chemistry);  
**M. V. Bryukhanova** — second-year Master's Student.

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
 The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 535:361:456.34:882  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.052

## **ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОНОВ B<sup>3+</sup> В СОСТАВЕ ФЛЮСА В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ LiNbO<sub>3</sub>:B**

**Роман Алексеевич Титов**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,  
Апатиты, Россия, r.titov@ksc.ru*

### **Аннотация**

Рассчитаны значения свободной энергии Гиббса образования боратов следовых количеств металлических примесей (Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PbB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) в шихте ниобата лития. Показано, что элемент бор, как активный комплексообразователь, в составе флюса В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может препятствовать переходу примесных металлов, неизбежно присутствующих в следовых количествах в шихте ниобата лития, в структуру кристалла ниобата лития.

### **Ключевые слова:**

монокристалл ниобата лития, флюс, шихта, следовые количества примесей, комбинационное рассеяние света, инфракрасное поглощение, изобарно-изотермический потенциал

### **Благодарности**

Автор благодарит д-ра хим. наук А. М. Калинкина, д-ра физ.-мат. наук Н. В. Сидорова и д-ра хим. наук С. А. Кузнецова за консультации и помощь в работе.

### **Финансирование**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).

Original article

## **INFLUENCE OF THE COMPLEXING ABILITY OF B<sup>3+</sup> CATIONS IN THE COMPOSITION OF В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FLUX ON THE CHARACTERISTICS OF LiNbO<sub>3</sub>:B CRYSTALS**

**Roman A. Titov**

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia, r.titov@ksc.ru*

### **Abstract**

The Gibbs energy of the borates formation of trace amounts of metallic impurities (Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, PbB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in the lithium niobate charge is calculated. It is shown that the element boron, as an active complexing agent, in the composition of the В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flux can prevent the transition of impurity metals, inevitably present in trace amounts in the charge of lithium niobate, into the structure of the lithium niobate crystal.

### **Keywords:**

lithium niobate single crystal, flux, charge, trace amounts of impurities, Raman light scattering, infrared absorption, isobaric-isothermal potential

### **Acknowledgment**

The author thanks Dr. Sc. (Chemistry) A. M. Kalinkin, Dr. Sc. (Phys. and Math.) N. V. Sidorov and Dr. Sc. (Chemistry) S. A. Kuznetsov for their advice and help in the work.

### **Funding**

This work was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-33-90025).

### **Введение**

Нелинейно-оптический кислородно-октаэдрический кристалл ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) является востребованным функциональным материалом электронной техники. На протяжении многих лет ниобат лития остается предметом активных исследований и дискуссий благодаря совокупности своих физических практически значимых характеристик (электро- и нелинейно-оптических коэффициентов, сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрических свойств) и находит многочисленные применения (в качестве сред для голографической записи информации, генерации второй гармоники и др.).

Для практических применений требуются кристаллы, обладающие высокой оптической и структурной однородностью, а также стойкостью к повреждению лазерным излучением. Для практического применения в качестве функциональных нелинейно-оптических материалов электронной техники, в частности, актуальны монокристаллы стехиометрического (LiNbO<sub>3стех</sub>, R = Li/Nb = 1) и близкого (0,946 < R < 1) к нему составов.

Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  сильно осложняется особенностями диаграммы состояния  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  в пределах фазы ниобата лития [1]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  можно получить тремя способами: из расплава, содержащего избыток щелочного компонента (58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ); из расплава конгруэнтного состава с использованием флюса  $\text{K}_2\text{O}$  (метод high temperature top seeded solution growth — HTTSSG) [2]; из расплава конгруэнтного состава с добавлением не более 2 мол. % флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  [3, 4]. Выращивание крупногабаритных кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $R = 0,946$ ), в отличие от кристаллов стехиометрического состава, хорошо отработано и не вызывает технологических трудностей. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  обладают существенно меньшей величиной коэрцитивного поля по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$  (~2,5 и ~23,0 кВ/см). При выращивании из расплава с 58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  характеризуются высокой неоднородностью состава вдоль оси роста кристалла из-за существенной разницы в концентрации щелочного компонента на границе кристалл-расплав, что ограничивает их использование в качестве функциональных нелинейно-оптических материалов электронной техники. Кроме того, таким способом невозможно получить крупногабаритные монокристаллы из-за необходимости использования значительного объема расплава. Метод HTTSSG, в свою очередь, позволяет получать из расплава конгруэнтного состава крупногабаритные, близкие к стехиометрическим кристаллы ниобата лития, при этом они, выращенные данным методом, обладают высокой оптической и структурной однородностью. Однако к недостаткам данного способа можно отнести высокое содержание в них составляющей флюса (~0,01–0,02 мас. %) в виде механически захваченной примеси калия, локализованной на дефектах кристалла.

В последние годы активное развитие получил метод выращивания близких к стехиометрическим кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава конгруэнтного состава с применением флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$  [3, 4]. Влияние, оказываемое бором на систему кристалл-расплав подробно изложено в работах [3–5]. Значительно меньшее внимание в литературе уделено бору, как активному комплексообразователю, способному оказывать влияние на вторичную структуру (подрешетку дефектов) и оптическое качество кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Важной частью этого является исследование условий образования боратов примесных металлов в расплаве системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ . Образование боратов в расплаве может привести к снижению фоторефракции в кристалле, повышению чистоты кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  путем «очистки» расплава через образование различных комплексов борпроизводных, неизбежно образующихся в расплаве, с регламентируемыми примесными катионами металлов. Необходимо отметить, что исследования влияния состава расплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  на тип и электрохимическую активность входящих в него комплексов, участвующих в высокотемпературной кристаллизации, из-за отсутствия необходимого оборудования и экспериментальных трудностей в настоящее время практически отсутствуют. Это объясняет необходимость интерпретации свойств расплава (различной электрохимической активности входящих в него ионных комплексов, роли легирующих элементов и отношения основных компонентов ( $\text{Li}/\text{Nb}$ )) через анализ и сравнительные исследования свойств уже выращенных монокристаллов. По этой причине из-за отсутствия возможности экспериментально подтвердить данную концепцию было актуально выполнить расчеты хотя бы «в первом приближении» энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) гипотетического образования ряда боратов примесных металлов в расплаве системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ . В литературе такие расчеты отсутствуют.

## Эксперимент

Кристаллы стехиометрического состава были выращены из расплава с избытком оксида лития (58,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Кристаллы конгруэнтного состава были выращены из расплава конгруэнтного состава (48,6 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , выращенные с использованием флюса  $\text{V}_2\text{O}_5$ , были получены с применением двух технологических схем: методов твердофазной лигатуры  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0,55, 0,69 и 0,83 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [6] и гомогенного легирования  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (1,24 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [7]. Первый метод заключается в твердофазном взаимодействии прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с последующим получением гранулированной шихты в процессе прокалывания смеси в температурной области предплавления (1240–1250 °С). Метод гомогенного легирования подразумевает введение борсодержащего реагента ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) в ниобиевый режкстракт, полученный в процессе экстракционного передела технической гидроокиси ниобия до высокочистой. Содержание бора в выращенных кристаллах находилось на уровне следовых количеств примерно  $10^{-4}$  мас. %.

Для теоретического подтверждения выдвигаемой гипотезы «очистки» расплава системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  путем комплексования катионов примесных металлов борпроизводными был произведен расчет изобарно-изотермического потенциала образования ряда боратов ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ,

$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ ) в удовлетворяющем температурном интервале применимости уравнений истинной теплоемкости с учетом фазовых переходов (ф/п) участников реакций согласно методике, изложенной в [8]. Справочные данные необходимых термодинамических величин представлены в [9–13].

Расчет изобарно-изотермического потенциала производился в температурном интервале ( $\Delta T = 298,15 - 1573,15$  К), так как именно в расплавленном состоянии может реализоваться образование боратов. Однако для некоторых боратов, из-за ограниченного по температурному диапазону применимости уравнения теплоемкости, вычисления выполнены при меньшей температуре.

Расчет энергии Гиббса «в первом приближении» выполняется по формуле [8]

$$\Delta G_T = \Delta H_{298,15} - T \Delta S_{298,15}, \quad (1)$$

где  $\Delta G_T$  — изобарно-изотермический потенциал рассматриваемого химического процесса при температуре  $T$  (кДж/моль);  $\Delta H_{298,15}$  и  $\Delta S_{298,15}$  — изменение энтальпии и энтропии химического процесса при температуре 298,15 К, равное разнице сумм соответствующих величин продуктов и реагентов химической реакции (кДж/моль и Дж/моль·К).

Однако для наиболее правильного расчета изменения изобарно-изотермического потенциала с ростом температуры необходимо использовать в расчетах уравнение истинной теплоемкости и в удовлетворяющем ее применению интервале температур учитывать энергетические изменения, связанные с ф/п каждого из участников реакции. Используя уравнение истинной теплоемкости, отвечающей бесконечно малому приращению теплоты при бесконечно малом изменении температуры, можем перейти от значений термодинамических функций при одной температуре (298,15 К) к их значениям при другой, входящей в интервал применимости уравнения теплоемкости.

Вычисление свободной энергии Гиббса с применением уравнения теплоемкости и учетом ф/п заключается в следующем [8]. Осуществляется расчет  $\Delta H_{298,15}$  и  $\Delta S_{298,15}$  рассматриваемой химической реакции при температуре 298,15 К по уравнениям:

$$\Delta H_{298,15} = \sum H_{298,15} (\text{продуктов}) - \sum H_{298,15} (\text{реагентов}); \quad (2)$$

$$\Delta S_{298,15} = \sum S_{298,15} (\text{продуктов}) - \sum S_{298,15} (\text{реагентов}). \quad (3)$$

Считаем, что уравнение теплоемкости имеет вид:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2, \quad (4)$$

где  $\Delta C_p$  — теплоемкость (Дж/моль·К);  $a$ ,  $b$  и  $c$  — постоянные, характерные для каждого конкретного вещества;  $T$  — расчетная температура (в Кельвинах), вычисляют коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости рассматриваемой реакции от температуры ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) по уравнению

$$\Delta C_p = \sum C_p (\text{продуктов}) - \sum C_p (\text{реагентов}). \quad (5)$$

Зависимость энтальпии ( $\Delta H_T$ ) и энтропии ( $\Delta S_T$ ) от уравнения теплоемкости при заданной температуре  $T$  можно представить следующим образом:

$$\Delta H_T = \Delta a \cdot T + 1/2 \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + x, \quad (6)$$

$$\Delta S_T = \Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - 1/2 \Delta c \cdot T^{-2} + y, \quad (7)$$

где  $x$  и  $y$  — постоянные интегрирования, которые можно вычислить, зная  $\Delta H_{298,15}$  и  $\Delta S_{298,15}$ :

$$x = \Delta H_{298,15} - \Delta a \cdot 298,15 - 1/2 \Delta b \cdot 298,15^2 + \Delta c \cdot 298,15^{-1}, \quad (8)$$

$$y = \Delta S_{298,15} - \Delta a \cdot \ln 298,15 - \Delta b \cdot 298,15 + 1/2 \Delta c \cdot 298,15^{-2}. \quad (9)$$

Используя постоянные интегрирования  $x$  и  $y$ , по уравнениям (6 и 7) находят значения  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T$  при температуре ф/п ( $T_{\text{ф/п}}$ ). Энтальпия ф/п ( $H_{\text{ф/п}}$ ) соответствует теплоте ф/п и обратна ей по знаку (10), а энтропия ф/п ( $\Delta S_{\text{ф/п}}$ ) есть частное от деления энтальпии ф/п ( $H_{\text{ф/п}}$ ) на  $T_{\text{ф/п}}$  (11):

$$\Delta H_{\text{ф/п}} = -Q_{\text{ф/п}}, \quad (10)$$

$$\Delta S_{\text{ф/п}} = \Delta H_{\text{ф/п}} / T_{\text{ф/п}}, \quad (11)$$

$\Delta H_{\text{ф/п}}$  и  $\Delta S_{\text{ф/п}}$  являются табличными величинами. Их необходимо учитывать при расчете свободной энергии Гиббса выше температуры ф/п, для чего необходимо провести алгебраическое суммирование рассчитанных с использованием уравнений (6 и 7)  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T$  соответственно, с  $\Delta H_{\text{ф/п}}$  и  $\Delta S_{\text{ф/п}}$ , учитывая, продукт (+) или реагент (–) претерпевает ф/п. Затем продолжают расчет так же, как и от температуры 298,15 К.

В конечном счете уравнение зависимости свободной энергии Гиббса от требуемой температуры с учетом всех ф/п примет вид:

$$\Delta G_T = x + (\Delta a - y) T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \Delta c \cdot T^{-1}. \quad (12)$$

### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам комплексного исследования структурных особенностей и оптических свойств [3–5], флюс  $B_2O_3$  оказывает комплексное влияние на систему расплав-кристалл и структуру выращенного кристалла. Кристаллы  $LiNbO_3:B$  обладают повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешетки (по сравнению с кристаллом  $LiNbO_{3\text{конг}}$ ) и отличаются более высокой оптической однородностью и более низким эффектом фоторефракции по сравнению с кристаллом  $LiNbO_{3\text{стех}}$ . В первую очередь бор, будучи сильным комплексообразующим агентом, определенным образом структурирует расплав и связывает избыточный в расплаве конгруэнтного состава ниобий. Это приводит к выравниванию коэффициентов распределения лития и ниобия ( $K_{Li}$  и  $K_{Nb}$ ). Во-вторых, присутствие катионов бора в структуре кристалла препятствует образованию структурных дефектов ( $Nb_{Li}$ ). Снижение концентрации  $Nb_{Li}$  реализуется следующим образом. Следовые количества катионов бора ( $\sim 10^{-4}$  вес. %), благодаря маленькому ионному радиусу ( $0,15 \text{ \AA}$  для  $B(III)^{3+}$ ), локализуются в гранях вакантных тетраэдрических пустот структуры кристалла  $LiNbO_3:B$ , граничащих с литиевым или вакантным октаэдром, либо в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-тетраэдрические слои [4]. Следовой концентрации бора в кристалле оказывается достаточно для снижения концентрации точечных дефектов в определенном объеме кристалла. Вероятность присутствия дефекта  $Nb_{Li}^{4+}$  и катиона бора  $B^{3+}$  в составе группы  $[BO_3]^{3-}$  рядом будет минимальна, поскольку энергия кулоновского взаимодействия катиона бора с фрагментом структуры кристалла в данном случае резко возрастет из-за близкорасположенных одноименных зарядов [4].

Помимо структурных дефектов  $Nb_{Li}$ , влияние на характеристики кристалла оказывают примесные катионы металлов (Al, Ca, Pb и др.), неизбежно присутствующие в следовых количествах структуре кристалла. Наличие примесных катионов негативно сказывается на окрашивании кристаллов [14, 15], появлении в них эффекта фоторефракции и центров рассеяния. В работе [16] авторы осуществили очистку расплава от катионов  $Al^{3+}$  через образование высокотемпературного малорастворимого алюмобората состава  $Al_3BO_3$ , что позволило удалить некоторое количество  $Al_2O_3$  из реакционной смеси.

Под свободной энергией Гиббса понимают величину, изменение которой при протекании химического взаимодействия отображает изменение внутренней энергии системы, т. е. какая доля полной энергии системы в заданных условиях необходима для осуществления химического превращения либо получена в результате его осуществления. Свободная энергия Гиббса позволяет оценить принципиальную возможность протекания химического взаимодействия: при постоянных давлении и температуре реакция самопроизвольно протекает в направлении убывания энергии Гиббса ( $G < 0$ ), в случае  $G > 0$  равновесие смещается в сторону реагентов, при  $G = 0$  устанавливает равновесие.

На основе состава регламентируемых примесных катионов металлов в шихте конгруэнтного состава [4] и доступных данных термодинамических величин [9–13] нами был рассмотрен следующий ряд гипотетически возможных химических взаимодействий в системе  $Li_2O-Nb_2O_5-B_2O_3$ :



Результаты расчетов энергии Гиббса для реакций (13–21) приведены в таблице. Согласно приведенным в ней отрицательным значениям  $\Delta G_T$  можно предположить, что связывание примесных металлов (Al, Ca, Pb) борпроизводными в расплаве с теоретической точки зрения осуществимо.

Влияние на характеристики выращенного кристалла  $LiNbO_3:B$  связанных в расплаве примесных металлов бором невелико. Кроме того, на фоне результирующего влияния бора на катионную подрешетку выращенных кристаллов в составе группы  $[BO_3]^{3-}$  и выравнивания коэффициентов распределения  $K_{Li}$  и  $K_{Nb}$  в процессе роста кристаллов  $LiNbO_3:B$  вклад в снижение эффекта фоторефракции и дефектности, согласно выдвигаемой концепции, вероятнее всего, незначителен. Однако комплексное

Энергия Гиббса,  
рассчитанная для химических реакций  
в расплаве конгруэнтного состава  
с применением флюса  $\text{V}_2\text{O}_3$

№ п/п	Соединение	$\Delta G$ , кДж/моль	$T$ , К
1	$\text{LiBO}_2$	-179,504	1573
2	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-217,706	1573
3	$\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$	-142,195	1107
4	$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$	-86,528	1308
5	$\text{CaB}_2\text{O}_4$	-112,586	1573
6	$\text{CaB}_4\text{O}_7$	-116,118	1573
7	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	-181,428	1573
8	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$	-234,669	1573
9	$\text{PbB}_2\text{O}_4$	-39,873	1400

влияние всех трех факторов воздействия на систему расплав-кристалл позволяет извлечь полезную информацию для создания технологии получения близких к стехиометрическим кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , обладающих повышенным упорядочением структурных единиц катионной подрешетки, пониженной концентрацией точечных дефектов и высоким оптическим качеством.

### Заключение

Применение флюса  $\text{V}_2\text{O}_3$  оказывает многофакторное воздействие на систему кристалл-расплав: выравнивает коэффициенты распределения  $K_{\text{Li}}$  и  $K_{\text{Nb}}$  в расплаве конгруэнтного состава, способствуя повышению стехиометрии кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ; понижает концентрацию структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  за счет образования группы  $[\text{VO}_3]^{3-}$ ; способствует повышению упорядочения

структурных единиц катионной подрешетки кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .

Отрицательные значения энергии Гиббса рассмотренных химических процессов образования боратов ( $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{PbB}_2\text{O}_4$ ) в расплаве системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_3$  позволили теоретически подтвердить выдвигаемую ранее концепцию о способности борпроизводных связывать регламентируемые катионные примеси металлов в расплаве, тем самым дополнительно повышая степень чистоты близких к стехиометрическим кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ .

### Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate / K. Lengyel [et. al] // Applied Physics Reviews. 2015. Vol. 2, I. 4. P. 40601 (1–28).
3. Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , выращенных из шихты, содержащей  $\text{V}_2\text{O}_3$  / Р. А. Титов [и др.] // Журнал технической физики. 2021. Т. 91, № 1. С. 64–71.
4. Особенности локализации катионов  $\text{V}^{3+}$  в структуре кристалла  $\text{LiNbO}_3$  и их влияние на свойства кристалла / Н. В. Сидоров [и др.] // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62, № 2. С. 235–543.
5. 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.
6. Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. № 5 (31). С. 434–438.
7. Маслбоева С. М., Кадырова Г. И., Арутюнян Л. Г. Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{B})$  и шихты  $\text{LiNbO}_3(\text{B})$  // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 433–440.
8. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин / под ред. чл.-корр. АН СССР А. И. Тугаринова. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
9. NIST Chemistry WebBook // NIST Standard Reference Database. 2018. No. 69. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 01.03.2021).
10. Глушко В. П. База данных «Термодинамические константы веществ. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения: 01.03.2021).
11. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1977. 950 p.
12. JANAF Thermochemical Tables Third Edition / M. W. Chase [et. al]. Midland: Thermal Group, 1985. 1856 p.
13. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. 7-е изд. СПб.: Химия, 1974. 200 с.

14. Яничев А. А. Процессы разупорядочения в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Апатиты, 2011. 152 с.
15. Габриелян В. Т. Исследование условий выращивания и некоторых физических свойств электрооптических и акустических монокристаллов-ниобата лития, молибдата свинца, германата свинца: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.18. М., 1978. 23 с.
16. Леонюк Н. И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 3. С. 546–554.

## References

1. Sidorov N. V., Volk T. R., Mavrin B. N., Kalinnikov V. T. *Niobat litiya: defekty, fotorefrakciya, kolebatel'nyj spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moskva, Nauka, 2003, 255 p.
2. Lengyel, K. Peter A., Kovacs L. Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravecz G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2, I. 4, pp. 40601 (1-28).
3. Titov, R. A. Voskresenskij V. M., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Osobennosti struktury i opticheskie svojstva nominal'no chistyh kristallov  $\text{LiNbO}_3$ , vyrashchennyh iz shihty, sodержashchej  $\text{B}_2\text{O}_3$  [Structural features and optical properties of nominally pure  $\text{LiNbO}_3$  crystals grown from a charge containing  $\text{B}_2\text{O}_3$ ]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 2021, Vol. 91, No. 1, pp. 64–71. (In Russ.).
4. Sidorov N. V., Titov R. A., Voskresenskij V. M., Palatnikov M. N. Osobennosti lokalizacii kationov  $\text{B}^{3+}$  v strukture kristalla  $\text{LiNbO}_3$  i ih vliyanie na svojstva kristalla [Features of localization of  $\text{B}^{3+}$  cations in the structure of the  $\text{LiNbO}_3$  crystal and their effect on the properties of the crystal]. *Zhurnal strukturnoj himii* [Journal of Structural Chemistry], 2021, Vol. 62, No. 2, pp. 235–543. (In Russ.).
5. Palatnikov, M. N., Sidorov N. V., Titov R. A. Teplyakova N. A., Makarova O. V. Fiziko-himicheskie i opticheskie karakteristiki kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz rasplavov, legirovannyh borom [Physicochemical and optical characteristics of lithium niobate crystals grown from melts doped with boron]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2018, No. 6, pp. 5–15. (In Russ.).
6. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V. Poluchenie i svojstva kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannyh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials Science], 2015, No. 5 (31), pp. 434–438. (In Russ.).
7. Masloboeva S. M., Kadyrova G. I., Arutyunyan L. G. Sintez i issledovanie fazovogo sostava tverdyh prekursorov  $\text{Nb}_2\text{O}_5\langle\text{B}\rangle$  i shihty  $\text{LiNbO}_3\langle\text{B}\rangle$ . [Synthesis and investigation of the phase composition of solid precursors  $\text{Nb}_2\text{O}_5\langle\text{B}\rangle$  and  $\text{LiNbO}_3\langle\text{B}\rangle$  charge]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2016, Vol. 61, No. 4, pp. 433–440. (In Russ.).
8. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Hodakovskij I. L. *Spravochnik termodinamicheskikh velichin*. [Handbook of Thermodynamic Quantities]. Moskva, Atomizdat, 1971, 240 p.
9. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database, 2018, No. 69. Available at: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 01.03.2021).
10. Glushko V. P. *Baza dannyh "Termodinamicheskie konstanty veshchestv"* [Database "Thermodynamic constants of substances"], 2019. Available at: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html/welcom.html> (accessed 01.03.2021).
11. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin, Springer-Verlag GmbH, 1977, 950 p.
12. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N. JANAF Thermochemical Tables. Midland, Thermal Group, 1985, 1856 p.
13. *Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin* [A brief reference of physico-chemical quantities]. Sankt-Peterburg, Himiya, 1974, 200 p.
14. Yanichev A. A. *Processy razuporyadocheniya v fotorefraktivnyh monokristallah niobata litiya i ih proyavlenie v spektrah kombinacionnogo rasseyaniya. Diss. kand. fiz.-mat. nauk*. [Disordering processes in photorefractive single crystals of lithium niobate and their manifestation in Raman spectra. PhD Sci. (Physical and Mathematical) diss.]. Apatity, 2011, 152 p.

15. Gabrielyan V. T. *Issledovanie usloviy vyrashchivaniya i nekotoryh fizicheskikh svoystv elektroopticheskikh i akusticheskikh monokristallov-niobata litiya, molibdata svinca, germanata svinca. Avtoref. diss. kand. fiz.-mat. nauk.* [Investigation of growing conditions and some physical properties of electro-optical and acoustic single crystals-lithium niobate, lead molybdate, lead germanate. PhD Sci. (Physical and Mathematical) abstract of diss.]. Moskva, 1978, 23 p.
16. Leonyuk N. I. Vyrashchivanie novyh opticheskikh kristallov iz borosoderzhashchih rastvorov-raspлавov [Cultivation of new optical crystals from boron-containing solutions-melts]. *Kristallografiya* [Crystallography], 2008, Vol. 53, No. 3, pp. 546–554. (In Russ.).

***Сведения об авторах***

**Р. А. Титов** — аспирант.

***Information about the authors***

**R. A. Titov** — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.



Научная статья  
УДК 662.613.11  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.053

## АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

**Мухайё Абраловна Хошимхонова<sup>1✉</sup>, Аминжон Нуриллоевич Бозоров<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>ГУП «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете им. И. Каримова,  
г. Ташкент, Узбекистан

<sup>1,2</sup>amin\_109@inbox.ru

### Аннотация

В статье исследуется сорбционный метод извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из золошлаковых отходов Ново-Ангренской ТЭС. В связи с этим возможность извлечения РЗЭ из кислых растворов на катионите Purolite C100-H была исследована на примере одного из РЗЭ — лантана. Кроме того, была изучена зависимость сорбции лантана на катионите Purolite C-100N от pH раствора, а также зависимость сорбции лантана на катионите Purolite C-100N от концентрации равновесного раствора. Кроме того, сорбция лантана рассчитывалась по разнице концентраций в исходном и равновесном растворах.

### Ключевые слова:

редкоземельные элементы (РЗЭ), кислотный реагент, катионит, сульфогруппа, статическая обменная емкость, сорбент

Original article

## ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL PROCESS OF PROCESSING ASH AND SLAG WASTE FROM CHPP

**M. A. Khoshimkhonova<sup>1✉</sup>, A. N. Bozorov<sup>2</sup>**

State Unitary Enterprise "Fan va tarakkiyot" at Tashkent State Technical University the named after I. Karimov,  
Tashkent, Uzbekistan

<sup>1,2</sup>amin\_109@inbox.ru

### Abstract

This article studies sorption method of extraction of rare earth elements (REEs) from ash and slag waste of Novo-Angren TPP. In this regard, the possibility of extracting REE from acidic solutions on the Purolite C100-H cation exchanger was investigated in the example of one of the REEs, lanthanum. Furthermore, dependence of the sorption of lanthanum on Purolite C-100N cation exchanger on pH of solution and dependence of the sorption of lanthanum on the Purolite C-100H cation exchanger on the concentration of the equilibrium solution were studied. In addition, lanthanum sorption was calculated from the difference in concentrations in the initial and equilibrium solutions.

### Keywords:

rare earth elements (REEs), acidic reagent, cation exchanger, sulfo group, static exchange capacity, sorbent

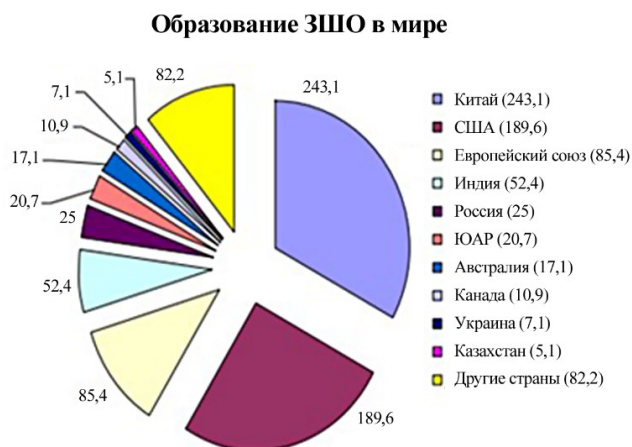
Техногенные отходы, образующиеся в результате сгорания твердого топлива в ТЭС-золошлаковые отходы (ЗШО), представляют мировую проблему (рис. 1).

Узбекистан входит в число других стран по накоплению ЗШО с общим объемом более 12,5 млн т. Согласно данным руководства АО "Yangi Angren IES", ТЭС является единственным крупным энергопредприятием, потребляющим от 2,5 до 3,0 млн т в год бурого угля Ангренского угольного месторождения и образующим 130 тыс. т в год золошлаковых отходов.

В настоящее время в золоотвалах этих теплостанций уже заложено на хранение порядка 12,0 млн т отходов (рис. 2).

Золошлаковые отходы ТЭС наиболее широко используются в цементной промышленности в качестве медленноотвердеющего самостоятельного вяжущего для дорожного строительства — как активная гидравлическая добавка в сочетании с неорганическими, битумными или полимерно-битумными вяжущими, в качестве наполнителя или малоактивной добавки взамен части цемента [1–6].

За счет технической реконструкции Ново-Ангренской ТЭС, вызванной необходимостью увеличения доли сжигаемого угля в топливном балансе станций, золошлаковые отходы будут достигать 1,2 млн т в год.



**Рис. 1.** Объемы образования ЗШО, млн т

расширить сырьевую базу для производства этих металлов.

Это, в свою очередь, потребует выделения более значительных земельных площадей под золоотвалы, использования еще большего количества воды, установки трубопроводов, насосных агрегатов для перекачки золошлаковой пульпы до места утилизации и, как следствие, приведет к ухудшению экологической обстановки региона. Кроме того, их содержание требует больших эксплуатационных затрат, влияющих на повышение себестоимости производства энергоносителей.

Вместе с тем отвальные золошлаки содержат значительные количества ценных компонентов, таких как железо, алюминий, редкие и редкоземельные металлов и др., их комплексная переработка может существенно



**Рис. 2.** Карта расположения ЗШО Ангренской и Ново-Ангренской ТЭС

Выполненные нами исследования показали, что в отдельных пробах золы обнаружено высокое содержание редких, благородных, редкоземельных и попутных элементов в золах ТЭС Ангрена (по данным рентгенофлуоресцентного и пробирного анализа): Cu — 500 г/т, Mo — 50–100 г/т, La — 150 г/т, Y — 1000 г/т, Yb — 100 г/т, Ge — 10–100 г/т.

По химическому и вещественному составу топливные шлаки представляют собой гетерогенную систему с переменным составом; где главными компонентами является кислотный SiO<sub>2</sub> и основные оксиды CaO, Fe реже MgO, а также нейтральные Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При комплексной переработке 100 тыс. т ЗШО при среднем содержании оксида железа в 22–24 %, двуокиси кремния 36–42 % при переработке 100 тыс. т и сквозного извлечения 80 % можно получить:

- SiO<sub>2</sub> — 32 тыс. т;
- вторичный уголь — до 10–12 тыс. т;
- железорудный концентрат — до 1,5–2,0 тыс. т;
- драгоценные металлы — 20–60 кг.

Однако техногенные месторождения существенным образом отличаются от природных месторождений. За счет воздействия климатических условий происходит трансформация отходов и их формирование в совершенно иные. Накопленные за многие годы техногенные отходы обладают уникальным минеральным составом и зачастую имеют сложное, нехарактерное для природных месторождений распределение полезных компонентов.

Аналогичные исследования выполнены для установления элементного и минералогического состава ЗШО. По данным рентгенофлуоресцентного и пробирного анализа установлено содержание редких, благородных, редкоземельных и попутных элементов в золах ТЭС Ангрена:

Au — > 0,2 г/т (пробирный анализ), 10 г/т (спектральный анализ);

Ag — 2 г/т (пробирный анализ), 20 г/т (спектральный анализ);

Cu — 500 г/т; Zn — 0,2 %; Pb — 0,3 %; Mo — 50–100 г/т; La — 150 г/т; Y — 1000 г/т;

Yb — 100 г/т; Ge — 10–100 г/т; V — 0,014%.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) установлено наличие в исходной золе следующих фаз основных золообразующих элементов:

- аморфная фаза (характерные размытые пики);
- фаза  $\alpha$ -кварца (основной пик 22 град.);
- фаза алюмосиликатов типа силлиманита —  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  или муллита —  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

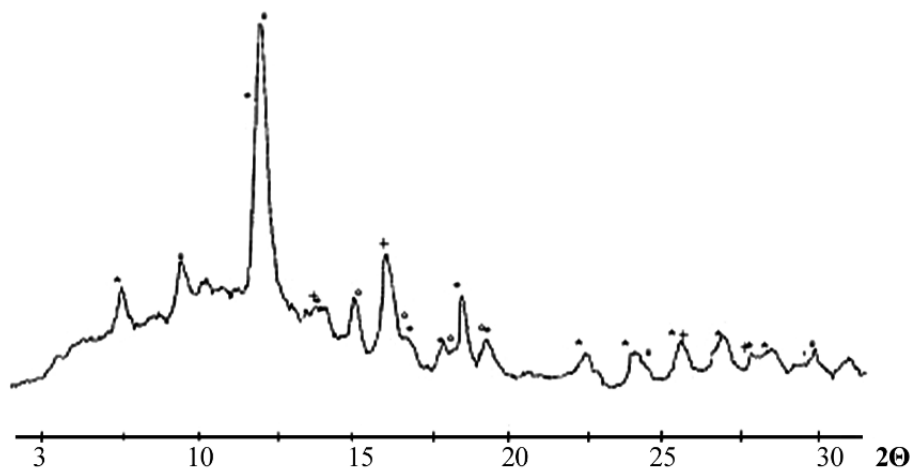


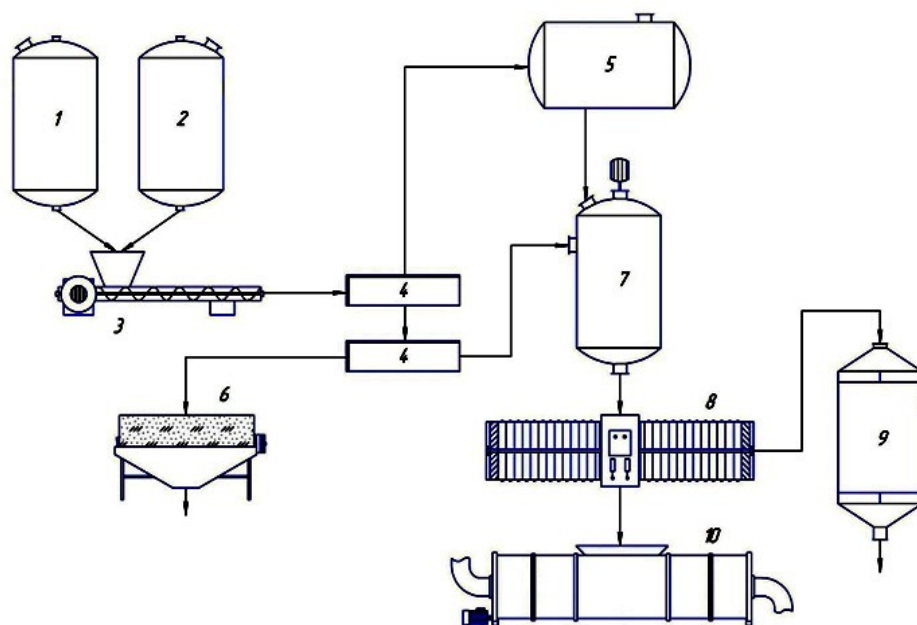
Рис. 3. Дифрактограмма ЗШО

При гидрощелочной обработке увеличивается количество  $\alpha$ -кварца и, одновременно, уменьшается количество аморфной фазы. Более высокая реакционная способность аморфной части золы позволяет прогнозировать эффективность гидрощелочной обработки золы по количеству аморфной составляющей.

Таким образом, в результате проведенных систематических исследований установлены физико-химические особенности отходов, представляющих собой технологическую минералогическую техногенных отходов. Последнее является научной основой для разработки комплексной технологии переработки.

В составе золошлаковой смеси кроме золы и шлака постоянно присутствуют частицы несгоревшего топлива (недожог), количество которого составляет порядка 20 %. Количество золы уноса, в зависимости от типа котлов, вида топлива и режима его сжигания может составлять до 70 % от массы смеси, шлака 10 %, в том числе белой пены, состоящей из алюмосиликатных полых микросфер. Благодаря правильной сферической форме и низкой плотности, микросферы обладают свойствами прекрасного наполнителя в самых разнообразных изделиях.

Исходя из технолого-минералогических особенностей разработанная комплексная технология переработки ЗШО предусматривает использование ряда технологических операций, включающих флотацию для отделения несгоревшего угля (недожог) являющийся товарным продуктом, мокрую магнитную сепарацию для отделения железа и фторидную технологию получения двуоксида кремния — «белой сажи» исходного сырья для получения кремния (рис. 4). Оставшиеся после удаления углерода, кремнезема, железа, глинозема шламы содержат редкие и редкоземельные металлы с высокой концентрацией.



**Рис. 4.** Схема цепи аппаратов по получению Fe и SiO<sub>2</sub>:

1, 2 — бункер; 3 — смеситель; 4 — печь; 5 — емкость для воды; 6 — магнитный сепаратор; 7 — реактор для гидролиза; 8 — фильтр; 9 — выпарная установка; 10 — сушильная установка

#### Список источников

1. Распределение РЗЭ в нетрадиционных видах сырья / Т. О. Камолов [и др.] // Композиционные материалы: науч.-техн. и производств. журн. 2017. Вып. 4.
2. Структурный состав и морфологические особенности золы уноса / Т. О. Камолов [и др.] // Композиционные материалы: науч.-техн. и производств. журн. 2018. Вып. 2.
3. Кинетические закономерности извлечения ценных компонентов из золы уноса углей Ангрэн-Алмалыкского рудного района / Т. О. Камолов [и др.] // Композиционные материалы: науч.-техн. и производств. журн. 2018. Вып. 3.
4. Электронно-микроскопическое исследование золошлаковых материалов / Т. О. Камолов [и др.] // Композиционные материалы: науч.-техн. и производств. журн. 2019. Вып. 1.
5. Coupling geochemical, mineralogical and microbiological approaches to assess the health of contaminated soil around the Almalyk mining and smelter complex / N. Shukurov [et al.] // Uzbekistan. Science of the Total Environment. 2014. No. 476-477. P. 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.031>.
6. Pen-Mouratov S., Shukurov N., Steinberger Y. Soilfree-living nematodes as indicators of both industrial pollution and grazing activity in Central Asia // Ecological Indicators. 2016. No. 10. P. 955–967. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.02.005>.

#### References

1. Kamolov T. O., Sharipov H. T., Hoshimhonova M. A., Trusebekov A. H. Raspreделение RZE v netradicionnyh vidah syr'ya [Distribution of REE in non-traditional types of raw materials]. *Kompozicionnye materialy* [Composite materials], 2017, Vol. 4.
2. Kamolov T. O., Sharipov H. T., Ochilov M. T., Ahmedova F. S., Ikramova M. G., Rahmatova N. Strukturnyj sostav i morfoloicheskie osobennosti zoly unosa [Structural composition and morphological features of fly ash]. *Kompozicionnye materialy* [Composite materials], 2018, Vol. 2.
3. Kamolov T. O., Ahmedova F. S., Abdullaev O. H., Navr'yzov F. M. Kineticheskie zakonomernosti izvlecheniya cennyh komponentov iz zoly unosa uglej Angren-Almalyk'skogo rudnogo rajona [Kinetic regularities of extraction of valuable components from the fly ash of coals of the Angren-Almalyk ore region]. *Kompozicionnye materialy* [Composite materials], 2018, Vol. 3.
4. Kamolov T. O., Hoshimov U. F., Razhabov B. N., Hoshimhanova M. A. Elektronno-mikroskopicheskoe issledovanie zoloshlakovyh materialov [Electron microscopic examination of ash and slag materials]. *Kompozicionnye materialy* [Composite materials], 2019, Vol. 1.

5. Shukurov N., Kodirov O., Peitzsch M., Kersten M., Pen-Mouratov S., Steinberger Y. Coupling geochemical, mineralogical and microbiological approaches to assess the health of contaminated soil around the Almalyk mining and smelter complex. Uzbekistan. Science of the Total Environment, 2014, No. 476–477, pp. 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.031>.
6. Pen-Mouratov S., Shukurov N., Steinberger Y. Soilfree-living nematodes as indicators of both industrial pollution and grazing activity in Central Asia. Ecological Indicators, 2016, No. 10, pp. 955–967. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.02.005>

*Сведения об авторах*

**М. А. Хошимхонова** — самостоятельный соискатель;

**А. Н. Бозоров** — младший научный сотрудник.

*Information about the authors*

**M. A. Khoshimkhonova** — Independent Applicant;

**A. N. Bozorov** — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 20.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 20.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 661.1  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.054

## ОЦЕНКА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*Анна Васильевна Цырятьева<sup>1✉</sup>, Вера Владимировна Тюкавкина<sup>2</sup>*

*<sup>1, 2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

*<sup>1</sup>a.tsyriateva@ksc.ru*

*<sup>2</sup>v.tiukavkina@ksc.ru*

### Аннотация

В настоящей работе проведено исследование фотокаталитической активности титаносиликатных порошков синтетического происхождения, имеющих различия по фазовому составу и удельной поверхности. Дана оценка эффективности разложения красителя метиленового синего при наличии титаносиликатных добавок в водной среде под воздействием ультрафиолетового и видимого света. Определена прочность цементного камня, модифицированного титаносиликатной добавкой, а также изучена его способность к самоочищению под воздействием ультрафиолетового и видимого света.

### Ключевые слова:

титаносиликатный порошок, диоксид титана, фотокаталитическая активность, метод фотоколметрии

### Благодарность

Выражаем благодарность д-ру техн. наук, главному научному сотруднику Л. Г. Герасимовой за предоставление проб титаносиликатных порошков.

Original article

## EVALUATION OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANOSILICATE POWDERS OF SYNTHETIC ORIGIN

*Anna V. Tsyryatieva<sup>1✉</sup>, Vera V. Tyukavkina<sup>2</sup>*

*<sup>1, 2</sup>Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia*

*<sup>1</sup>a.tsyriateva@ksc.ru*

*<sup>2</sup>v.tiukavkina@ksc.ru*

### Abstract

In this work, a comparative study of the photocatalytic activity of synthetic titanosilicate powders with differences in phase composition and specific surface area was carried out. Evaluation of the efficiency of decomposition of the dye methylene blue in the presence of titanosilicate additives in an aqueous medium under ultraviolet and visible light sources is given. The self-cleaning ability of titanosilicate-modified cement stone was studied by exposure to ultraviolet and visible light using ImageJ software. The strength of a cement stone modified with a titanosilicate additive has been determined, and its ability to self-cleaning under the influence of ultraviolet and visible light has been studied.

### Keywords:

titanosilicate powder, titanium dioxide, photocatalytic activity, photocolometry method

### Acknowledgment

We express our gratitude to Dr. Sc. (Tech.), Chief Scientific Associate L. G. Gerasimova, for providing samples of titanosilicate powders.

С позиции строительного материаловедения серьезной социально-экономической проблемой является загрязнение фасадов зданий и памятников в результате оседания на их поверхности летучих органических соединений, ароматических и полиароматических соединений, которые адсорбируются на строительных материалах и являются субстратом для пыли. Существенным достижением последних лет являются фотокаталитически активные цементные композиты, в том числе цементы и бетон, приготовленные с использованием наночастиц диоксида титана [1]. Нанодисперсные частицы диоксида титана под действием ультрафиолетового (УФ) излучения способствуют самоочищению материалов за счет разложения органических соединений до углекислого газа и воды [2].

Мировой опыт показывает, что диоксид титана со структурой анатаза является широкоцелевым и наиболее часто используемым фотокатализатором. Среди множества полупроводников он обладает рядом преимуществ: химической стабильностью, низкой ценой, высокой фотокаталитической активностью и нетоксичностью [3]. Несмотря на плюсы его использования, спектр поглощения диоксида титана ограничен только ультрафиолетовой областью солнечного излучения (длина волны менее 400 нм).

В последние годы все больше работ направлено на развитие фотокатализаторов, активных под воздействием видимого света. В настоящее время допирование [4] структуры диоксида титана переходными металлами или другими веществами [5] является наиболее перспективным подходом для модифицирования  $TiO_2$ , позволяющим расширить спектр его поглощения, а также повысить фотокаталитическую активность. Известно, что при допировании диоксида титана кремнеземом происходит его сенсбилизация к видимому спектра света [6]. Диоксид кремния применяется в качестве носителя активной фазы катализаторов и фотокатализаторов благодаря его уникальным физико-химическим свойствам. Введение оксидов переходных металлов в матрицу  $TiO_2$  повышает стабильность каталитически активных фаз [7].

В данной работе в качестве добавок была использована серия титаносиликатных техногенных продуктов, являющихся отходом технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента со структурой, подобной минералу иванюкит [8].

Задача настоящего исследования состояла в оценке возможности использования титаносиликатных порошков в составе цементных композиций для придания им способности к самоочищению. С этой целью этого была изучена фотокаталитическая активность титаносиликатных порошков в реакции разложения органического красителя под воздействием видимого и УФ-света, а также прочность и способность к самоочищению цементного камня, модифицированного титаносиликатной добавкой.

Таблица 1

Химический состав и поверхностные свойства титаносиликатных порошков, мас. %

Состав/свойства	ТП-1	ТП-2	ТП-3
$SiO_2$	21,1	36,5	38,2
$TiO_2$	39,5	38,7	26,5
$Na_2O$	12,4	14,1	11,6
$K_2O$	4,1	1,1	3,2
ППП (по ДТА)	22,2	9,4	20,2
Прочие	0,7	0,2	0,3
$TiO_2/SiO_2$	1,9	1,1	0,7
$S_{уд}, м^2/г$	50,2	38,6	14,1
Диаметр пор по адсорб., нм	11,3	11,8	13,3
Объем пор по адсорб., $см^3/г$	0,71	0,12	0,04

Химический состав и основные поверхностные свойства титаносиликатных порошков приведены в табл. 1.

Исследуемые порошки имеют значительное отличие по содержанию основных компонентов, соотношение  $TiO_2/SiO_2$  варьируется от 0,7 до 1,9. Их поверхностные свойства также изменяются в широких пределах, прослеживается зависимость уменьшения удельной поверхности с 50,2 до 14,1  $м^2/г$  при понижении соотношения  $TiO_2/SiO_2$  (табл. 1).

Методом рентгенофазового анализа был определен фазовый состав титаносиликатных порошков:

- образец ТП-1 представляет собой минерал, подобный слабо раскристаллизованному минералу иванюкит;
- ТП-2 состоит из смеси синтетических титаносиликатов, подобных минералам натистит, зорит и иванюкит (менее 5 %);

- фазовый состав ТП-3 выражен кристаллическим соединением  $Na_{8,72}Ti_5Si_{12}O_{38}(OH) \cdot (H_2O)_{15,4}$  [9].

Для изучения влияния титаносиликатной добавки на способность цементного камня к самоочищению и определения прочности образцы готовили по методике, указанной в работе [9]. Содержание добавки в цементном тесте составляло 1 мас. %. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что наибольшими показателями прочности обладает образец ЦТП-1, это связано с тем, что иванюкит имеет наиболее развитую удельную поверхность (50,2  $м^2/г$ ) и, как следствие, высокую реакционную способность. С понижением удельной поверхности образцов происходит уменьшение реакционной способности и прочностных характеристик цементных образцов, модифицированных титаносиликатными добавками. Соответственно, для получения быстротвердеющих композиций целесообразно использовать титаносиликатную добавку с развитой удельной поверхностью 50  $м^2/г$  и более.

Из литературных источников [10] известно, что эффективность действия фотокаталитически активных добавок во многом зависит от фазового состава, размеров кристаллов и удельной поверхности материала. Значительное влияние на электронные и оптические свойства материала оказывает изменение геометрических размеров частиц диоксида титана.



Прочностные показатели цементных композиций модифицированных титаносиликатными добавками (ЦТП) (состав 1:0, В/Ц = 0,26)

Номер образца	Количество добавки, мас. %	Glenium, мас. %	Прочность при сжатии через ... сут твердения, МПа		
			1	7	28
Контрольный	0	0	52,5	60,2	102,6
ЦТП-1	1	0,28	82,9	95,1	119,1
ЦТП-2	1	0,28	67,5	92,2	114,5
ЦТП-3	1	0,28	50,3	91,0	111,8

Оценку фотокаталитической активности титаносиликатных порошков проводили в сравнении с коммерческим диоксидом титана Degussa P25 (88 % анатаза и 12 % рутила), как наиболее часто используемым катализатором [10, 11], и контрольной пробой МС, не содержащей титаносиликатную добавку. Исследование фотокаталитической активности титаносиликатных порошков выполняли в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. Для облучения титаносиликатных порошков ультрафиолетовым светом использовали УФ-лампу с интенсивностью излучения 85 м<sup>3</sup>/ч и длиной волны 254 нм. Эксперимент проводили в темном помещении, без других источников света. Облучение видимым светом происходило на подоконнике с использованием лампы дневного света совместно с естественным дневным освещением.

Для определения фотокаталитической активности применялась методика, основанная на разложении водного раствора красителя метиленового синего (МС) в водной среде, с использованием метода фотоколориметрии [12, 13]. МС выступал как модельный компонент органических загрязнений, спектрофотометрическое определение его количества в растворе позволяет контролировать процесс фотокаталитической реакции. Из литературных источников [14] известно, что определение фотокаталитической активности проблематично, если органический краситель имеет низкую оптическую плотность раствора (метиловый желтый, ализарин), низкую устойчивость к УФ-излучению (эозин) или, наоборот, слишком высокую стабильность (метиловый красный). В качестве модельного компонента органических загрязнений был выбран МС, так как он обладает оптимальным сочетанием свойств для использования в фотокаталитических испытаниях.

Для осуществления метода фотоколориметрии было применено несколько этапов, включающих градуировку анализирующего прибора, отделение пробы (катализатора) от раствора центрифугированием, определение оптической плотности раствора, расчет степени разложения органического красителя.

Исследуемый раствор готовили из расчета 62,5 мг титаносиликатной добавки на 500 мл раствора красителя МС с концентрацией 5 мг/л. Далее в темном помещении с отсутствием источников света, проводили диспергирование проб с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 2–0,1/22 в растворе МС в течение 10 мин, для равномерного распределения частиц. Далее растворы подвергали облучению УФ или видимым светом при постоянном перемешивании при помощи магнитной мешалки. Время экспонирования составляло 300 мин. Отбор аликвоты раствора МС проводились с интервалом в 30 мин в течение 5 часов. Перед фотометрическим определением концентрации МС раствор центрифугировали, чтобы отделить частицы TiO<sub>2</sub>. Оптическую плотность определяли на фотометре КФК-3 с использованием длины волны λ, равной 664 нм.

Степень разложения МС рассчитывалась по формуле:

$$\varphi = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} 100 \%,$$

где  $c_0$  — исходная оптическая плотность раствора МС;  $c_t$  — оптическая плотность МС после УФ-излучения в течение времени  $t$ .

Кривые зависимости степени разложения органического красителя МС от времени облучения представлены на рис. 1.

Интенсивнее всего фотодеструкция наблюдается у ТП-1 (иванюкит), независимо от источника облучения. Степень разложения органического красителя составила 88 % под видимым светом и 98 % под УФ-светом. Вероятно, это обусловлено особенностями его фазового состава и высокой удельной поверхностью (50,2 м<sup>2</sup>/г). Так, высокая активность образца ТП-1 (иванюкит) подтверждается ранее полученными результатами по введению данных добавок в состав цементных композиций, где иванюкит тоже проявил самую высокую химическую активность, способствующую получению



быстротвердеющей высокопрочной композиции [9]. Авторы работы [15] предполагают, что это обусловлено микропористым строением кристаллической структуры титаносиликата по сравнению с компактной структурой диоксида титана.

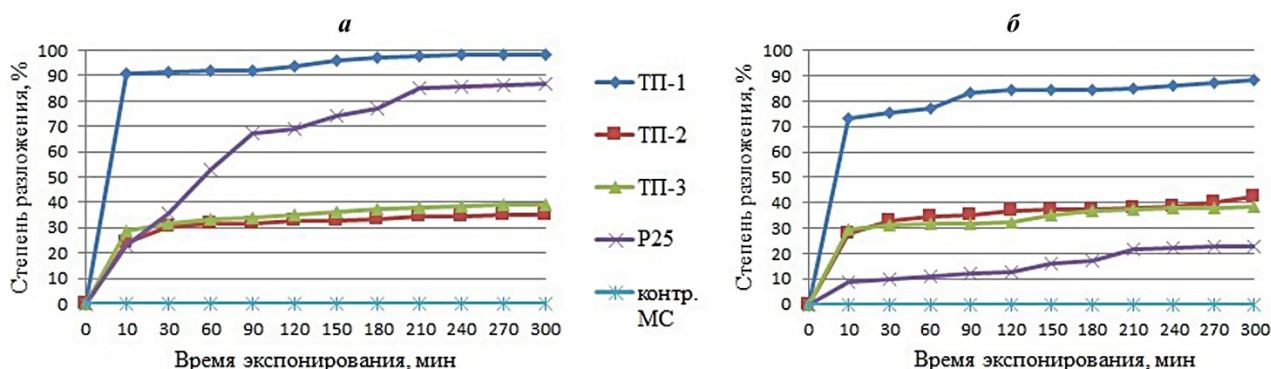


Рис. 1. Зависимость степени разложения МС от времени облучения: а — УФ-свет; б — видимый свет

Коммерческий диоксид титана (P25) более фотоактивен под воздействием УФ-света, степень разложения МС достигла 87 %, в то время как при облучении видимым светом всего 23 %.

Анализ скорости разложения органического красителя в водной среде показал, что все исследуемые образцы (ТП-1, ТП-2, ТП-3) проявляют более высокую фотокаталитическую активность в видимом свете по сравнению с коммерческим катализатором Degussa P25, содержащим в своем составе только  $TiO_2$ . Это говорит о том, что наличие компонента  $SiO_2$  приводит к сдвигу края полосы поглощения  $TiO_2$  в видимую область спектра.

Способность к самоочищению цементного камня была изучена для состава ЦТП-1, модифицированного титаносиликатной добавкой с наибольшей фотокаталитической активностью. Результаты представлены в сравнении с цементной композицией, модифицированной коммерческим диоксидом титана (ЦР-25), а также с контрольным составом (ЦКС). На поверхность цементных образцов наносили МС (0,5 мас. % спиртовой раствор). Затем образцы подвергали облучению видимым и УФ-светом. Изменение интенсивности окраски МС фиксировали через каждые 4 часа в течение 88 часов при помощи цифрового фотоаппарата. Так как интенсивность цвета — качественный параметр, то для обработки цифровых фотографий использовалась аддитивная **цветовая модель (RGB)**, позволяющая выразить общую интенсивность цвета значением математической функции. При помощи программного обеспечения ImageJ определялись составляющие трехмерного вектора, описывающего интенсивность окраски — I (величины R, G, B).

Интенсивность окраски рассчитывали по формуле:

$$I = aR + bG + cB,$$

где a, b, c — коэффициенты линейной комбинации, отражающие цветовое восприятие человеческого глаза,  $a = 0,299$ ;  $b = 0,587$ ;  $c = 0,114$ . Деструкция органического красителя МС во времени под воздействием УФ- и видимого света представлена на рис. 2.

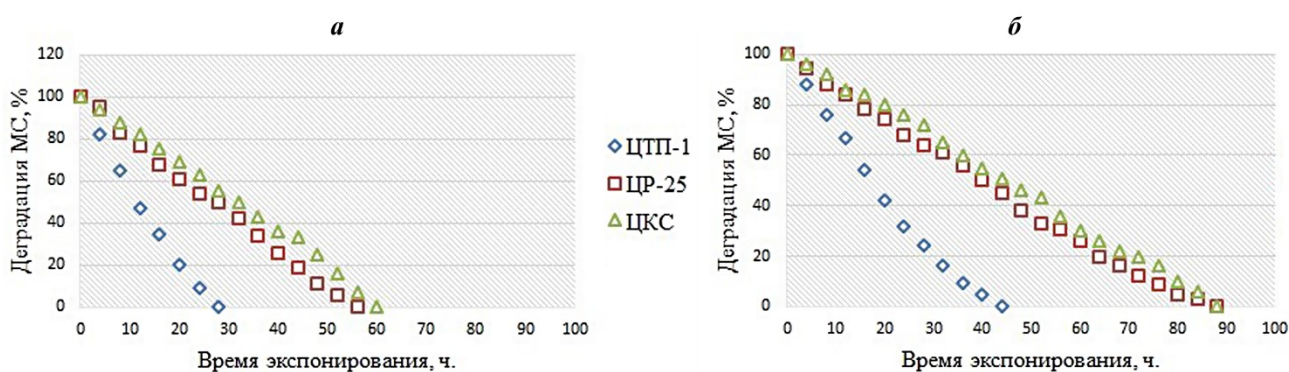


Рис. 2. График зависимости интенсивности окраски МС от времени излучения: а — УФ-свет; б — видимый свет

Из графика видно, что фотокаталитическая реакция на поверхности образца ЦТП-1 протекала активнее по сравнению с ЦР-25 и ЦКС, как под воздействием УФ, так и видимого света. Для образца ЦТП-1 полная деструкция органического красителя при облучении УФ была достигнута спустя 28 часов облучения, в то время как при экспонировании видимым светом разложение МС через 28 часов составило 75,7 %. Полное разложения МС при обработке видимым светом было достигнуто через 44 часа эксперимента.

Исследования показали, что титаносиликатные порошки, являющиеся отходом производства титаносиликатного сорбента, проявляют фотокаталитическую активность как в УФ, так и в видимом спектре света. Использование титаносиликатных порошков в составе цементной композиции способствует получению цементных композитов с повышенной прочностью и самоочищающейся поверхностью. В составе цементной композиции синтетический иванокит проявил себя как эффективный фотокатализатор. Применение титаносиликатных техногенных порошков в составе бетонов будет способствовать очистке воздуха городской среды и поверхности зданий от летучих органических соединений, пыли и органический загрязнений.

### Список источников

1. Фаликман В. Р., Вайнер А. Я. Фотокаталитически активные строительные материалы с наночастицами диоксида титана — новая концепция улучшения экологии мегаполисов // Вопросы применения нанотехнологий в строительстве: сб. докл. участников круглого стола. М.: МГСУ, 2009. С. 35–49.
2. Пармон В. Н. Фотокатализ: вопросы терминологии. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / под ред. К. И. Замараева. Новосибирск: Наука, 1991. 17 с.
3. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts / L. Jing [et al.] // Chemical Society Reviews. 2013. Vol. 42. P. 9509–9549.
4. Pei D., Luan J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts // Intern. J. Photoenergy. 2012. Vol. 2012. ID 262831.
5. Katoh M., Aihara H., Horikawa T., Tomida T. // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 298. P. 805–809.
6. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides / R. Asahi [et al.] // Science. 2001. Vol. 293. P. 269–271.
7. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO<sub>2</sub> based mixed oxides / H. S. Kibombo [et al.] // Catalysis Science & Technology. 2012. Vol. 2. P. 1737–1766.
8. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite // J. Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39, No. 5. P. 846–855.
9. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019. № 4. С. 40–48.
10. The selectivity of photocatalysts based on titanium dioxide synthesized by the sol-gel method in the reactions of oxidation of organic substances in an aqueous medium / D. Klauson [et al.] // Kinetics and catalysis. 2014. Vol. 55, No. 1. P. 50–58.
11. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. Вып. 1 / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. 116 с.
12. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructured fibers / Y. Liu [et al.] // J. Environmental Sci. 2012. Vol. 24. P. 1867–1875.
13. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities / L. Wu [et al.] // Applied Surface Science. 2015. Vol. 351. P. 320–326.
14. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO<sub>2</sub> / А. Ю. Степанов [и др.] // Вестник КемГУ. 2013. Т.1, № 2. С. 249–255.
15. Новые материалы для гетеро- и фотокатализа на основе синтетических титаносиликатных аналогов минералов Хибин / Г. О. Калашникова [и др.] // Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 231–235.

### References

1. Falikman V. R., Vajner A. Ya. Fotokataliticheski aktivnye stroitel'nye materialy s nanochasticami dioksida titana — novaya koncepciya uluchsheniya ekologii megapolisov [Photocatalytically active building materials with titanium dioxide nanoparticles are a new concept for improving the ecology

- of megacities]. *Voprosy primeneniya nanotekhnologii v stroitel'stve: sbornik dokladov uchastnikov kruglogo stola* [Issues of nanotechnology application in construction: collection of reports]. Moskva, MGSU, 2009, pp. 35–49. (In Russ.).
2. Parmon V. N. *Fotokataliz: voprosy terminologii. Fotokataliticheskoe preobrazovanie solnechnoj energii* [Photocatalysis: questions of terminology. Photocatalytic conversion of solar energy]. Новосибирск, Наука, 1991, 17 p.
  3. Jing L., Zhou W., Tian G., Fu H. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 2013, Vol. 42, pp. 9509–9549.
  4. Pei D., Luan J. Development of Visible Light-Responsive Sensitized Photocatalysts. *International Journal of Photoenergy*, 2012, Vol. 2012. ID 262831.
  5. Katoh M., Aihara H., Horikawa T., Tomida T. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, Vol. 298, pp. 805–809.
  6. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogendoped titanium oxides. *Science*, 2001, Vol. 293, pp. 269–271.
  7. Kibombo H. S., Peng R., Rasalingam S., Koodali R. T. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO<sub>2</sub> based mixed oxides. *Catalysis Science & Technology*, 2012, Vol. 2, pp. 1737–1766.
  8. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Nikolaev A. I. Synthesis of the new nano-porous titanosilicates using ammonium oxysulphotitanite. *J. Glass Physics and Chemistry*, 2013, Vol. 39, No. 5, pp. 846–855.
  9. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Cyryat'eva A. V. Sinteticheskie titanosilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanium silicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Promising materials], 2019, No. 4, pp. 40–48. (In Russ.).
  10. Klauson D., Budarnaya O., Stepanova K., Krichevskaya M., Dedova T., Kyakinen A., Prejs S. The selectivity of photocatalysts based on titanium dioxide synthesized by the sol-gel method in the reactions of oxidation of organic substances in an aqueous medium. *Kinetics and catalysis*, 2014, Vol. 55, No. 1, pp. 50–58.
  11. *Krasnaya kniga mikrostruktur novyh funkcional'nyh materialov*. [Red Book of Microstructures of new functional Materials]. Moskva, Izd-vo MGU, 2006. Vol. 1, 116 p.
  12. Liu Y., Yu H., Lv Z., Zhan S., et al. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructured fibers. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, Vol. 24, pp. 1867–1875.
  13. Wu L., Zhou Y., Nie W., Song L., et al. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities. *Applied Surface Science*, 2015, Vol. 351, pp. 320–326.
  14. Stepanov A. Yu., Sotnikova L. V., Larichev T. A. i dr. Sintez i issledovanie fotokataliticheskikh svojstv materialov na osnove TiO<sub>2</sub> [Synthesis and investigation of photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-based materials]. *Vestnik KemGU* [Bulletin of KemGU], 2013, Vol. 1, No. 2, pp. 249–255. (In Russ.).
  15. Kalashnikova G. O., Timofeeva M. N., Selivanova E. A., Samburov G. O., Kiselev Yu. G., Shchukina E. S., Pahomovskij Ya. A. Novye materialy dlya getero- i fotokataliza na osnove sinteticheskikh titanosilikatnyh analogov mineralov Hibin [New materials for hetero- and photocatalysis based on synthetic titanosilicate analogues of Khibiny minerals]. *Fersmanovskaya nauchnaya sessiya GI KNC RAN* [Fersman scientific session of the GI KNC RAS], 2020, No. 17, pp. 231–235. (In Russ.).

#### **Сведения об авторах**

**А. В. Цырятьева** — инженер;

**В. В. Тюкавкина** — кандидат технических наук.

#### **Information about the authors**

**A. V. Tsyryatieva** — Engineer;

**V. V. Tyukavkina** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 15.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 15.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.831  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.055

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ НИТРИДИЗАЦИЯ ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ СТРУКТУР**

**Сергей Владимирович Шевцов<sup>1✉</sup>, Иван Александрович Ковалев<sup>2</sup>,  
Андрей Станиславович Чернявский<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>shevtsov\_sv@mail.ru*

*<sup>2</sup>vankovalskij@mail.ru*

*<sup>3</sup>andreych\_01@mail.ru*

### **Аннотация**

По результатам выполненных работ установлен характер распределения фаз в получаемом материале, структурные и морфологические отличия слоистой металлокерамической и керамической структуры. Исследован температурный диапазон синтеза нитрида циркония от 1500 до 2400 °С, показана возможность успешного синтеза нитридной керамики обозначенным способом при температурах, значительно превышающих температуру плавления металла.

### **Ключевые слова:**

нитрид циркония, керамика, металлокерамика, окислительное конструирование

### **Финансирование**

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00 и поддержана грантом РФФИ 19-03-00983 А.

Original article

## **HIGH-TEMPERATURE NITRIDIZATION OF ZIRCONIUM, PRODUCTION OF CERAMIC AND METAL-CERAMIC REFRACTORY STRUCTURES**

**Sergey V. Shevtsov<sup>1✉</sup>, Ivan A. Kovalev<sup>2</sup>, Andrey S. Chernyavskii<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup>A. A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>shevtsov\_sv@mail.ru*

*<sup>2</sup>vankovalskij@mail.ru*

*<sup>3</sup>andreych\_01@mail.ru*

### **Abstract**

Based on the results of the work performed, the nature of the phase distribution in the resulting material, structural and morphological differences between the layered metal-ceramic and ceramic structures were established. The temperature range of zirconium nitride synthesis from 1500 to 2400° C is investigated, and the possibility of successful synthesis of nitride ceramics by the indicated method at temperatures significantly exceeding the melting point of the metal is shown.

### **Keywords:**

zirconium nitride, ceramics, cermets, oxidative construction

### **Funding**

This work was performed under Government Assignment No. 075-00328-21-00 and was supported by RFBR grant 19-03-00983 A.

Возможность получения керамических и металлокерамических материалов заданных форм из тугоплавких металлов подгруппы титана была реализована в результате применения подхода окислительного конструирования [1]. Заданная форма исходной металлической заготовки наследуется в конечном керамическом материале на основе нитридов металлов, металлокерамической структуре, на основе твердых растворов в смеси с азотом, нитридной керамики. При этом подобного рода структуры в первую очередь крайне перспективны ввиду возможного сочетания прочностных свойств и стойкости нитридов с пластическими свойствами металлов.

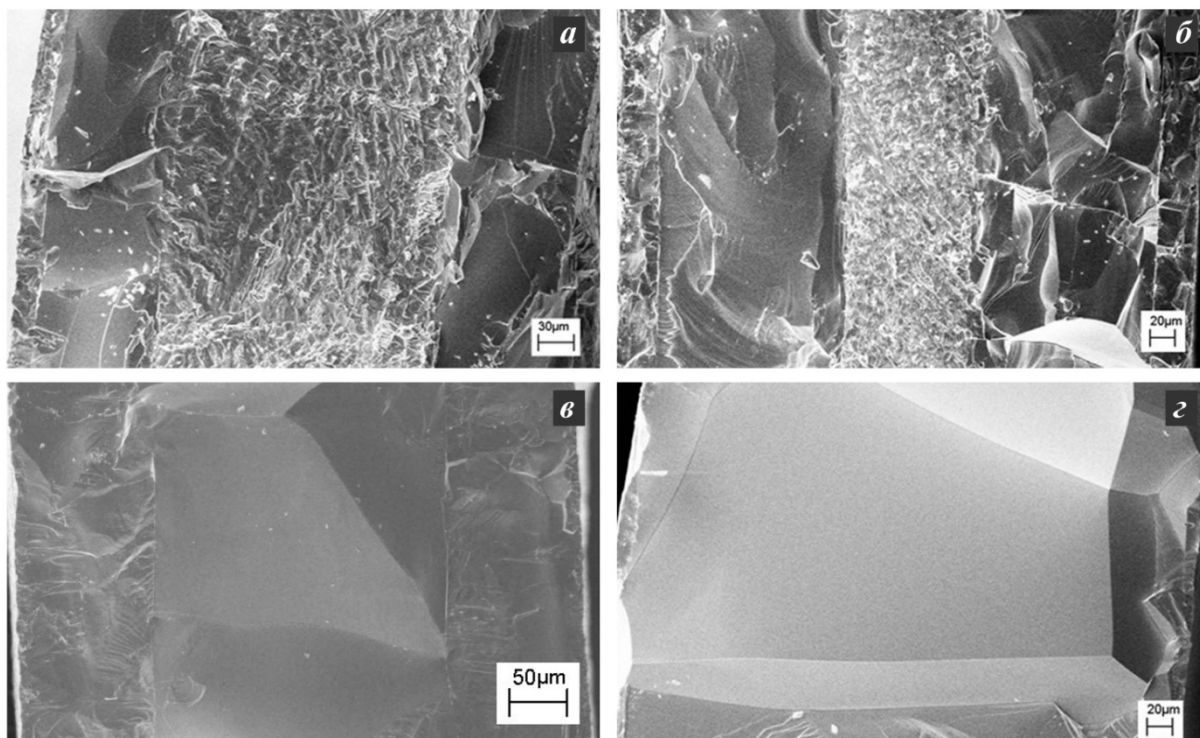
В данной работе использовали фольгу иодидного циркония и газообразный азот классификации ОСЧ. Металлическим образцам придавалась форма лент с размерами: длина 60 мм, поперечное сечение 3×0,5 мм. Используемая установка, процесс синтеза и пробоподготовка детально описаны в работах [1, 2].

Время процесса изменялось от нескольких единиц до нескольких сотен минут. Температура синтеза варьировалась в пределах 1500–2400° С. Прочная нитридная оболочка, формирующаяся

на поверхности образцов выше 1000° С (еще при выходе на установленный режим), позволяет осуществлять синтез при температурах, превышающих температуру плавления циркония, при этом форма исходной заготовки не изменяется.

Морфологию поверхности поперечных сколов и локальный элементный состав исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300, Oxford Instruments). На рис. 1 приведены некоторые возможные фазовые сочетания для металлокерамических (рис. 1, а, б, характерны для области малых времен и низких температур синтеза) и керамических структур (рис. 1, в, г, высокие значения времени и температуры процесса).

Если есть возможность контролировать и изменять температурно-временные параметры процесса, то становится реальным формировать структуры различного состава с необходимым соотношением конечных фаз.



РЭМ-изображения поперечных сколов образцов:

а, б — металлокерамика (нитрид циркония / нестехиометричный нитрид / твердый раствор на основе циркония в центре); в — керамика двух генераций (нитрид циркония / нестехиометричный нитрид в центре); г — керамика (нитрид циркония)

#### Список источников

1. Пат. RU2337058. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / Кузнецов К. Б., Солнцев К. А., Чернявский А. С.; Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. 2008.
2. Лабораторная установка для синтеза керамики и металлокерамических композитов методом резистивного нагрева / А. В. Шокодько [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 1. С. 97.

#### References

1. Kuznecov K. B., Solncev K. A., Chernyavskij A. S. *Patent RU2337058. Sposob polucheniya nitrida tugoplavkogo metalla, izdeliya iz nego, poluchennyye etim sposobom, i ih primeneniye* [A method for obtaining refractory metal nitride, products made from it obtained by this method, and their application: patent for invention RU2337058]. 2008.
2. Shokod'ko A. V., Kuznecov K. B., Shashkeev K. A., Shevcov S. V., Ogarkov A. I., Kovalev I. A., Kostyuchenko A. V., Ovsyannikov N. A., Kochanov G. P., Sitnikov A. I., Yurkov G. Yu., Chernyavskij A. S., Solncev K. A. *Laboratornaya ustanovka dlya sinteza keramiki i metallokeramicheskikh kompozitov metodom*

rezistivnogo nagreva [Laboratory installation for the synthesis of ceramics and metal-ceramic composites by resistive heating]. *Fizika i himiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of materials processing], 2015, No. 1, pp. 97.

*Сведения об авторах*

**С. В. Шевцов** — кандидат химических наук;

**И. А. Ковалев** — кандидат химических наук;

**А. С. Чернявский** — кандидат технических наук.

*Information about the authors*

**S. V. Shevtsov** — PhD (Chemistry);

**I. A. Kovalev** — PhD (Chemistry);

**A. S. Chernyavskii** — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 18.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 18.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 544.773.4  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.056

## ТВЕРДЫЕ ЛИПИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ СТЕАРАТОМ ИТТРИЯ

**Анастасия Дмитриевна Широких<sup>1✉</sup>, Марина Юрьевна Королёва<sup>2</sup>, Евгений Васильевич Юртов<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>aevstigneeva@mail.ru*

*<sup>2</sup>m.yu.kor@gmail.com*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Аннотация

В данной работе рассмотрено влияние стеарата иттрия на физико-химические свойства дисперсий твердых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты, стабилизированных неионогенными ПАВ (Tween 60, Span 60). Показано, что с увеличением концентрации стеарата иттрия повышается кинетическая стабильность и уменьшается средний размер агрегатов, при этом средний размер одиночных частиц практически не изменяется и составляет 35–5 нм.

### Ключевые слова:

твердые липидные наночастицы, стеарат иттрия, устойчивость к агрегации, устойчивость к обратной седиментации, метод температурной инверсии фаз

Original article

## SOLID LIPID NANOPARTICLES WITH STEARIC ACID STABILIZED WITH YTTRIUM STEARATE

**Anastasia D. Shirokikh<sup>1✉</sup>, Marina Yu. Koroleva<sup>2</sup>, Evgeny V. Yurtov<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia*

*<sup>1</sup>aevstigneeva@mail.ru*

*<sup>2</sup>m.yu.kor@gmail.com*

*<sup>3</sup>nanomaterial@mail.ru*

### Abstract

In this work, we studied the effect of yttrium stearate on the physicochemical properties of dispersions of solid lipid nanoparticles composed of stearic acid stabilized with nonionic surfactants (Tween 60, Span 60). The results showed that an increase in the concentration of yttrium stearate leads to increasing kinetic stability and decreasing the average size of the aggregates. Along with this, the average size of single particles remains practically unchanged and amounts to 35±5 nm.

### Keywords:

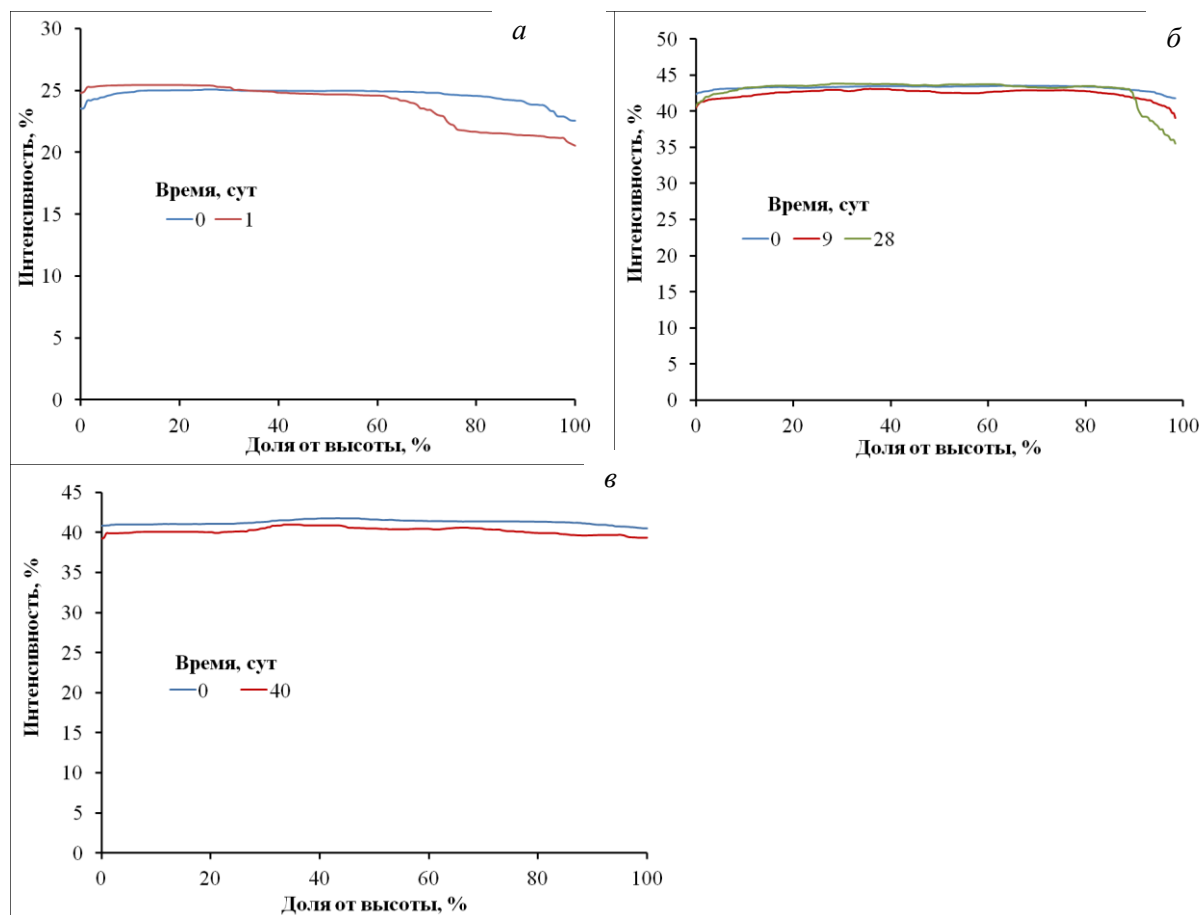
solid lipid nanoparticles, yttrium stearate, aggregation, creaming, temperature phase inversion method

Твердые липидные наночастицы (ТЛН) рассматриваются как перспективная альтернатива существующим носителям противоопухолевых лекарственных препаратов. По сравнению с наиболее широко исследуемыми полимерными наночастицами они обладают высокой биосовместимостью, биодоступностью и характеризуются возможностью контролируемого высвобождения лекарственных веществ, а также позволяют инкорпорировать как липофильные, так и гидрофильные вещества [1]. ТЛН на основе стеариновой кислоты сохраняют свои физико-химические свойства под воздействием радиации [2]. Это позволяет использовать их для адресной доставки не только химиотерапевтических препаратов, но и лекарств для лучевой терапии и диагностики раковых заболеваний. Однако органические соли металлов могут оказывать влияние на физико-химические свойства суспензий ТЛН [3].

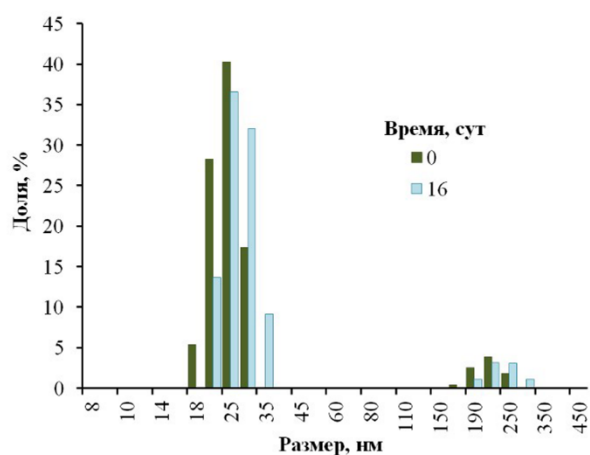
В данной работе было исследовано влияние концентрации стеарата иттрия (от 0 до 0,4 мас. %) на устойчивость дисперсий ТЛН на основе стеариновой кислоты (12,5 мас. %) с добавлением смеси неионогенных ПАВ — Tween 60 и Span 60 (25 об. %, в мольном соотношении 0,76:1). Физиологический раствор NaCl (0,15M) применяли в качестве водной фазы.

Дисперсии ТЛН получали методом температурной инверсии фаз путем нагрева смеси компонентов при температуре 80–85 °С и последующего охлаждения на ледяной бане с перемешиванием. Исследование размеров частиц и стабильности дисперсий осуществляли методом динамического светорассеяния и анализа светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения, соответственно.

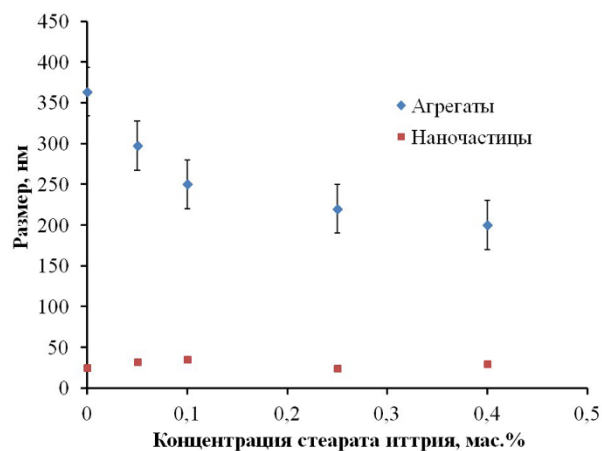
Стеарат иттрия способствует повышению кинетической устойчивости дисперсий ТЛН. Суспензии ТЛН, полученные без включения иттриевой соли в состав липидной части, расслаивались спустя несколько часов после приготовления (рис. 1, а). Даже небольшое количество (0,05 мас. %) стеарата иттрия увеличивало время хранения дисперсий ТЛН до 28 сут (рис. 1, б). Для дисперсий с концентрацией добавки более 0,1 мас. % интенсивность отраженного света не зависела от высоты на протяжении длительного времени, что позволяет сделать вывод о том, что системы оставались кинетически стабильными свыше 40 сут (рис. 1, в).



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности отраженного света от высоты слоя дисперсии ТЛН с концентрацией стеарата иттрия 0 (а), 0,05 (б) и 0,25 (в) мас. %



**Рис. 2.** Распределение по размерам частиц и агрегатов в дисперсиях ТЛН с концентрацией стеарата иттрия 0,4 мас. %



**Рис. 3.** Зависимость среднего размера ТЛН и агрегатов ТЛН от концентрации стеарата иттрия



Вне зависимости от исследуемой концентрации стеарата иттрия дисперсии ТЛН имели бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 2). На протяжении всего периода хранения на гистограммах наблюдался интенсивный пик, соответствующий одиночным частицам, а также пик, свидетельствующий о наличии агрегатов наночастиц.

Аналогично ранее изученным системам с различной концентрацией стеарата алюминия [3], размер частиц дисперсий ТЛН со стеаратом иттрия составлял  $35\pm 5$  нм. При этом включение его в состав ТЛН способствовало уменьшению размеров агрегатов (рис. 3). В начальный момент времени размер агрегатов в суспензии ТЛН, не содержащих стеарат иттрия, составлял  $360\pm 30$  нм. Включение 0,05 мас. % стеарата иттрия способствовало уменьшению размеров агрегатов до  $300\pm 30$  нм, а дальнейшее увеличение его концентрации до 0,4 мас. % приводило к снижению размеров до  $200\pm 30$  нм.

Таким образом, включение в состав ТЛН на основе стеариновой кислоты и стабилизированных неионогенных ПАВ Tween 60 и Span 60 стеарата иттрия приводит к повышению кинетической стабильности суспензий. С ростом концентрации стеарата иттрия повышалась агрегативная устойчивость суспензий и наблюдалось уменьшение размеров агрегатов.

#### Список источников

1. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20. P. 10369–10377.
2. Радиационная стойкость твердых липидных наночастиц как перспективных носителей радиоактивных лекарственных препаратов / А. Д. Широких [и др.] // *Актуальные аспекты химической технологии биологически активных веществ*. 2020. С. 81–82.
3. Влияние стеарата алюминия на стабильность твердых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты / А. Д. Широких [и др.] // *Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России*. 2020. С. 57–58.

#### References

1. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, Vol. 20, pp. 10369–10377.
2. Shirokih A. D., Fenin A. A., Magomedbekov E. P. i dr. Radiacionnaya stojkost' tvyordyh lipidnyh nanochastic kak perspektivnyh nositelej radioaktivnyh lekarstvennyh preparatov [Radiation resistance of solid lipid nanoparticles as promising carriers of radioactive drugs]. *Aktual'nye aspekty himicheskoy tekhnologii biologicheskii aktivnyh veshchestv* [Actual aspects of chemical technology of biologically active substances], 2020, pp. 81–82.
3. Shirokih A. D., Korolyova M. Yu., Yurtov E. V. Vliyanie stearata alyuminiya na stabil'nost' tverdyh lipidnyh nanochastic na osnove stearinovoy kisloty. [The effect of aluminum stearate on the stability of solid lipid nanoparticles based on stearic acid]. *Sbornik tezisov XI ezhegodnoj konferencii Nanotekhnologicheskogo obshchestva Rossii* [Collection of abstracts of the XI Annual Conference of the Nanotechnology Society], 2020, pp. 57–58.

#### Сведения об авторах

**А. Д. Широких** — аспирант;  
**М. Ю. Королёва** — доктор химических наук;  
**Е. В. Юртов** — доктор химических наук.

#### Information about the authors

**A. D. Shirokikh** — Graduate Student;  
**M. Yu. Koroleva** — Dr. Sc. (Chemistry);  
**E. V. Yurtov** — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 21.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 21.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 546.05'41'562'185:165.2  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.057

## ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ МЕДЬ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

**Анастасия Александровна Шнайдемиллер<sup>1✉</sup>, Дмитрий Александрович Федоришин<sup>2</sup>,  
Наталья Михайловна Коротченко<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИ ТГУ), Томск, Россия

<sup>1</sup>shnaimiller97@gmail.com

<sup>2</sup>strix187@yandex.ru

<sup>3</sup>korotch@mail.ru

### Аннотация

Статья посвящена исследованию биологической активности *in vitro* и *in vivo* образцов медь-модифицированного гидроксиапатита (CuГА), полученных микроволновым жидкофазным синтезом. Кинетика осаждения ионов кальция из SBF-раствора на подложках из CuГА не зависит от количества ионов меди в образцах. Имплантация образцов CuГА вызывают местную реакцию отторжения, выраженность которой возрастает с увеличением количества ионов меди.

### Ключевые слова:

гидроксиапатит, жидкофазный синтез, СВЧ-синтез. РФА, SBF, имплантация, местное действие

Original article

## RESEARCH OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF COOPER-DOPED HYDROXYAPATITE SAMPLES

**Anastasia A. Shnaimiller<sup>1✉</sup>, Dmitriy A. Fedorishin<sup>2</sup>, Natalia M. Korotchenko<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup>shnaimiller97@gmail.com

<sup>2</sup>strix187@yandex.ru

<sup>3</sup>korotch@mail.ru

### Abstract

The paper considers *in vitro* and *in vivo* research of the biological activity of copper-doped hydroxyapatite samples (CuHAp). Samples were obtained by microwave-assisted liquid-phase synthesis. Kinetic of the calcium ions sedimentation on CuHAp samples from SBF solution does not depend from copper ions quantity. Implantation of CuHAp samples induces local rejection reaction. The reaction severity incises with increase of copper ions quantity.

### Keywords:

hydroxyapatite, liquid-phase synthesis, microwave synthesis, XRD, SBF, implantation, local effects

Гидроксиапатит (ГА), являясь основной неорганической частью костной ткани, находит применение в медицине как в качестве имплантата для замены поврежденной кости, так и в качестве его покрытия или наполнителя. Однако при проведении хирургических вмешательств существует риск возникновения инфекции, что требует изменения свойств синтетического ГА, в частности, увеличения его антибактериальной активности. Одним из способов модификации ГА является введение в него катионов и анионов, улучшающих такие свойства, как биосовместимость, антибактериальный эффект, механическая прочность, растворимость. Известно, что ионы меди обладают антибактериальным, фунгицидным и противовирусным действием [1], поэтому они могут придать данные свойства ГА.

### Методика эксперимента

#### Синтез образцов

В данной работе медьзамещенный гидроксиапатит (CuГА) был получен методом осаждения из водных растворов с последующей обработкой СВЧ-излучением согласно методике [2]. Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:



где  $x$  — количество (моль) ионов меди, от 0,1 до 2,0.

После фильтрации и просушивания осадок измельчали и прокаливали в течение 3 часов при 800 °С. Всего было синтезировано 9 образцов с различной степенью замещения:

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x, моль Cu <sup>2+</sup>	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,3	1,5	1,7	2,0

Фазовый состав синтезированных порошков CuGA 1, 3, 5, 7, 9 определен методом РФА на дифрактометре XRD-6000 с CuK $\alpha$ -излучением (Материаловедческий центр коллективного пользования ТГУ) с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

### ***Исследование биологической активности образцов CuGA в SBF-растворе***

Раствор SBF (с англ. simulated body fluid) подобен по ионному составу и pH неорганической составляющей плазмы крови человека и может быть применен при оценке биологической активности образцов тестируемого материала, а именно процесса формирования кальцийфосфатного слоя (КФС) на его подложке [3]. Исследование включало следующие этапы: подготовка подложек из образцов медь-модифицированного ГА; помещение подложек в SBF-раствор; комплексонометрическое определение ионов кальция и магния в SBF-растворе.

Подложки представляли собой таблетки диаметром 7 мм, спрессованные под давлением 75–80 бар из порошков непрокаленного CuGA, которые после этого отжигались в муфельной печи в течение 3 часов при 800 °С. SBF-исследования проведены с подложками, изготовленными из образцов CuGA под номерами 1, 2, 3, 5, 8, которые были помещены в раствор.

Таблетки-подложки ставились на ребро на дно пластиковых стаканчиков, после чего заливались 25 мл раствора SBF и помещались в термостат с температурой 37 °С. Смена раствора происходила каждые 24 часа, после чего в растворах из-под таблеток комплексонометрически по методике [4] определялись концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> и сравнивались с таковыми в заливаемом SBF-растворе.

До и после эксперимента поверхность подложек была исследована при помощи электронного микроскопа Hitachi TM-3000 в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кэВ с анализатором для рентгеноспектрального микроанализа Quantax 70.

### ***Исследование местного действия образцов CuGA после имплантации***

Образцы модифицированного гидроксиапатита для имплантации подготавливались в соответствии с требованиями ГОСТ ISO 10993-6-2011 и представляли собой спрессованные таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм. Каждый имплантируемый образец стерилизовался выдерживанием в течение 30 мин в растворе 96 %-го этанола с последующей обработкой ультрафиолетом в течение 1 часа. После окончательной подготовки и стерилизации все манипуляции с имплантатами проводились в асептических условиях для того, чтобы не допустить повреждения или контаминацию образцов до или во время имплантации. Проведено биотестирование трех образцов CuGA: 1 (x = 0,1), 2 (x = 0,3) и 3 (x = 0,5).

Тест-системой для проведения эксперимента служили мыши домовые (*Mus musculus*) возрастом 4 недели и средней массой 25–30 г (n = 25). Все мыши разделялись на пять равных групп — опыт (три образца), положительный контроль и отрицательный контроль. Численность каждой группы составила 5 животных. Мышам, входящим в состав опытных групп, устанавливались имплантаты, изготовленные из образцов CuGA, мышам из группы положительного контроля устанавливались имплантаты, изготовленные из немодифицированного ГА. Над животными из группы отрицательного контроля проводились те же экспериментальные процедуры, что из остальных групп. Ее главное отличие от двух других состояло в том, что животным из данной группы не устанавливались имплантаты.

Продолжительность эксперимента — 45 дней — является оптимальной для оценки биосовместимости гидроксиапатита и наблюдения эффектов, вызванных непосредственно операцией и действием объектов исследования — имплантатов. Раз в два дня все экспериментальные животные подвергались тщательному методическому осмотру в условиях естественного местообитания для определения боли у них и общего состояния. При этом также контролировалась масса экспериментальных животных, потребление ими воды и корма.

После выведения животных из эксперимента они подвергались гуманной эвтаназии с последующей полной некропсией. В процессе некропсии образцы имплантов вырезались вместе с достаточным количеством окружающей ткани для оценки местной тканевой реакции, высушивались

на воздухе и передавались для проведения химических и морфологических исследований. Образцы ткани из мест установки имплантатов подвергались фиксации с помощью раствора забуференного формалина по стандартному протоколу и гистологическому исследованию.

## Результаты и обсуждение

### Рентгенофазовый анализ

Согласно результатам РФА, большинство образцов CuГА — двухфазные (табл.). С увеличением количества ионов меди в образцах соотношение между основными фазами ГА ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) и ТКФ ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) происходит в сторону увеличения доли ТКФ. Уменьшение параметров элементарной ячейки ГА в образцах CuГА при увеличении содержания ионов меди является косвенным доказательством того, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  входят в кристаллическую решетку гидроксиапатита, возможно, образуя твердый раствор замещения.

### Результаты рентгенофазового анализа порошков CuГА

Номер образца	$x$	Обнаруженные фазы	Содержание, массовая доля, %	Параметры решетки	
				$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
1	0,1	<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math>, Hexagonal</b>	<b>100</b>	<b>9,4142</b>	<b>6,8767</b>
3	0,5	<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math>, Hexagonal</b>	<b>85</b>	<b>9,4137</b>	<b>6,8763</b>
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Rhombohedral	15	10,3842	37,3029
5	0,9	<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math>, Hexagonal</b>	<b>46</b>	<b>9,4130</b>	<b>6,8729</b>
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Rhombohedral	52	10,3952	37,3029
		CuO, Monoclinic	2	4,6340	5,0897
7	1,5	<b><math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})</math>, Hexagonal</b>	<b>6</b>	<b>9,4539</b>	<b>6,8664</b>
		$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Rhombohedral	91	10,4398	37,4303
		CuO, Monoclinic	3	4,6925	5,1391
9	2,0	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Rhombohedral	100	10,3801	37,3895

### Исследование образцов CuГА в SBF растворе

Кинетические кривые процесса накопления ионов кальция и магния на поверхности подложек, изготовленных из образцов CuГА, представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что накопление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , пропорциональное накоплению КФС на поверхности образцов с разным содержанием ионов меди, происходит для всех образцов примерно одинаково, причем после 400 часов (16 сут) наблюдается ускорение процесса формирования кальцийфосфатного слоя (угол наклона кривой возрастает) и данный процесс не прекращается после 28 сут исследования. Это можно объяснить тем, что к этому времени на поверхности подложки произошло осаждение первичного слоя фосфатов кальция и магния, который облегчает последующее накопление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из раствора.

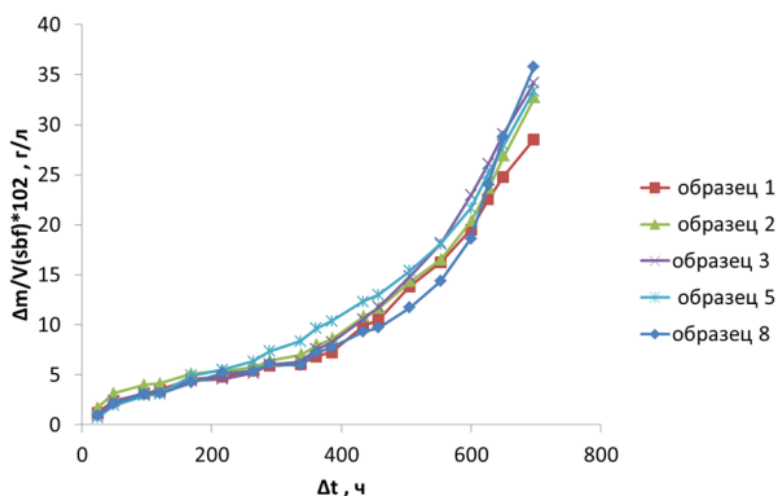
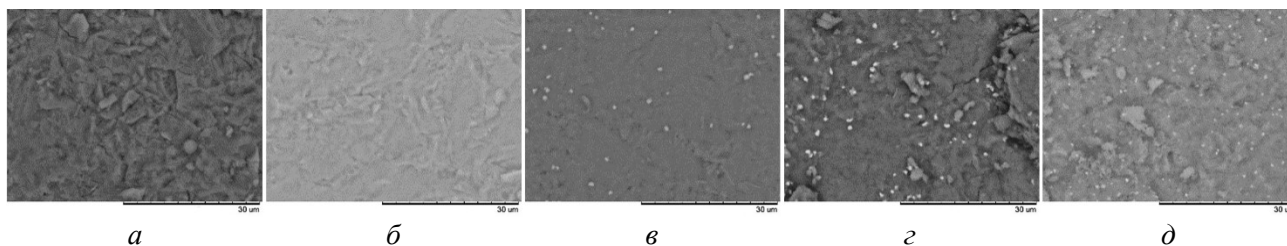
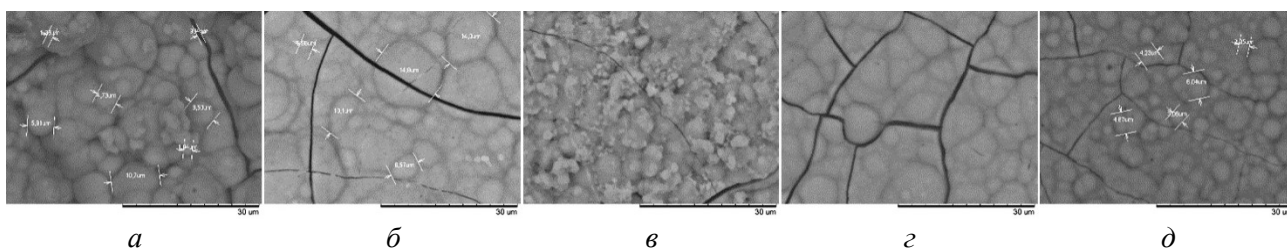


Рис. 1. Кривые накопления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на поверхности подложек из CuГА

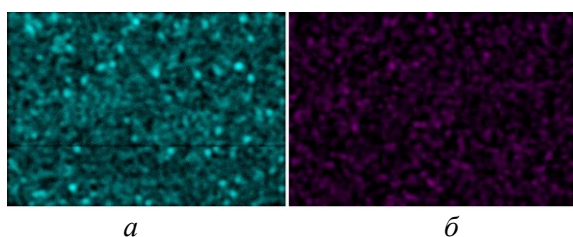
Для сравнения поверхностных свойств таблеток до и после опыта с SBF-раствором были получены электронные микрофотографии методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Результаты СЭМ и РСМА представлены на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения поверхности подложек из образцов CuGA до погружения в SBF-раствор: *a* — образец 1; *б* — образец 2; *в* — образец 3; *г* — образец 5; *д* — образец 8



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности подложек из образцов CuGA после 28 дней выдерживания в SBF-растворе: *a* — образец 1; *б* — образец 2; *в* — образец 3; *г* — образец 5; *д* — образец 8)



**Рис. 4.** Распределение атомов меди по поверхности подложки из образца 8: *a* — до опыта; *б* — после опыта

Из микрофотографий поверхности подложек до погружения их в SBF-раствор (рис. 2) видно, что все образцы имеют поверхность разной степени шероховатости с агломератами неправильной формы.

После опыта с SBF-раствором поверхность большинства образцов становится однотипной со сферическими агломератами размером 1,38–14,8 мкм. Трещины на поверхности образцов появляются в результате сушки, но поверхность

образца 3 отличается размером и формой агломератов, что связано, вероятнее всего, с более гладкой поверхностью подложки до помещения в раствор SBF.

Поверхность образца 8 имеет самый тонкий КФС, сферические агломераты не перекрываются, что видно из рис. 3. Этот факт подтверждается также наличием меди после опыта в РСМА (рис. 4) и видом кинетической кривой (рис. 1), у которой смена угла наклона происходит только через 600 часов (25 сут). Вероятнее всего, это связано с большей растворимостью фосфата кальция, доля которого в образце 8, по данным РФА, составляет большую часть.

### **Исследование местного действия образцов CuGA после имплантации**

В результате осмотра опытных животных не было выявлено отклонений от естественной динамики массы тела и в их поведении. Потребление воды и корма оставалось на обычном уровне для животных данного возраста. Случаев незапланированной гибели животных в течение всего эксперимента выявлено не было.

В результате некропсии экспериментальных животных были получены следующие данные. Все имплантаты в той или иной степени оказывали негативное воздействие на окружающие ткани. Всего было извлечено семь имплантатов группы CuGA ( $x = 0,1$ ); пять — группы CuGA ( $x = 0,3$ ) и восемь — группы положительного контроля.

Особо следует отметить, что при некропсии животных группы CuGA ( $x = 0,5$ ) извлечь имплантаты не удалось по причине отсутствия таковых в местах установки в связи с интенсивным процессом отторжения. Повреждений операционного шва у данных животных установлено не было. У всех животных данной группы с наружной стороны кожи в местах установки имплантатов наблюдались

рубцы, а с внутренней — множественные петехиальные кровоизлияния. Сформированный подкожный карман отсутствовал. Экссудата и признаков воспаления также обнаружено не было. Это свидетельствует о прошедших процесса заживления после отторжения имплантатов.

Имплантаты группы CuGA ( $x = 0,3$ ) вызвали реакцию отторжения в несколько меньшей степени. Имплантаты отсутствовали у пяти животных, при этом с наружной стороны кожи в местах установки имплантатов наблюдались рубцы. Кроме того, у двух животных этой группы обнаружено одностороннее прободение кожных покровов с частичным обнажением имплантата, при этом в перимплантарном пространстве наблюдалась гиперемия окружающих тканей и экссудат, а вокруг имплантатов наблюдались кровоизлияния, однако также наблюдался и активный процесс васкуляризации. В перимплантарном пространстве в области прободения кожного покрова можно отметить область некроза диаметром 3–4 мм и гнойный экссудат. В одном случае материал имплантата был раскрошен на осколки. Жирового инфильтрата в местах установки имплантатов не обнаружено. Фиброзные капсулы вокруг имплантатов слабо выражены.

Имплантаты группы CuGA ( $x = 0,1$ ) также вызывали реакцию отторжения, но в несколько меньшей степени, чем образцы двух предыдущих групп с большей концентрацией ионов меди. При исследовании экспериментальных животных этой группы обнаружены признаки отторжения, аналогичные первым двум группам.

Имплантаты группы положительного контроля показывали реакцию отторжения в меньшей степени, чем образцы, модифицированные ионами меди. Одностороннее прободение кожи отмечалось у двух животных. В группе отрицательного контроля в местах создания карманов не было обнаружено никаких следов патологических процессов.

Особо следует отметить, что у всех экспериментальных животных на вскрытии не было выявлено следов системного токсического поражения органов. Исходя из этого можно отметить, что острая реакция отторжения имплантатов, даже некротическая, является преимущественно локальной и не вызывает системного поражения организма. Этому способствуют низкая гемодиффузия в местах установки имплантатов и низкая растворимость ГА в воде.

## Выводы

Таким образом, по результатам исследования свойств медь-модифицированного гидроксиапатита можно сделать следующие выводы:

1. Получены образцы медь-модифицированного гидроксиапатита методом жидкофазного осаждения из водных растворов в микроволновом поле при атмосферном давлении с разным количеством ионов меди (от 0,1 до 2,0 мол. доли).

2. Образцы CuGA являются полидисперсными, преимущественно двухфазными, состоящими из фаз ГА ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) и ТКФ ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). С увеличением количества ионов меди в CuGA увеличивается доля фазы ТКФ.

3. Происходит формирование кальцийфосфатного слоя (КФС) на поверхности образцов CuGA из модельного SBF-раствора; кинетика формирования КФС на поверхности образцов с разным содержанием меди одинакова. Наиболее тонкий КФС наблюдается у образца CuGA 8 ( $x = 1,7$ ). Наибольшее накопление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на поверхности наблюдается у образца CuGA 5 ( $x = 0,9$ ).

4. Имплантированные образцы CuGA вызывают лишь местную реакцию отторжения, причем выраженность этой реакции различается и зависит от содержания ионов меди. Имплантаты из CuGA ( $x = 0,5$ ) вызывают наибольшее отторжение, при этом происходит быстрый локальный некроз, сопровождающийся прободением кожных покровов и вытеснением имплантатов наружу. Следует отметить, что предыдущие исследования выявили высокую антибактериальную активность данных материалов и, как следствие, высокую цитотоксичность.

## Список источников

1. Contact killing and antimicrobial properties of copper / M. Vincent [et al.] // J. Appl. Microbiology. 2017. No. 124. P. 1032–1046.
2. Рассказова Л. А., Коротченко Н. М., Зеер Г. М. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 5. С. 744–748.
3. Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications // Biomaterials. 1991. Vol. 12. P. 155–163.
4. Шеховцева Т. Н., Веселова И. А. Методическое пособие по аналитической химии. М.: Изд-во МГУ, 2005. 40 с.

## References

1. Vincent M., Duval R. E., Hartemann P., Engels-Deutsch M. Contact killing and antimicrobial properties of copper. *J. Appl. Microbiology*, 2017, No. 124, pp. 1032–1046.
2. Rasskazova L. A., Korotchenko N. M., Zeer G. M. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств [Microwave synthesis of hydroxyapatite and physico-chemical study of its properties]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2013, Vol. 86, No. 5, pp. 744–748. (In Russ.).
3. Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials*, 1991, Vol. 12, pp. 155–163.
4. Shekhovceva T. N., Veselova I. A. Metodicheskoe posobie po analiticheskoj himii [Methodical manual on analytical chemistry]. Moskva, Izd-vo MGU, 2005, 40 p.

## *Сведения об авторах*

**А. А. Шнайсмиллер** — магистрант;

**Д. А. Федоришин** — магистрант;

**Н. М. Коротченко** — кандидат химических наук.

## *Information about the authors*

**A. A. Shnajdmiller** — Master Student;

**D. A. Fedorishin** — Master Student;

**N. M. Korotchenko** — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 21.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.

The article was submitted 21.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.057+54.061  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.058

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСОКАРБОНАТА АЛЮМИНИЯ-АММОНИЯ

**Кирилл Андреевич Яковлев<sup>1✉</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН  
Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*k.iakovlev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.r*

### Аннотация

Изучен процесс синтеза гидроксокарбоната алюминия-аммония  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  на основе гидратированного оксида алюминия, полученного аммонизацией алюмоаммониевых квасцов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Методом рентгенофазового анализа установлено, что синтез  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  в данном случае происходит без образования промежуточных фаз.

### Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидроксокарбонат алюминия-аммония,  $\text{NH}_4$ -давсонит, фазообразование, удельная поверхность

Original article

## STUDY OF PHASE FORMATION IN HETEROGENEOUS SYNTHESIS OF ALUMINUM-AMMONIUM HYDROXOCARBONATE

**Kirill A. Yakovlev<sup>1✉</sup>, Dmitriy V. Mayorov<sup>2</sup>**

*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*k.iakovlev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.r*

### Abstract

Synthesis of ammonium aluminium carbonate hydroxide  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  from hydrated alumina received by ammonization of ammonia alums  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  was studied. It was found the synthesis of  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  occurs without the formation of intermediate phases.

### Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide,  $\text{NH}_4$ -dawsonite, phase formation, BET surface area

Рост спроса на алюминий, а также сопутствующие ему продукты производства (такие как глинозем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) превышает предложение, а в ряде случаев (например, производство высокочистого тонкодисперсного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для нужд производства высокотехнологичной керамики, бронекерамики, оптически прозрачной керамики) и вовсе отсутствует на территории РФ [1–3]. Традиционно очистку промышленно выпускаемого глинозема осуществляют кислотными методами, при этом в конечном продукте удается достичь содержания примесей  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  до 0,05–0,10 % [4, 5], чего не достаточно для получения высокоплотного оптически прозрачного материала ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,7\%$ , примеси  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  менее 0,10 %,  $\rho$  — 3,75–3,98 г/см<sup>3</sup>) [6]. На данный момент известно множество лабораторных методов получения высокочистого оксида алюминия: гидротермальная очистка и обжиг гидроксида алюминия, осажденного из алюминатных растворов, золь-гель синтез и отжиг пропанолата алюминия либо синтез и отжиг гексагидрата  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из металлического алюминия, термическое разложение алюмоаммониевых квасцов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и др. [7–11]. Часть из них трудно осуществима технически, часть требует применения дорогостоящих реагентов. Тем не менее некоторые из перечисленных способов используются для получения небольших партий глинозема в соответствии с требованиями заказчика по объему, физико-химическими и структурно-поверхностными характеристиками. В 1975 г. был опубликован патент на изобретение [12], авторы которого заявили об открытии нового соединения — ammonia



aluminium carbonate hydroxide (AACH), имеющего состав  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  и изоструктурного с природным минералом давсонитом ( $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ), а потому иногда фигурирующему в научной периодической литературе под названием «аммониевый давсонит» ( $\text{NH}_4$ -dawsonite). Это вещество предполагалось использовать прежде всего для получения высокочистого глинозема. С тех пор различные исследовательские группы по всему миру продолжают изучать влияние исходных реагентов, метода синтеза и различных добавок на физико-химические свойства получаемого AACH.

В настоящей работе рассмотрен гетерогенный синтез AACH из аморфного гидратированного оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (рентгенограмма не приводится) в качестве исходного алюминиевого прекурсора, выбор которого был обусловлен тем, что он является полупродуктом комплексной переработки нефелинового сырья, обладающим высокой реакционной способностью, а также объясняется тем, что в мировой научной периодической литературе чаще всего осуществляют синтез AACH жидкофазными методами (осаждением из растворов солей).

Цель работы заключалась в изучении возможности синтеза AACH с использованием в качестве исходного реагента гидратированного оксида алюминия, полученного твердофазным способом (см. [13]).

### Экспериментальная часть

Метод синтеза заключался в следующем. Гидратированный оксид алюминия (с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 50$  мас. %) помещали в термостатированный при  $80^\circ\text{C}$  реактор с постоянным перемешиванием и подвергали обработке 20 %-м раствором карбоната аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) в течение 2–240 мин. По завершении процесса твердую фазу суспензии отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили до постоянной массы при  $80^\circ\text{C}$ .

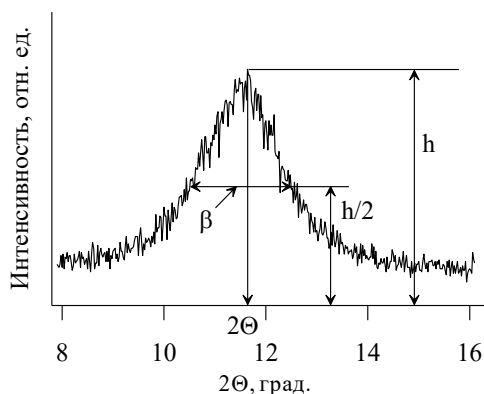


Рис. 1. К определению среднего размеров кристаллитов

Образцы, полученные при различной продолжительности обработки, анализировали с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны  $\lambda = 0,154059$  нм) в интервале  $2\Theta$  от  $6^\circ$  до  $70^\circ$  при скорости съемки  $8^\circ/\text{мин}$ . Фазовый состав образцов идентифицировали при помощи Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Размер области когерентного рассеивания  $d$  полученного образца Mg-Al СДГ, который характеризует средний размер кристаллитов (рис. 1), рассчитывался по формуле Дебая — Шеррера [14]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где 0,9 — безразмерный форм-фактор;  $\lambda$  — длина монохроматической волны; 1,54059 Å;  $\beta$  — ширина пика на половине высоты линии, рад;  $\Theta$  — угол дифракции, град.

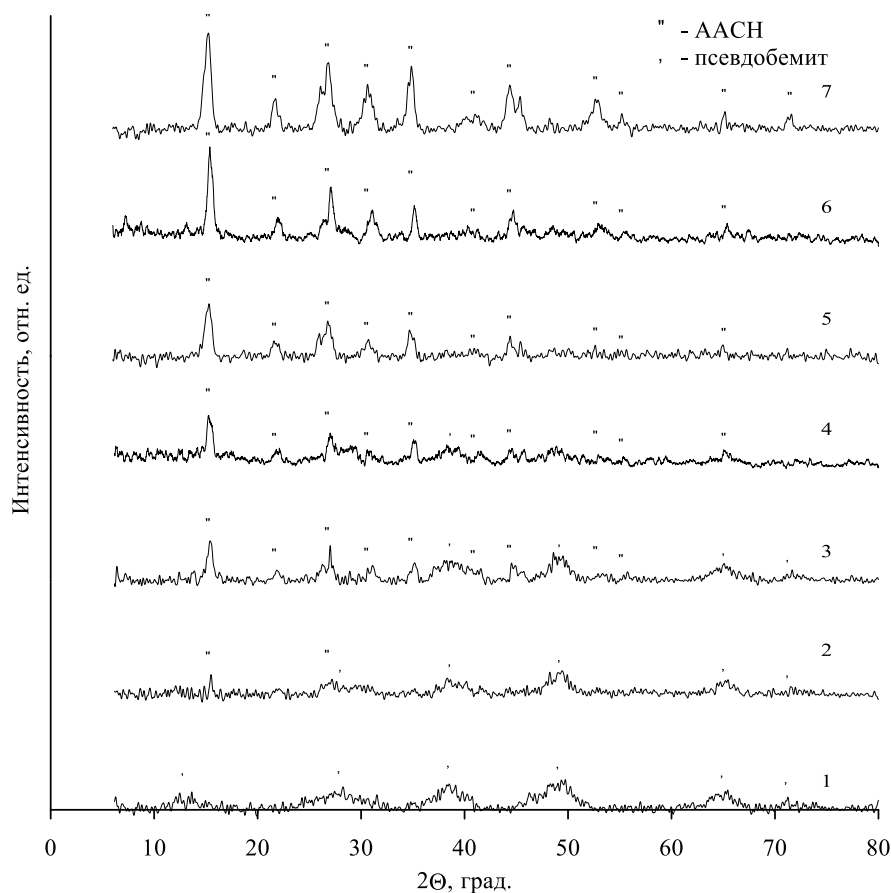
Структурно-поверхностные характеристики определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами ВЕТ и ВЖН.

### Обсуждение результатов

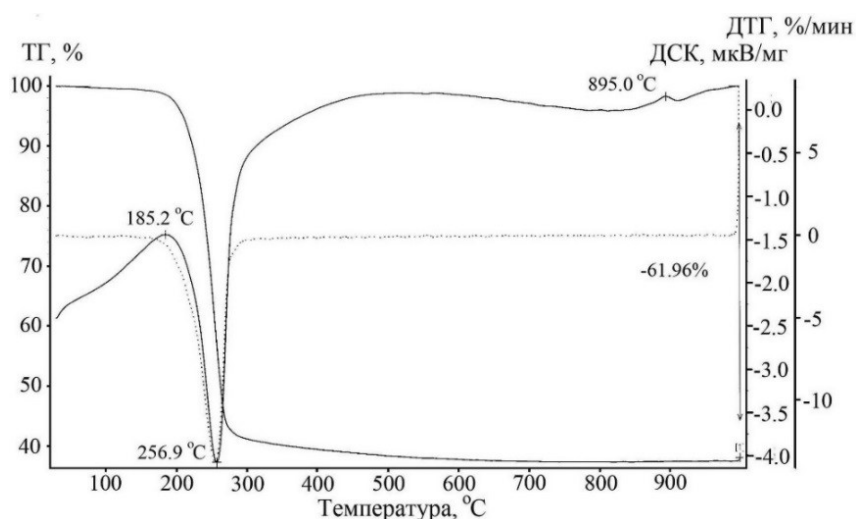
Согласно полученным данным (рис. 2), в течение первых минут обработки гидратированного оксида алюминия раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  происходит образование структуры псевдобемита (ICDD № 21-1307), что соответствует ранее полученным данным [15]. По мере увеличения продолжительности синтеза интенсивность рефлексов псевдобемита падает. Одновременно с этим происходит образование структуры AACH (ICDD № 76-1923), которое полностью завершается при температуре  $80^\circ\text{C}$  через 120 мин. Увеличение продолжительности обработки до 240 мин приводит к повышению степени упорядоченности структуры и росту размеров кристаллитов  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$ , размер которых увеличивается от 17,81 до 23,23 нм при продолжительности обработки 120 и 240 мин соответственно.

В результате прокаливании при  $600^\circ\text{C}$  потеря массы образца, синтезированного в течение 120 мин, составила 61,96 % (рис. 3), что близко к теоретическому значению для AACH (63 %) и, вероятно, вызвано присутствием остаточного количества псевдобемита в продукте. Кроме того, отмечено, что

процесс синтеза происходит без формирования промежуточной фазы состава  $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_6(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS № 00-052-1138), обнаруженной в работе [16]. Величина удельной поверхности оксида алюминия, полученного прокаливанием ААСН при 600 °С, составила 301 м<sup>2</sup>/г; средний диаметр пор — 6,7 нм.



**Рис. 2.** Дифрактограммы продуктов реакции при различной продолжительности синтеза, мин: 1 — 2; 2 — 5; 3 — 15; 4 — 30; 5 — 60; 6 — 120; 7 — 240



**Рис. 3.** ДСК-ТГ образца ААСН

Таким образом, результаты работы показали возможность получения  $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$  на основе гидратированного оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Синтез продукта происходит без образования промежуточных фаз. В результате термообработки синтезированного прекурсора получен оксид алюминия перспективный для использования в качестве носителя катализаторов.

## Список источников

1. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика: обзор. Ч. 2: Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. № 2. С. 13–22.
2. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика. Ч. 3: Российские производители алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 20–28.
3. Федосеев Д. В. Синтез тонкодисперсного гидроксида и оксида алюминия при переработке нефелинового сырья: дис. ... канд. техн. наук / С.-Петерб. горн. ун-т. СПб., 2018. 190 с.
4. Ханамирова А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. 243 с.
5. Пат. 491599 СССР, МПК C04B 33/02 (2006.01). Способ очистки технического глинозема от окиси натрия / Кайнарский И. С., Орлова И. Г., Дегтярева Э. В.; опубл. 15.11.1975. Бюл. № 42.
6. New Development of Transparent Alumina Ceramics / Yi Hai-Lan [et al.] / J. Inorganic Materials. 2010. Vol. 25, No. 8. P. 795–800. DOI: 10.3724/SP.J.1077.2010.00795.
7. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем / Г. В. Лямина [и др.] // Бутлеровские чтения. 2013. Т. 33, № 3. Р. 55–62.
8. Хрущева А. А. Золь-гель синтез композитных наночастиц на основе оксидов алюминия, церия и циркония: дис. ... канд. хим. наук / Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова. М., 2016. 167 с.
9. Синтез сложных оксидов со структурой граната методом распылительной сушки водного раствора солей / А. В. Макеенко [и др.] // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 4. С. 593–598.
10. Synthesis and thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) / Chi-Cheng Ma [et al.] // Materials Chemistry and Physics. 2001. Vol. 72, Issue 3. P. 374–379. DOI:10.1016/S0254-0584(01)00313-3.
11. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика: обзор. Ч. 1. Свойства  $Al_2O_3$  и промышленное производство дисперсного  $Al_2O_3$  // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16–23.
12. Patent 4053579 United States, Int. Cl.2 C01F 7/02 (2006.01), C01C 1/26 (2006.01), A61K 33/10 (2006.01). Method for manufacture of sintered alumina from ammonium aluminium carbonate hydroxide / Shuzo Kato, Takeo Iga, Shogo Hatano, Yuichi Isawa; Assignee Agency of Industrial Science & Technology (Tokyo, Japan). Appl. No. 623, 489; Filled Oct. 17, 1975; Pub. Oct. 11, 1977. 12 p.
13. Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // Химическая технология. 2008. Т. 81, вып. 8. С. 1253–1257.
14. Лазарев Д. А., Каньгина О. Н. Об определении размеров областей когерентного рассеивания кристаллов кварца в глинистых системах // Вестник ОГУ. 2012. № 4. (140). С. 221–225.
15. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Влияние метода синтеза гидрокарбоната алюминия и аммония на морфологические свойства оксида алюминия // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64, № 4. С. 357–64. doi:10.1134/S0044457X19040135.
16. Meso/macroporous  $\gamma-Al_2O_3$  fabricated by thermal decomposition of nanorods ammonium aluminium carbonate hydroxide / Guang-Ci Li [et al.] // Materials Research Bulletin. 2012. Vol. 47. P. 1073–1079. DOI:10.1016/j.materresbull.2011.12.026.

## References

1. Abyzov A. M. Oksid alyuminiya i alyumooksidnaya keramika (obzor), chast' 2: Zarubezhnye proizvoditeli alyumooksidnoj keramiki. [Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (review), Part 2: Foreign manufacturers of aluminum oxide ceramics. Technologies and research in the field of alumina ceramics]. *Novye ogneupory* [New refractories], 2019, No. 2, pp. 13–22. (In Russ.).
2. Abyzov A. M. Oksid alyuminiya i alyumooksidnaya keramika (obzor). CHast' 3: Rossijskie proizvoditeli alyumooksidnoj keramiki [Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (review). Part 3: Russian manufacturers of aluminum oxide ceramics]. *Novye ogneupory* [New refractories], 2019, No. 4, pp. 20–28. (In Russ.).
3. Fedoseev D. V. *Sintez tonkodispersnogo gidroksida i oksida alyuminiya pri pererabotke nefelinovogo syr'ya. Diss. kand. tekhn. nauk* [Synthesis of fine hydroxide and aluminum oxide in the processing of nepheline raw materials. PhD (Engineering) diss.]. Sankt-Peterburg, 2018, 190 p.
4. Hanamirova A. A. *Glinozem i puti umen'sheniya sodержaniya v nem primesej* [Alumina and ways to reduce the content of impurities in it]. Erevan, Izd-vo AN ArmSSR, 1983, 243 p.

5. Kajnarskij I. S., Orlova I. G., Degtyareva E. V. *Patent 491599 SSSR, MPK C04B 33/02 (2006.01). Sposob ochistki tekhnicheskogo glinozema ot okisi natriya* [Patent 491599 USSR, IPC C04B 33/02 (2006.01). Method of purification of technical alumina from sodium oxide]. Opubl. 15.11.1975. Byul. No. 42.
6. Yi Hai-Lan, Jiang Zhi-Jun, Mao Xiao-Jian, Wang Shi-Wei. New Development of Transparent Alumina Ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, Vol. 25, No. 8, pp. 795–800. DOI:10.3724/SP.J.1077.2010.00795.
7. Lyamina G. V., Ilela A. E., Dvilis E. S., Bozhko I. A., Gerdt A. P. Sintez nanorazmernyh oksidov alyuminiya i cirkoniya iz vodnyh i vodno-spirtovyh rastvorov s polietilenglikolem [Synthesis of nanoscale aluminum and zirconium oxides from aqueous and water-alcohol solutions with polyethylene glycol]. *Butlerovskie chteniya* [Butler's readings], 2013, No. 33, No. 3, pp. 55–62. (In Russ.).
8. Hrushcheva A. A. *Zol'-gel' sintez kompozitnyh nanochastic na osnove oksidov alyuminiya, ceriya i cirkoniya. Diss. kand. him. nauk* [Sol-gel synthesis of composite nanoparticles based on aluminum, cerium and zirconium oxides. PhD (Chemistry) diss.]. Moskva, 2016, 167 p.
9. Makeenko A. V., Larionova T. V., Klimova-Korsmik O. G., Staryh R. V., Galkin V. V., Tolochko O. V. Sintez slozhnyh oksidov so strukturoj granata metodom raspylitel'noj sushki vodnogo rastvora solej. [Synthesis of complex oxides with garnet structure by spray drying of an aqueous solution of salts]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 2017, Vol. 87, No. 4, pp. 593–598. (In Russ.).
10. Chi-Cheng Ma, Xue-Xi Zhou, XinXu, Tun Zhu. Synthesis and thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH). *Materials Chemistry and Physics*, 2001, Vol. 72, Issue 3, pp. 374–379. DOI:10.1016/S0254-0584(01)00313-3.
11. Abyzov A. M. Oksid alyuminiya i alyumooksidnaya keramika (obzor). Chast' 1: Svoystva  $Al_2O_3$  i promyshlennoe proizvodstvo dispersnogo  $Al_2O_3$  [Aluminum oxide and aluminum oxide ceramics (review). Part 1: Properties of  $Al_2O_3$  and industrial production of dispersed  $Al_2O_3$ ]. *Novye ognepory* [New refractories], 2019, No. 1, pp. 16–23. (In Russ.).
12. Shuzo Kato, Takeo Iga, Shogo Hatano, Yuichi Isawa. Patent 4053579 United States, Int. Cl.2 C01F 7/02 (2006.01), C01C 1/26 (2006.01), A61K 33/10 (2006.01). Method for manufacture of sintered alumina from ammonium aluminium carbonate hydroxide. Assignee Agency of Industrial Science & Technology. Appl. No. 623, 489; Filled Oct. 17, 1975; Pub. Oct. 11, 1977. 12 p.
13. Matveev V. A. Osobennosti fazovyh prevrashchenij amorfnoho gidroksida alyuminiya, poluchennogo ammonizaciej alyumokalievyyh kvascov [Features of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of aluminum-potassium alum]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2008, Vol. 81, No. 8, pp. 1253–1257. (In Russ.).
14. Lazarev D. A., Kanygina O. N. Ob opredelenii razmerov oblastej kogerentnogo rasseivaniya kristallov kvarca v glinistyyh sistemah. [On determining the size of the regions of coherent scattering of quartz crystals in clay systems]. *Vestnik OGU* [Bulletin of OSU], 2012, No 4 (140), pp. 221–225. (In Russ.).
15. Matveev V. A., Majorov D. V. Vliyanie metoda sinteza gidrokarbonata alyuminiya i ammoniya na morfologicheskie svoystva oksida alyuminiya. [Influence of the method of synthesis of aluminum and ammonium bicarbonate on the morphological properties of aluminum oxide]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2019, Vol. 64, No. 4, pp. 357–364. DOI:10.1134/S0044457X19040135. (In Russ.).
16. Guang-Ci Li, Yun-Qi Liu, Li-Li Guan, Xiao-Fu Hu, Chen-Guang Liu. Meso/macroporous  $\gamma-Al_2O_3$  fabricated by thermal decomposition of nanorods ammonium aluminium carbonate hydroxide. *Materials Research Bulletin*, 2012, Vol. 47, pp. 1073-1079. DOI:10.1016/j.materresbull.2011.12.026.

#### Сведения об авторах

**К. А. Яковлев** — инженер;

**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

#### Information about the authors

**K. A. Yakovlev** — Engineer;

**D. V. Mayorov** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 22.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 22.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

Научная статья  
УДК 54.057+54.061  
DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.059

## АДСОРБЦИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

*Кирилл Андреевич Яковлев<sup>1✉</sup>, Дмитрий Владимирович Майоров<sup>2</sup>*

<sup>1, 2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева,  
КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

<sup>1</sup>*k.iakovlev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.ru*

### Аннотация

Методом твердофазного синтеза получен слоистый двойной гидроксид магния и алюминия. Установлено, что он обладает преимущественно мезопористой структурой с порами цилиндрической и клиновидными формами, а также удельной поверхностью ~50 м<sup>2</sup>/г. Изучен процесс сорбции фосфат-иона синтезированным образцом. Обработка экспериментальных данных по уравнениям сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, показала, что процесс достаточно точно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Рассчитаны емкость адсорбционного монослоя синтезированного образца по отношению к PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-иону и константа адсорбционного равновесия.

### Ключевые слова:

слоистый двойной гидроксид магния и алюминия, структурно-поверхностные-свойства, сорбция, фосфат-ион

Original article

## ADSORPTION OF PHOSPHATE IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY LAYERED MAGNESIUM AND ALUMINUM DOUBLE HYDROXIDE OBTAINED BY SOLID-PHASE SYNTHESIS

*Kirill A. Yakovlev<sup>1✉</sup>, Dmitriy V. Mayorov<sup>2</sup>*

<sup>1, 2</sup>*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS,  
Apatity, Russia*

<sup>1</sup>*k.iakovlev@ksc.ru*

<sup>2</sup>*d.maiorov@ksc.ru*

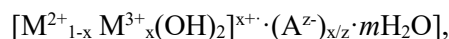
### Abstract

A layered double hydroxide of magnesium and aluminum was obtained by solid-phase synthesis. It was found that it has a predominantly mesoporous structure with cylindrical and wedge-shaped pores, as well as a specific surface area of ~50 m<sup>2</sup>/g. The process of phosphate ion sorption by a synthesized sample is studied. Processing of experimental data on the Freundlich and Langmuir sorption equations showed that the process is described fairly accurately by the Langmuir monomolecular adsorption equation. The capacity of the adsorption monolayer of the synthesized sample with respect to the PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-ion and the adsorption equilibrium constant are calculated.

### Keywords:

layered double hydroxide of magnesium and aluminum, structural-surface-properties, sorption, phosphate-ions

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также именуемые гидроталькитоподобными материалами, представляют собой соединения с общей формулой



где M<sup>2+</sup> — Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и др.; M<sup>3+</sup> — Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> и др.; A<sup>z-</sup> — CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и др. [1–3].

Количество гидроксид-ионов постоянно и определяется катионным составом СДГ, в то время как анионы в межслойном пространстве могут сравнительно легко замещаться. Изменяя состав и соотношение катионов в слое, можем менять его заряд и, соответственно, расстояние между слоями и количество

анионов в межслойном пространстве. Такая особенность строения СДГ предопределяет возможность их использования в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов с высокой поглотительной способностью, добавок к полимерным материалам, для модифицирования электродов в электрохимии и проч. [4–6].

Известны различные методы получения СДГ: механохимический [7], гидротермальный [8], метод совместного осаждения из раствора [3–6]. Выбор способа получения определяется свойствами СДГ, необходимыми для применения в конкретной области. Наиболее распространенным из-за дешевизны, относительной простоты и воспроизводимости синтеза является метод соосаждения, заключающийся в обработке раствора, содержащего соли двух- и трехзарядных металлов, щелочным реагентом при контролируемом значении pH. В качестве щелочного реагента могут использоваться гидроксиды и карбонаты щелочных металлов и аммония.

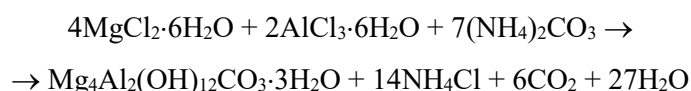
Существенным недостатком метода соосаждения является его многооперационность и длительность, которая может оставлять от 1 до 5 сут. Это обусловлено тем обстоятельством, что процессу формирования слоистой структуры предшествует продолжительный период кристаллизации («старения») осадка, который выпадает в виде высокодисперсного аморфного продукта. В ряде случаев процесс «старения» ведут при повышенных температурах. Кроме того, при получении СДГ методом соосаждения образуется большое количество трудно утилизируемых растворов солей натрия.

В последнее время в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан способ твердофазного синтеза слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия (Mg-Al СДГ), основанный на смешении в твердом виде кристаллогидратов хлоридов Mg, Al с карбонатом аммония [9]. Способ позволяет существенно снизить операционность процесса и его продолжительность.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбционных свойств синтезированных Mg-Al СДГ по отношению к фосфат-ионам при извлечении их водных растворов. Выбор  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона в качестве абсорбата был обусловлен тем, что фосфор является одним из наиболее распространенных загрязнителей как бытовых, так и промышленных сточных вод.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для получения Mg-Al СДГ были использованы  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  квалификации «чда». Синтез осуществляли следующим образом: в лопастной смеситель-измельчитель фирмы WARING при комнатной температуре засыпали определенное количество гексагидратов хлоридов магния и алюминия и тщательно гомогенизировали в течение 15–20 мин. Полученную смесь солей Mg и Al выгружали из смесителя, засыпали в него расчетное количество карбоната аммония, включали перемешивание и в 3–4 приема вводили в него смесь солей Mg и Al. Продолжительность смешения солей составляла 25–30 мин. Синтез протекал в соответствии с уравнением химической реакции:



С целью обеспечения полноты протекания реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  брали с избытком 10 % сверх стехиометрически необходимого количества.

Полученную реакцию массу выщелачивали при отношении Ж:Т = 5:1 и температуре 60 °С в течение 30 мин. Образовавшуюся суспензию фильтровали, осадок промывали на фильтре до отсутствия в промывных водах  $\text{Cl}^-$ -иона (по  $\text{Ag}^+$ ). Промытый осадок высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы и анализировали.

Химический состав определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе Eltra CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а также на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного соединения проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000. Фазовый состав образцов идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Размер области когерентного рассеивания  $d$  полученного образца Mg-Al СДГ, который характеризует средний размер кристаллитов, рассчитывался по формуле Дебая — Шеррера [10]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta},$$

где 0,9 — безразмерный форм-фактор;  $\lambda$  — длина монохроматической волны, 1,54178 Å;  $\beta$  — ширина пика на половине высоты линии, рад;  $\Theta$  — угол дифракции, град.

Структурно-поверхностные характеристики определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Изучение сорбционной способности синтезированного соединения проводили на модельных растворах, содержащих  $\text{PO}_4^{3-}$ -ион с концентрациями от 5 до 200 мг  $\text{PO}_4^{3-}$ /л (0,0526–2,1053 ммоль  $\text{PO}_4^{3-}$ /л), которые готовились растворением  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (квалификации «чда») в воде. Диапазон его концентраций был также обусловлен тем, что это наиболее часто встречающаяся его концентрация в сточных водах.

Определение сорбционной емкости синтезированного соединения проводили статическим методом. Для этого в 50 мл раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  соответствующей концентрации вводили 0,1 г исследуемого образца и выдерживали при перемешивании 24 часа. По завершении процесса суспензию фильтровали, раствор анализировали на содержание  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона фотоколориметрическим методом согласно [11].

Расчет сорбционной емкости  $a_p$  осуществляли по уравнению

$$a_p = (C_n - C_p) \cdot V \cdot m^{-1}, \text{ ммоль/г}, \quad (1)$$

где  $C_n$  и  $C_p$  — начальная и равновесная концентрация  $\text{PO}_4^{3-}$ -иона в растворе, ммоль/л;  $V$  — объем раствора, л;  $m$  — масса навески образца, г.

Обработку экспериментальных данных осуществляли по уравнениям сорбции Фрейндлиха (Freundlich) (2) и Ленгмюра (Langmuir) (3) в координатах их линейных уравнений (4 и 5 соответственно):

$$a_p = k_p \cdot C_p^{1/n} \quad (2)$$

$$a_p = a_\infty (k_p \cdot C_p) / (1 + k_p \cdot C_p) \quad (3)$$

$$\ln a_p = \ln k_p + (1/n) \ln C_p \quad (4)$$

$$C_p/a_p = (a_\infty \cdot k_p)^{-1} + C_p/a_\infty \quad (5)$$

где  $a_p$  — величина адсорбции в состоянии равновесия;  $a_\infty$  — емкость адсорбционного монослоя;  $k_p$  — константа адсорбционного равновесия;  $C_p$  — равновесная концентрация вещества,  $1/n$  — константа Фрейндлиха.

### Обсуждение результатов

Дифрактограмма синтезированного образца имеет вид, который типичен для хорошо закристаллизованных слоистых структур, о чем свидетельствует необходимый набор базальных кратных рефлексов (рис. 1). Идентификация фаз показала, что синтезированный образец представляет собой слоистый гидроксид состава  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\cdot\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Гидроталькитная структура хорошо выражена с четким узким сигналом {003}, который соответствует базальной плоскости с межплоскостным расстоянием 7,60 Å.

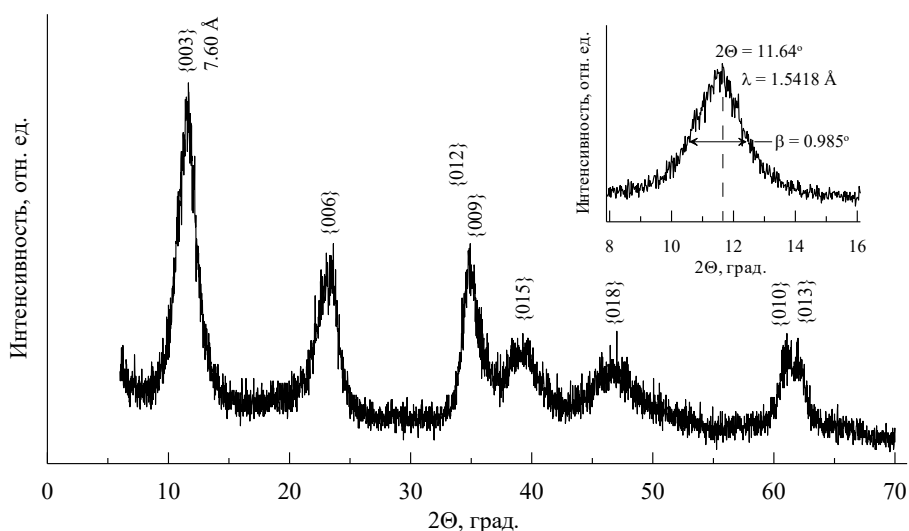


Рис. 1. Рентгенограмма полученного образца Mg-Al СДГ

Расчитанный по формуле Дебая — Шеррера размер области когерентного рассеивания  $d$  полученного образца Mg-Al СДГ, характеризующий средний размер кристаллитов, составил  $8,1 \pm 0,2$  нм.

Химический анализ (по данным трех определений) показал, что содержание магния, алюминия и  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона в синтезированном образце составило, мас. %: MgO — 33,9–34,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 21,6–21,8;  $\text{CO}_3^{2-}$  — 12,7–12,9, что также соответствует Mg-Al СДГ состава  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 2, а, представлена изотерма сорбции-десорбции образца Mg-Al СДГ. Вид изотермы может быть отнесен, по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), к изотермам IV типа, характерных для мезопористых веществ, отличительной особенностью которых являются петли гистерезиса на кривых сорбции-десорбции, основной причиной которых является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах.

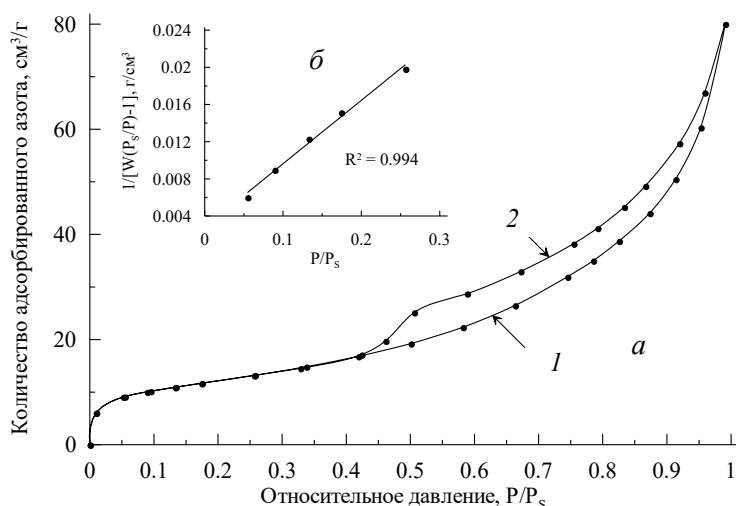


Рис. 2. Изотерма сорбции-десорбции полученного образца Mg-Al-СДГ: 1 — адсорбция; 2 — десорбция

Таблица 1  
Структурно-поверхностные свойства образца Mg-Al СДГ

№ п/п	Показатель	Значение
1	Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	43,82
2	Удельная поверхность микропор ( $d < 1,7$ нм), м <sup>2</sup> /г	—
3	Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	43,41
4	Удельный объем микропор ( $d < 1,7$ нм), см <sup>3</sup> /г	—
5	Удельный объем пор ( $1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВН (адсорбция), см <sup>3</sup> /г	0,12
6	Удельный объем пор ( $1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВН (десорбция), см <sup>3</sup> /г	0,12
7	Ширина пор по методу БЭТ, нм	8,52
8	Диаметр пор по методу ВН (адсорбция), нм	9,74
9	Диаметр пор по методу ВН (десорбция), нм	8,01
10	Средний диаметр пор по методу ВН (адсорбция-десорбция), нм	8,88

Анализ кривой сорбции-десорбции показывает, что петли гистерезиса, по классификации Де Бэра, соответствуют петлям А- и С-типов, которые он соотносит с порами цилиндрической формы (тип А) и клиновидным порам с открытыми концами (тип С). Характерное смыкание петель гистерезиса на обеих изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм.

Уравнение БЭТ может быть применено к изотерме адсорбции, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость

$$[W(P_s/P - 1)] - 1$$

от  $P/P_s$  будет линейной. Для большинства твердых веществ линейная зависимость наблюдается на небольшом участке изотермы в пределах значений  $P/P_s$  от 0,05 до 0,35. Построенная в указанных координатах зависимость (рис. 2, б) для полученного образца показала, что экспериментальные точки хорошо описываются линейной функцией (коэффициент детерминации  $R^2 = 0,994$ ). Таким образом, уравнение БЭТ может быть применено как для определения удельной поверхности образца, так и для определения других характеристик (табл. 1).



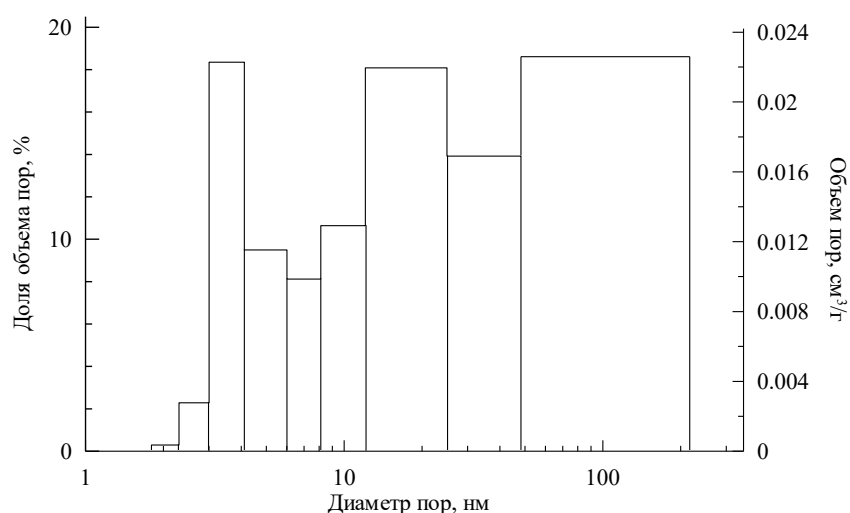
**Таблица 2**  
Зависимость равновесной концентрации и величины адсорбции от начальной концентрации фосфат-иона

$C_n$ , ммоль/л	$C_p$ , ммоль/л	$a_p$ , ммоль/г
0,0526	0,0039	0,0243
0,2105	0,0219	0,0943
0,5263	0,0732	0,2266
1,0526	0,2255	0,4136
2,1053	0,9075	0,5989

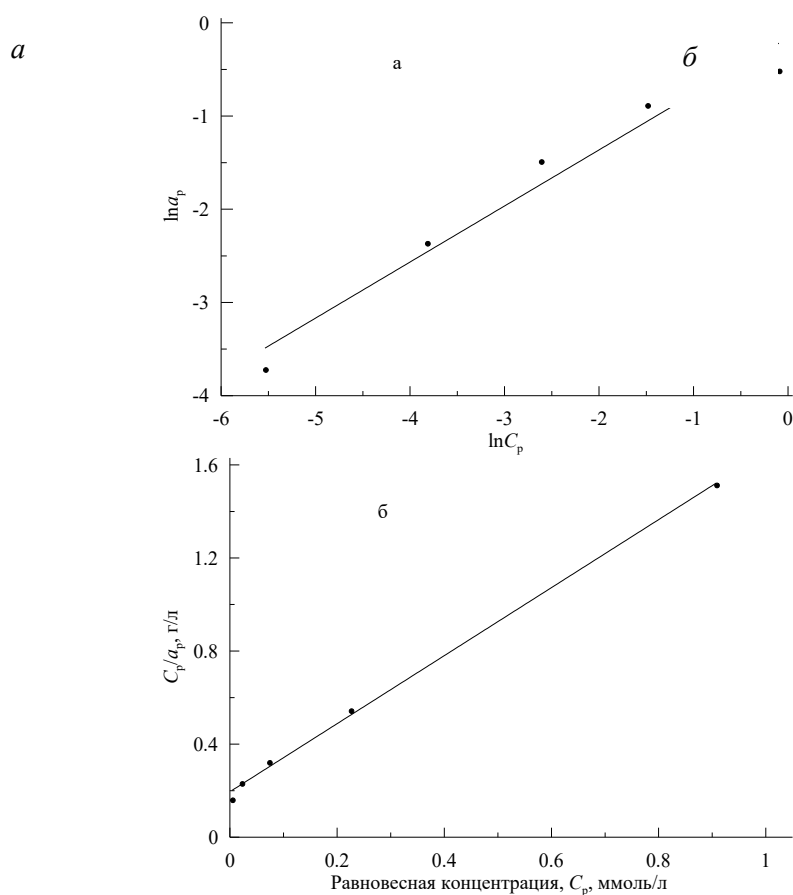
Анализ гистограммы распределения объема пор по их диаметру образца Mg-Al СДГ показал (рис. 3), что он содержит преимущественно мезопоры (~ 80 %), при этом доля объема макропор составляет менее 20 %, а микропоры практически отсутствуют в его составе, что подтверждает ранее полученные результаты по анализу изотермы сорбции-десорбции образца.

Обработка полученных нами экспериментальных данных (табл. 2) по линейным формам уравнений Фрейндлиха (4) и Ленгмюра (5) (рис. 4) показала, что коэффициент детерминации  $R^2$  для уравнения

Ленгмюра равен 0,994, в то время как для уравнения Фрейндлиха он составляет 0,963. Таким образом, уравнение Ленгмюра более точно описывает процесс сорбции  $PO_4^{3-}$ -иона на Mg-Al СДГ.



**Рис. 3.** Гистограмма распределения объема пор по их диаметру полученного образца Mg-Al СДГ



**Рис. 4.** Изотермы сорбции образца Mg-Al СДГ в координатах линейных форм уравнений Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б)

Исходя из того, что тангенс угла наклона прямой (рис. 4, б)  $\operatorname{tg} \alpha$  равен  $1/a_\infty$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $y$ , пропорционален  $1/(a_\infty \cdot k_p)$ , нами были рассчитаны емкость адсорбционного монослоя синтезированного образца Mg-Al СДГ по отношению к  $\text{PO}_4^{3-}$ -иону и константа адсорбционного равновесия, которые составили 0,6841 ммоль/г и 7,4806 л/моль соответственно.

#### **Заключение**

В результате проведенных исследований определены структурно-поверхностные свойства слоистого двойного гидроксида магния и алюминия, полученного методом твердофазного синтеза. Установлено, что он обладает преимущественно мезопористой структурой с порами цилиндрической и клиновидными формами, а также удельной поверхностью  $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$ .

На примере сорбции фосфат-иона показана перспективность использования этого продукта для очистки сточных вод от содержащих фосфор загрязнителей.

Установлено, что процесс сорбции достаточно точно описывается уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Рассчитаны емкость адсорбционного монослоя синтезированного образца Mg-Al СДГ по отношению к  $\text{PO}_4^{3-}$ -иону и константа адсорбционного равновесия, которые составили 0,6841 ммоль/г и 7,4806 л/моль соответственно.

#### **Список источников**

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — typeanionic clays: preparation properties and applikations // Catal. Today. 1999. Vol. 11. P. 173–301.
2. Bissessur A., Naicker M. Synthesis and use of hydrotalcites as heat stabilisers in thermally processed powdered polyvinylchloride (PVC) // Intern. J. Phys. Sci. 2013. Vol. 8 (36). P. 1772–1782.
3. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // Clays and Clay minerals. 1983. Vol. 31. P. 305–311.
4. Синтез и термические превращения мультикомпонентов слоистых двойных гидроксидов MgCo/AlFe со структурой гидроталькита / О. Е. Лебедева [и др.] // Журнал общей химии. 2017.

Т. 87 (149), вып. 2. С. 181–185.

5. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния-кобальта-железа со структурой гидроталькита / И. Г. Рыльцова [и др.] // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659. DOI:10.7868/S0044457X14120216.
6. Mg-Al слоистые двойные гидроксиды: получение, строение и каталитический потенциал в конденсации циклогексанона с ацетонитрилом / В. В. Белов [и др.] // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 8. С. 1028–1035.
7. Хуснутдинов В. Р., Исупов В. П. Механохимический синтез гидратированной формы слоистых гидроксидов магния-алюминия // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 315–319.
8. Hydrothermal Synthesis of Modified Hydrophobic Zn-Al-layered Double Hydroxides Using Structure-Directing Agents and Their Enhanced Adsorption Capacity for p-Nitrophenol / Y. Y. Sun [et al.] // Adsorption Science and Technology. 2014. Vol. 32, No. 5. P. 351–364.
9. Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия / Матвеев В. А., Майоров Д. В.; ФГБУН Федер. исслед. центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2017142488; заявл. 05.12.2017; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3.
10. Лазарев Д. А., Каныгина О. Н. Об определении размеров областей когерентного рассеивания кристаллов кварца в глинистых системах // Вестник ОГУ. 2012. № 4 (140). С. 221–225.
11. ПНДФ 14.1:2.112-97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. М., 1997.

## References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, 1999, Vol. 11, 173–301.
2. Bissessur A., Naicker M. Synthesis and use of hydrotalcites as heat stabilisers in thermally processed powdered polyvinylchloride (PVC). *International Journal of Physical Sciences*, 2013, Vol. 8 (36), pp. 1772–1782.
3. Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay minerals*, 1983, Vol. 31, pp. 305–311.
4. Lebedeva O. E., Nestrojnaya O. V., Ponomarenko O. I., Ryl'cova I. G., Uralbekov B. M. Sintez i termicheskie prevrashcheniya mul'tikomponentov sloistyh dvojnih gidroksidov MgCo/AlFe so strukturoj gidrotal'kita [Synthesis and thermal transformations of multicomponents of layered Mg/Al Fe double hydroxides with hydrotalcite structure]. *Zhurnal obshchej himii* [Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87 (149), No. 2, pp. 181–185. (In Russ.).
5. Ryl'cova I. G., Nestrojnaya O. V., Lebedeva O. E., Voroncova O. A., Kosova N. I., Kurzina I. A. Sintez i izuchenie novyh sloistyh gidroksidov magniya-kobal'ta-zheleza so strukturoj gidrotal'kita [Synthesis and study of new layered magnesium-cobalt-iron hydroxides with a hydrotalcite structure]. *Zhurnal neorganicheskoi himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, Vol. 59, No. 12, pp. 1652–1659. DOI:10.7868/S0044457X14120216. (In Russ.).
6. Belov V. V., Markov V. I., Sova S. B., Stolyarova I. V., Prihod'ko R. V. Mg-Al sloistye dvojnje gidroksidy: poluchenie, stroenie i kataliticheskij potencial v kondensacii ciklogeksanona s acetonitriлом [Mg-Al layered double hydroxides: preparation, structure and catalytic potential in the condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 87, No. 8, pp. 1028–1035. (In Russ.).
7. Husnutdinov V. R., Isupov V. P. Mekhanohimicheskij sintez gidratirovannoj formy sloistyh gidroksidov magniya-alyuminiya [Mechanochemical synthesis of the hydrated form of layered magnesium-aluminum hydroxides]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic materials], 2008. Vol. 44, No. 3, pp. 315–319. (In Russ.).
8. Sun Y. Y., Zhou J. B., Cheng Ya, Yu J. G., Cai W. Q. Hydrothermal Synthesis of Modified Hydrophobic Zn-Al-layered Double Hydroxides Using Structure-Directing Agents and Their Enhanced Adsorption Capacity for p-Nitrophenol. *Adsorption Science and Technology*, 2014, Vol. 32, No. 5, pp. 351–364.
9. Matveev V. A., Majorov D. V. *Sposob polucheniya sloistogo gidroksida magniya i alyuminiya. Patent 2678007 RF* [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide. Patent 2678007 of the Russian Federation]. No. 2017142488, zayavl. 05.12.2017, opubl. 22.01.2019, Byul. No. 3.
10. Lazarev D. A., Kanygina O. N. Ob opredelenii razmerov oblastej kogerentnogo rasseivaniya kristallov kvarca v glinistyh sistemah [On determining the size of the regions of coherent scattering of quartz crystals in clay systems]. *Vestnik OGU* [Bulletin of OSU], 2012, No. 4 (140), pp. 221–225. (In Russ.).

11. *PNDF 14.1:2.112-97. Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii fosfat-ionov v probah prirodnyh i ochishchennyh stochnyh vod fotometricheskim metodom vosstanovleniem askorbinovoj kislotoj* [HDPE F 14.1:2.112-97. Quantitative chemical analysis of waters. Method of measuring the mass concentration of phosphate ions in samples of natural and treated wastewater by photometric method of ascorbic acid reduction]. Moskva, 1997.

***Сведения об авторах***

**К. А. Яковлев** — инженер;

**Д. В. Майоров** — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

***Information about the authors***

**K. A. Yakovlev** — Engineer;

**D. V. Mayorov** — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.03.2021; одобрена после рецензирования 01.04.2021; принята к публикации 05.04.2021.  
The article was submitted 16.03.2021; approved after reviewing 01.04.2021; accepted for publication 05.04.2021.

