



ISSN 2949-1215

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

1/2022(13)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук
ТРУДЫ

1/2022(13)

Научно-информационный журнал
Основан в 2010 году
Выходит 4 раза в год

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

Главный редактор
акад. РАН, д. г.-м. н. С.В. Кривовичев

Заместитель главного редактора
к. б. н. Е.А. Боровичев

Редакционный совет:
акад. РАН, д. б. н. Г.Г. Матишов,
чл.-корр. РАН д. б. н. В.К. Жиров,
чл.-корр. РАН д. т. н. А.И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,
д. э. н. Ф.Д. Ларичкин,
д. ф.-м. н. Е.Д. Терещенко,
к. т. н. А.С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,
д. т. н. А.В. Горохов,
д. х. н. С.Р. Деркач,
д. т. н. Б.В. Ефимов,
д. т. н. А.А. Козырев,
д. т. н. Н.В. Коровкин,
д. т. н. С.И. Кривошеев,
д. х. н. С.А. Кузнецов,
д. т. н. С.В. Лукичев,
д. т. н. В.А. Марлей,
д. т. н. М.В. Маслова,
д. т. н. А.В. Маслобоев,
д. т. н. В.А. Маслобоев,
д. т. н. О.В. Наговицын,
д. т. н. А.Г. Олейник,
д. т. н. В.В. Рыбин,
д. т. н. А.Я. Фридман,
д. т. н. М.Г. Шишаев,
к. т. н. Т.Н. Васильева,
к. т. н. И.О. Датьев,
к. х. н. Д.П. Домонов,
к. т. н. О.Г. Журавлева,
к. т. н. А.И. Калашник,
к. т. н. А.С. Карпов,
к. т. н. В.В. Колобов,
к. т. н. Н.М. Кузнецов,
к. т. н. С.М. Маслобоева,
к. т. н. В.А. Минин,
к. т. н. Г.И. Митрофанова,
к. т. н. А.С. Опалев,
к. т. н. В.Н. Селиванов,
к. т. н. И.Э. Семенова,
к. т. н. А.М. Фёдоров

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской
академии наук»» (ФИЦ КНЦ РАН)

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-83502 от 30 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Технический редактор В.Ю. Жиганов
Редактор Е.Н. Еремеева
Подписано к печати 20.05.2022.
Дата выхода в свет 27.12.2022.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 34,5. Заказ № 33. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

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

Ответственные редакторы номера:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,
к. х. н. Д.П. Домонов

СОДЕРЖАНИЕ

| | | |
|--|--|----|
| Агамирова А. С., Гончаров К. В., Садыхов Г. Б. | О комплексной переработке титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана..... | 13 |
| Агафонов Д. Г., Садыхов Г. Б., Копьев Д. Ю. | Влияние условий солянокислотного выщелачивания на разложение ниобий-редкоземельного шлака при атмосферном давлении..... | 17 |
| Базарова Е. А., Каменева Ю. С. | Оценка эффективности действия моноамидов дикарбоновых кислот как реагентов-собираателей для флотации медно-никелевых руд..... | 21 |
| Бочарова И. В., Куншина Г. Б. | Изучение свойств керамического и стеклокерамического твердого электролита $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$, полученного из оксалатного и цитратного прекурсоров..... | 26 |
| Михеев Р. С., Калашников И. Е., Быков П. А., Кобелева Л. И., Колмаков А. Г. | Получение наплавочных материалов на основе антифрикционного сплава АО20–1, упрочненного керамическими частицами микронного и субмикронного размеров..... | 33 |
| Варнавальская А. О., Тимошик О. А., Касиков А. Г. | Влияние условий осаждения цветных металлов и железа из цинковых реэкстрактов никелевого производства акционерного общества «Кольская горно-металлургическая компания»..... | 39 |
| Веляев Ю. О., Майоров Д. В. | О перспективах применения аморфного диоксида кремния, получаемого из нефелина, в качестве энтеросорбента..... | 45 |
| Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. | Исследование влияния катионов щелочноземельных металлов на электрохимическое поведение редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве CsCl — CsF..... | 51 |
| Виноградов В. Ю., Калинкин А. М. | Расчёт состава композиции циркон — оксид церия на основе данных рентгеновской дифракции..... | 58 |
| Горбенко А. Д., Каплан М. А., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Сергиенко К. В., Баикин А. С., Иванников А. Ю., Севостьянов М. А. | Антибактериальные свойства нержавеющей стали с добавлением серебра..... | 64 |
| Грязнова Д. В., Калашников Г. О., Паникоровский Т. Л., Глазунова М. Ю., Яковенчук В. Н., Базай А. В. | Оценка природного армбрустерита в качестве прототипа для создания нового селективного сорбента одновалентных катионов..... | 68 |
| Дронова Е. К., Мурашова Н. М. | Выщелачивание цветных металлов из рудного сырья с помощью микроэмульсий додецилсульфата натрия..... | 75 |

| | | |
|--|---|-----|
| Евстропова П. Е. | Синтез фосфатов титана из нетрадиционного твердого прекурсора | 79 |
| Ерошенко Н. В., Арешина Н. С., Касиков А. Г. | Усовершенствование технологии обесвинцевания обжиговых никелевых пылей акционерного общества «Кольская горно-металлургическая компания»..... | 85 |
| Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Кравченко О. Э., Палатников М. Н. | Получение серии кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ различного состава и исследование их оптических и пьезоэлектрических характеристик | 90 |
| Исакова А. И., Петрова Н. Н., Артахинова С. Ф. | Гидролизаты коллагена из плавательного пузыря северных рыб: получение и применение..... | 96 |
| Палатников М. Н., Кадетова А. В., Сидорова О. В., Петрова С. В. | Нелинейно-оптические свойства кристаллов ниобата лития, легированных цинком..... | 103 |
| Камалов К. О., Ахмаров Ф. И., Чикишев С. А. | Исследование растворимости оксида цинка в растворах гидроксида натрия..... | 108 |
| Каменева Ю. С., Черноусенко Е. В., Митрофанова Г. В. | Применение реагентов-собирателей с нитрильной функциональной группировкой при флотации медно-никелевых руд..... | 112 |
| Горбенко А. Д., Каплан М. А., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Сергиенко К. В., Баикин А. С., Иванников А. Ю., Севостьянов М. А. | Влияние легирования серебром на микротвердость пластин из нержавеющей стали..... | 116 |
| Киселев Ю. Г., Щукина Е. С., Герасимова Л. Г. | Получение анатазного диоксида титана — наполнителя для специальных герметиков..... | 119 |
| Тарасенко Т. Н., Ковалёв О. Е., Кравченко З. Ф., Бурховецкий В. В., Михайлов В. И., Головчан А. В. | Синтез объемных образцов Vi - и Ga -замещенного железомитрического граната модифицированным методом сжигания геля с использованием этиленгликоля..... | 125 |
| Корчагина К. А., Ефремов В. В., Щербина О. Б., Палатников М. Н., Алпатов Г. Е., Титов Р. А. | Электрофизические свойства керамических твердых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита, принадлежащих морфотропным областям..... | 132 |

| | | |
|--|--|-----|
| Коссой А. А., Лопатин А. В. | Моделирование на основе кинетической модели — ключ к решению проблемы масштабирования..... | 139 |
| Мартынов Д. А., Кубанова А. Н., Санин В. Н., Икорников Д. М. | Получение композитных лигатур методами центробежной СВС-металлургии..... | 144 |
| Кузина Т. Д., Соколов А. Ю., Короткова Г. В., Касиков А. Г. | Изучение растворимости некоторых кислородсодержащих экстрагентов в растворах хлороводородной кислоты..... | 148 |
| Кузнецова О. Г., Левин А. М., Севостьянов М. А. | Электрохимическая переработка отходов тяжелых вольфрамовых сплавов в аммиачно-карбонатных растворах под действием постоянного и переменного тока..... | 155 |
| Кузьменков О. А., Калинкин А. М. | Применение механоактивации для синтеза $Y_2Zr_2O_7$ твердофазным способом..... | 160 |
| Маркович С. И., Попова А. В., Кузнецов С. А. | Коэффициенты диффузии комплексов неодима (III) в эквимолярном расплаве $NaCl - KCl - NdCl_3$ | 166 |
| Мотин Г. Ю., Кокатев А. Н. | Алюмооксидные нанопористые мембраны как основа функциональных нанокомпозитных материалов..... | 173 |
| Оболкина Т. О., Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Антонова О. А., Хайрутдинова Д. Р., Уткин Д. А., Котельников Н. Л. | Разработка и исследование композиционных керамических материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ | 180 |
| Окунев М. А., Дубровский А. Р., Ефремов В. В., Кузнецов С. А. | Создание ротора криогироскопа: процессы и аппаратура..... | 186 |
| Пасичник Е. Ю., Цветов Н. С. | Особенности применения методов определения общего содержания биологически активных веществ (полифенолов и флавоноидов, общей антиоксидантной активности) в присутствии глубоких эвтектических растворителей... | 192 |
| Петрова С. В., Сидорова О. В., Палатников М. Н., Кадетова А. В. | Структурные исследования кристаллов ниобата лития, легированных церием..... | 198 |
| Преображенский И. И., Путляев В. И. | Синтез и фазовые превращения двойного фосфата магния — натрия..... | 204 |

| | | |
|---|--|-----|
| Романюк М. С., Долматов В. С. | Исследование двойного электрического слоя на композиционных материалах «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно» в перексиде водорода и сульфате натрия..... | 208 |
| Рюмин М. А. | Особенности синтетических подходов к получению станнатов со структурой пирохлора и изучение их термодинамических свойств | 213 |
| Сафарян С. А., Беликов М. Л., Фокина Н. В., Редькина В. В. | Инактивация бактерий в присутствии фотокатализаторов на основе TiO ₂ , модифицированного вольфрамом или железом, при облучении видимым светом..... | 217 |
| Свиридова Е. А., Цветков Т. В., Ткаченко В. М., Лимановский А. И., Саяпин В. Н., Васильев С. В., Ткач В. И. | Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства чистого алюминия и сплава AlMnFe..... | 223 |
| Семенчук И. Е., Щербаков В. А., Грядун А. Н. | Синтез ультратугоплавкого композита Ta ₄ HfC ₅ — HfB ₂ методом электротеплового взрыва под давлением..... | 231 |
| Смирнов М. В., Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Пикулев В. Б. | Люминесцентные свойства номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития, полученных по разным технологиям..... | 235 |
| Соколов А. Ю., Касиков А. Г. | Влияние элементов-высаливателей подгруппы железа на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами..... | 241 |
| Тимошик О. А., Щелокова Е. А., Касиков А. Г. | Проведение испытаний сернокислотного способа выщелачивания отвального шлака акционерного общества «Кольская горно-металлургическая компания» в непрерывном режиме..... | 246 |
| Титов Р. А., Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Габаин А. А., Палатников М. Н. | Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития, легированных цинком и бором..... | 252 |
| Фролова М. А., Цветов Н. С., Кушляев Р. Г., Дрогобужская С. В. | Изучение процесса растворения гидроксида лантана в глубоких эвтектических растворителях..... | 260 |
| Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В. | Влияние титаносиликатных порошков на прочностные свойства бетонных смесей и их способность к самоочищению..... | 265 |
| Чубиева Е. С., Яковлева Н. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н. | Микро/наноструктурированные анодно-оксидные покрытия на монокристаллах ниобия..... | 271 |

| | | |
|----------------------------------|--|-----|
| Шишов А. Ю. | Глубокие эвтектические растворители в химическом анализе. Возможности и ограничения..... | 278 |
| Щеглов Г. А., Маслобоев В. А. | Перспективы применения электромагнитного излучения для стимулирования микроводоросли <i>Chlorella</i> с целью очистки сточных вод..... | 283 |
| Яковлев К. А., Майоров Д. В. | Влияние природы гидроксидного прекурсора на морфологию порошков Al_2O_3 | 289 |
| Яковлев К. А., Майоров Д. В. | Получение Al_2O_3 с пониженным содержанием примесей щелочных элементов..... | 293 |

1/2022(13)

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

Editor-in-Chief

S.V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

Deputy Editor-in-Chief

E.A. Borovichev, PhD (Biology)

Editorial Council:

G.G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Biology),
V.K. Zhiron, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
F.D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
E.D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),
A.S. Karpov, PhD (Engineering) — Executive Secretary

Editorial Board:

A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
A.V. Gorokhov, Dr. Sc. (Engineering),
S.R. Derkach, Dr. Sc. (Chemistry),
B.V. Efimov, Dr. Sc. (Engineering),
A.A. Kozirev, Dr. Sc. (Engineering),
N.V. Korovkin, Dr. Sc. (Engineering),
S.I. Krivosheev, Dr. Sc. (Engineering),
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry),
S.V. Lukichev, Dr. Sc. (Engineering),
V.A. Marlej, Dr. Sc. (Engineering),
M.V. Maslova, Dr. Sc. (Engineering),
A.V. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
V.A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
O.V. Nagovitsin, Dr. Sc. (Engineering),
A.G. Oleinik, Dr. Sc. (Engineering),
V.V. Ribin, Dr. Sc. (Engineering),
A.Ya. Fridman, Dr. Sc. (Engineering),
M.G. Shishaev, Dr. Sc. (Engineering),
T.N. Vasileva, PhD (Engineering),
I.O. Datjev, PhD (Engineering),
D.P. Domonov, PhD (Chemistry),
O.G. Zhuravleva, PhD (Engineering),
A.I. Kalashnik, PhD (Engineering),
A.S. Karpov, PhD (Engineering),
V.V. Kolobov, PhD (Engineering),
N.M. Kuznetsov, PhD (Engineering),
S.M. Masloboeva, PhD (Engineering),
V.A. Minin, PhD (Engineering),
G.I. Mitrofanova, PhD (Engineering),
A.S. Opalev, PhD (Engineering),
V.S. Selivanov, PhD (Engineering),
I.E. Semenova, PhD (Engineering),
A.M. Fedorov, PhD (Engineering)

Executive Editors:

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

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

CONTENTS

| | | |
|--|---|----|
| Agamirova A. S., Goncharov K. V., Sadykhov G. B. | The complex processing of titanomagnetites with a high content of titanium dioxide..... | 13 |
| Agafonov D. G., Sadykhov G. B., Kop'yeV D. Y. | Influence of the conditions of hydrochloric acid leaching on decomposition of niobium-rare-earth slag at atmospheric pressure..... | 17 |
| Bazarova E. A., Kameneva Yu. S. | The performance evaluation of dicarboxylic acid monoamides as collectors for copper-nickel ore flotation process..... | 21 |
| Bocharova I. V., Kunshina G. B. | Study of ceramic and glass-ceramic solid electrolyte $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ properties obtained from oxalate and citrate precursors..... | 26 |
| Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A., Kobeleva L. I., Kolmakov A. G. | Production of surfacing materials based on antifriction alloy AO20–1, hardened with ceramic particles of micron and submicron sizes..... | 33 |
| Varnavskaya A. O., Timoshchik O. A., Kasikov A. G. | Influence of the conditions of deposition of non-ferrous metals and iron from zinc re-extracts of nickel production of the Joint Stock Company "Kola Mining and Metallurgical Company"..... | 39 |
| Velyaev Yu. O., Maiorov D. V. | The perspective of the application of amorphous silicon dioxide obtained from nepheline as an enterosorbent..... | 45 |
| Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. | Study of alkaline earth metals cations influence on the electrochemical behaviour of the Ti (IV) / Ti (III) redox couple in the CsCl — CsF melt..... | 51 |
| Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M. | Calculation of the composition of zircon — cerium oxide mixture based on X-ray diffraction data..... | 58 |
| Gorbenko A. D., Kaplan M. A., Konushkin S. V., Nasakina E. O., Sergienko K. V., Baikin A. S., Ivannikov A. Yu., Sevostyanov M. A. | Antibacterial properties of stainless steel with the addition of silver..... | 64 |
| Gryaznova D. V., Kalashnikova G. O., Panikorovskii T. L., Glazunova M. Yu., Yakovenchuk V. N., Bazai A. V. | Evaluation of natural armbrusterite as a prototype for a new selective sorbent of monovalent cations..... | 68 |

| | | |
|--|---|-----|
| Dronova E. K., Murashova N. M. | Leaching of non-ferrous metals from ore raw materials using sodium dodecyl sulfate microemulsions..... | 75 |
| Evstropova P. E. | Synthesis of titanium phosphates from unconventional solid precursor..... | 79 |
| Eroshenko N. V., Areshina N. S., Kasikov A. G. | Improvement of the deleading roasting nickel dust technology of the Joint Stock Company "Kola Mining and Metallurgical Company"..... | 85 |
| Efremov I. N., Biryukova I. V., Kravchenko O. E., Palatnikov M. N. | Obtaining a series of $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ single crystals with different zinc content and investigation of their optical and piezoacoustic properties..... | 90 |
| Isakova A. I., Petrova N. N., Artakhinova S. F. | Collagen hydrolysates obtained from the swim bladder of northern fish: preparation and application..... | 96 |
| Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Sidorova O. V., Petrova S. V. | Nonlinear optical properties of lithium niobate crystals doped with zinc..... | 103 |
| Kamalov K. O., Akhmarov F. I., Chikishev S. A. | Investigation of the solubility of zinc oxide in sodium hydroxide solutions... | 108 |
| Kameneva Yu. S., Chernousenko E. V., Mitrofanova G. V. | The application of collectors with nitrile functional grouping for flotation of copper-nickel ores..... | 112 |
| Gorbenko A. D., Kaplan M. A., Konushkin S. V., Nasakina E. O., Sergienko K. V., Baikin A. S., Ivannikov A. Yu., Sevostyanov M. A. | Effect of silver alloying on the microhardness of stainless steel plates..... | 116 |
| Kiselev Y. G., Shchukina E. S., Gerasimova L. G. | Production of anatase titanium dioxide — a filler for special sealants..... | 119 |
| Tarasenko T. N., Kovalev O. E., Kravchenko Z. F., Burkhovetskii V. V., Mikhaylov V. I., Golovchan A. V. | Synthesis of bulk samples of Bi- and Ga-substituted yttrium iron garnet by the modified method of gel combustion using ethylene glycol..... | 125 |

| | | |
|---|--|-----|
| Korchagina K. A., Efremov V. V., Shcherbina O. B., Palatnikov M. N., Alpatov G. E., Titov R. A. | Electrophysical properties of ceramic solid solutions $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ with perovskite structure belonging to morphotropic areas..... | 132 |
| Kossoi A. A., Lopatin A. V. | Modeling based on the kinetic model is the key to solving the scaling problem..... | 139 |
| Martinov D. A., Kubanova A. N., Sanin V. N., Ikornikov D. M. | Production of composite ligatures by centrifugal SHS metallurgy..... | 144 |
| Kuzina T. D., Sokolov A. Yu., Korotkova G. V., Kasikov A. G. | The solubility of some oxygen-containing extractants in hydrochloric acid solutions..... | 148 |
| Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevostyanov M. A. | Electrochemical processing of heavy tungsten alloy waste in ammonia-carbonate solutions under AC and DC current..... | 155 |
| Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. | Application of mechanical activation for the synthesis of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the solid-phase method..... | 160 |
| Markovich S. I., Popova A. V., Kuznetsov S. A. | Diffusion coefficients of neodymium (III) complexes in an equimolar $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$ melt..... | 166 |
| Motin G. Yu., Kokatev A. N. | Nanoporous alumina membranes as the basis for functional nanocomposite materials..... | 173 |
| Obolkina T. O., Goldberg M. A., Smirnov S. V., Antonova O. A., Khairutdinova D. R., Utkin D. A., Kotelnikov N. L. | Development and study of the composite ceramic materials based on $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 180 |
| Okunev M. A., Dubrovskiy A. R., Efremov V. V., Kuznetsov S. A. | Creation of a cryogyroscope rotor: processes and equipment..... | 186 |
| Pasichnik E. Yu., Tsvetov N. S. | Features of the application of methods for determining the total content of biologically active substances (polyphenols and flavonoids, total antioxidant and antiradical activities) in the presence of deep eutectic solvents..... | 192 |

| | | |
|--|---|-----|
| Petrova S. V., Sidorova O. V., Palatnikov M. N., Kadetova A. V. | Structural studies of lithium niobate crystals doped with cerium..... | 198 |
| Preobrazhenskiy I. I., Putlyaev V. I. | Synthesis and phase transformations of magnesium — sodium double phosphate..... | 204 |
| Romanuk M. S., Dolmatov V. S. | Study of the electrical double layer on composites “refractory metal carbide — carbon fiber” in hydrogen peroxide and sodium sulfate..... | 208 |
| Ryumin M. A. | Features of synthetic approaches to the production of stannates with a pyrochlore structure and the study of their thermodynamic properties..... | 213 |
| Safaryan S. A., Belikov M. L., Fokina N. V., Redkina V. V. | Inactivation of bacteria in the presence of photocatalysts based on TiO ₂ modified with tungsten or iron when irradiated with visible light..... | 217 |
| Svyrydova K. A., Tsvetkov T. V., Tkachenko V. M., Limanovskii A. I., Sayapin V. N., Vasiliev S. V., Tkatch V. I. | Effect of severe plastic deformation on structure and mechanical properties of pure aluminum and AlMnFe alloy..... | 223 |
| Semenchuk I. E., Scherbakov V. A., Gryadunov A. N. | Synthesis of ultra-high-temperature composite Ta ₄ HfC ₅ — HfB ₂ by electro-thermal explosion under pressure..... | 231 |
| Smirnov M. V., Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Pikulev V. B. | Luminescence properties of nominally pure and doped lithium niobate crystals grown by different technologies..... | 235 |
| Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. | The influence of iron subgroup elements on the solvent extraction of iron (III) from chloride solutions with oxygen-containing extractants..... | 241 |
| Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Kasikov A. G. | Testing the sulfuric acid leaching of waste slag of the Joint Stock Company “Kola Mining and Metallurgical Company” in continuous mode..... | 246 |
| Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Gabain A. A., Palatnikov M. N. | Photoelectric fields in lithium niobate single crystals doped by zinc and boron..... | 252 |
| Frolova M. A., Tsvetov N. S., Kushlyaev R. G., Drogobuzhskaya S. V. | Study of the process of dissolution of lanthanum hydroxide in deep eutectic solvents..... | 260 |

| | | |
|--|---|-----|
| Tsyratieva A. V., Tyukavkina V. V. | Influence of titanosilicate powders on the strength properties of concrete mixtures and their ability to self-cleaning..... | 265 |
| Chubieva E. S., Yakovleva N. M., Stepanova K. V., Kokatev A. N. | Micro/nanostructured anodic oxide coatings on niobium single crystals..... | 271 |
| Shishov V. Yu. | Deep eutectic solvents in chemical analysis. Opportunities and limitations | 278 |
| Shcheglov G. A., Masloboev V. A. | Prospects for wastewater treatment of Chlorella microalgae stimulated by electromagnetic radiation..... | 283 |
| Yakovlev K. A., Mayorov D. V. | Effect of hydroxide precursor nature on the morphology of Al ₂ O ₃ powders | 289 |
| Yakovlev K. A., Mayorov D. V. | Synthesis of Al ₂ O ₃ with reduced content of impurities of alkaline elements | 293 |

Научная статья
УДК 669
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.001

О КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТИТАНОМ АГНЕТИТОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Александра Ставровна Агамирова¹, Константин Васильевич Гончаров², Гусейн Бахлулович Садыхов³

^{1, 2, 3}*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

¹*alexandra_0492@mail.ru*

²*goncharov-imet@mail.ru*

³*guseyn.sadykhov@gmail.com*

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 двумя способами: доменным (Россия, Китай) и с применением электроплавки (Южно-Африканская Республика). 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 разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата с получением железа в гранулированном виде, пентаоксида ванадия и титана является актуальной.

Ключевые слова:

титаносодержащее сырье, титаномагнетит, восстановление, гранулированный металл, титан, искусственный рутил, пентаоксид ванадия

Original article

THE COMPLEX PROCESSING OF TITANOMAGNETITES WITH A HIGH CONTENT OF TITANIUM DIOXIDE

Alexandra S. Agamirova¹, Konstantin V. Goncharov², Guseyn B. Sadykhov³

^{1, 2, 3}*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

¹*alexandra_0492@mail.ru*

²*goncharov-imet@mail.ru*

³*guseyn.sadykhov@gmail.com*

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, titanomagnetite, reduction, granular metal, titanium, artificial rutile, vanadium pentoxide

В качестве основного источника сырья для металлургии на первый план все в большей мере начнут выдвигаться бедные комплексные руды, способные удовлетворить потребности производства при условии подбора соответствующих технологий для их переработки. Россия обладает огромными запасами титаномагнетитовых руд — нетрадиционного сырья, комплексное использование которого позволит получить не только железо, но и титан, а также ванадий.

Титаномагнетит — минерал сложного состава, представляющий собой раствор шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$) и ульвошпинели ($2FeO \cdot TiO_2$) в магнетитовой матрице. В результате распада твердого раствора образуются ильменит и шпинель, расположенные в магнетитовой матрице [1].

В России, как и за рубежом, подавляющая часть титана коренных месторождений приходится на руды с преобладанием минерала титаномагнетита, проблема извлечения титана из которого в промышленном масштабе еще не решена. В связи с нарастающей тенденцией истощения ресурсов богатых железных руд, актуальным становится поиск путей использования более бедного железорудного сырья, более 90 % мировых запасов титана, 80 % ванадия, а также большого количества железа, которые являются ценным сырьем как для черной, так и для цветной металлургии.

В современной технологии титаномагнетиты перерабатываются гидрометаллургическим и пирометаллургическим способами. По первому способу богатый ванадием (более 1 % V_2O_5) титаномагнетитовый концентрат подвергают окислительному обжигу со щелочными добавками для перевода ванадия в водорастворимые соединения, затем выщелачивают водой и из ванадатного раствора осаждают ванадий в виде ванадатов аммония [2]. При этом достигается его высокое извлечение (более 86 %), но выделение железа и титана не предусматривается, и они в составе остатка направляются в отвалы. Пирометаллургический способ включает восстановительную плавку титаномагнетитового концентрата в доменных или руднотермических печах с получением ванадиевого чугуна и низкотитанистого отвального шлака [3, 4]. Ванадиевый чугун продувают кислородом в конверторах или специальных качающихся ковшах, в результате чего ванадий окисляется и переходит в шлаковую фазу. Из ванадиевого шлака его извлекают различными гидрометаллургическими способами (щелочным, известковым). Передельный чугун отправляют на производство стали. Сквозное извлечение ванадия получается достаточно низким — в пределах 45–65 %.

Пирометаллургические способы переработки титаномагнетитов, применяемые в России и за рубежом, не обеспечивают комплексной переработки сырья — титан безвозвратно теряется в отходах. При этом из-за отсутствия освоенных источников собственного титанового сырья лакокрасочная промышленность (основной потребитель титана) и крупнейшее производство металлического титана в России функционируют на привозном зарубежном сырье (Украина).

В Институте металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук проводились исследования по переработке титаномагнетитов и предложена более глубокая схема их переработки с прямым получением железа. Согласно предложенной схеме, окомкованный концентрат подвергают металлургической газовой или твердой восстановителями, затем разделительной электроплавкой получают низколегированное железо и титанованадиевый шлак. Далее шлак перерабатывают гидрометаллургическим способом с селективным извлечением ванадия. Для извлечения титана остаток подвергается автоклавному выщелачиванию серной или соляной кислотами с выделением искусственного рутила или анатаза, содержащего около 90 % TiO_2 — качественного сырья для производства пигментного диоксида титана [5]. Данный способ включает в себя дорогостоящую операцию электроплавки, в связи с этим необходимо создание нового эффективного способа комплексной переработки титаномагнетитов с извлечением железа, ванадия и титана.

К числу объектов первоочередного освоения можно отнести титаномагнетитовые месторождения коренных руд: Пудожское, Чинейское, Гремяха-Вырмес, Куранахское, Медведевское.

Представляет интерес ильменит-титаномагнетитовое месторождение Гремяха-Вырмес, расположенное на Кольском полуострове, в Мурманской области [6]. В результате обогащения руд Юго-Восточного участка получают два концентрата — ильменитовый и титаномагнетитовый. Ильменитовый концентрат можно использовать для переработки на титан и его соединения, в то время как титаномагнетитовый концентрат является черновым и требует дополнительной переработки [7].

Переработку проводили на предварительно обогащенном титаномагнетитовом концентрате месторождения Гремяха-Вырмес [8]. Состав концентрата представлен в таблице.

Состав титаномагнетитового концентрата, %

| Fe _{общ.} | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | V ₂ O ₅ | MnO | Cr ₂ O ₃ | SO ₃ | P ₂ O ₅ | (K, Na) ₂ O |
|--------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------------------|------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------|
| 59,27 | 84,67 | 7,69 | 1,46 | 3,15 | 0,19 | 1,25 | 0,74 | 0,11 | 0,07 | 0,44 | 0,05 | 0,10 |

Восстановительный обжиг проводили в вертикальной трубчатой печи Таммана при температурах 1475–1550 °С в атмосфере аргона. В качестве твердого восстановителя использовался кокс с зольностью 11,7 %. Состав золы следующий, %: 45,8 SiO₂, 25,3 Al₂O₃, 7,9 CaO, 7,3 FeO, 3,7 MgO, 2,3 (K, Na)₂O, 2,0 TiO₂ и др. Титаномагнетитовый концентрат, флюсующую добавку CaCO₃ (0,75 %) и кокс (0–22 %), измельченные до крупности - 0,1 мм, смешивали в заданных пропорциях и прессовали брикеты диаметром 15 мм под давлением 700–900 МПа. Брикеты массой около 6 г помещали в графитовый тигель с графитовой крышкой и отверстием для термпары. На дно тигля насыпалась подложка из кокса крупностью 1–2 мм для предотвращения контакта между образцом и материалом тигля.

В результате было установлено, что при добавлении 16 % кокса и восстановлении при 1550 °С получен шлак следующего состава, %: 6,2 FeO, 43,9 TiO₂, 20,6 Al₂O₃, 2,3 V₂O₅, 13,2 SiO₂, 7,5 MgO, 4,3 CaO, 0,6 MnO, 0,4 Cr₂O₃, 0,9 (K, Na)₂O и др. В этих условиях происходит практически полное восстановление железа и коагуляция металла, что подтверждается высокой степенью извлечения железа в металлическую гранулу 98,9 % [9]. Относительно высокое содержание пентаоксида ванадия и диоксида титана, а также нахождение последнего в составе легковоскисляемого в серной кислоте аносовита позволяют говорить о возможности его дальнейшей переработки с извлечением ванадия и титана гидрометаллургическим способом.

Список источников

1. Резниченко В. А., Аверин В. В., Олюнина Т. В. Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. 267 с.
2. Дерябин Ю. А., Смирнов Л. А., Дерябин А. А., Перспективы переработки чинейских титаномагнетитов. Екатеринбург: Сред.-Ур. кн. изд-во, 1999. С. 42–47.
3. Резниченко В. А. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. М.: Наука, 1986. 292 с.
4. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В., Шумаков Н. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
5. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2001. 264 с.
6. Горбунов Г. И., Бельков И. В., Макиевский С. И. и др. Минеральные месторождения Кольского полуострова. Л.: Наука, 1981. 272 с.
7. Ракаев А. И., Алексеев С. А., Морозова Т. А., Черноусенко Е. В. Изучение особенностей вещественного состава ильменит-титаномагнетитовых руд месторождения Юго-Восточная Гремяха (ЮГВ) и выбор рациональной схемы обогащения // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12, № 4. С. 614–618.
8. Ахмаджиди А. С., Гончаров К. В., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. Обогащение черноватого титаномагнетитового концентрата методом мокрой магнитной сепарации // Цветные металлы. 2018. № 9. С. 39–40.
9. Гончаров К. В., Агамирова А. С., Садыхов Г. Б., Олюнина Т. В. О возможности получения шлаков от переработки титаномагнетитового концентрата, пригодных для дальнейшего извлечения титана и ванадия // Цветные металлы. 2021. № 12. С. 36–40.

References

1. Reznichenko V. A., Averin V. V., Olyunina T. V. *Titanates: nauchnye osnovy, tekhnologiya, proizvodstvo* [Titanates: scientific basis, technology, production]. Moscow, Nauka, 2010, 267 p. (In Russ.).
2. Deryabin Yu. A., Smirnov L. A., Deryabin A. A. *Perspektivy pererabotki chinejskikh titanomagnetitov: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [The prospects of Cheena titaniferous magnetite processing. Dr. Sci. (Engineering)]. Yekaterinburg, Sred.-Ur. kn. Isd-vo, 1999, 367 p. (In Russ.).
3. Reznichenko V. A. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, himicheskaya tekhnologiya* [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy and chemical technology]. Moscow, Nauka, 1986, 292 p. (In Russ.).
4. Leont'ev L. I., Vatolin N. A., Shavrin S. V., Shumakov N. S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnyh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow, Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).

5. Sadyhov G. B. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii i kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitov s vysokim sodержaniem dioksida titana* [Development of scientific bases and technology and complex use of titanomagnetite with high titanium dioxide content. Dr. Sci. (Engineering) dis.]. Moscow, 2001, 264 p.
6. Gorbunov G. I., Bel'kov I. V., Makievskij S. I. *Mineral'nye mestorozhdeniya Kol'skogo poluostrova* [Mineral deposits of the Kola Peninsula]. Leningrad, Nauka, 1981, 272 p. (In Russ.).
7. Rakaev A. I., Alekseev S. A., Morozova T. A., Chernousenko E. V. Izuchenie osobennostej veshchestvennogo sostava il'menit-titanomagnetitovyh rud mestorozhdeniya Yugo-Vostochnaya Gremyaha (YuGV) i vybor racional'noj skhemy obogashcheniya [Study of the material composition of ilmenite-titanomagnetite ores of the South-East Gremyakh deposit and the choice of a rational beneficiation scheme]. *Vestnik MGTU* [MSTU Bulletin], 2009, vol. 12, no. 4, pp. 614–618. (In Russ.).
8. Atmadzhidi A. S., Goncharov K. V., Olyunina T. V., Sadyhov G. B. Obogashchenie chernovogo titanomagnetitovogo koncentrata metodom mokroj magnitnoj separacii [Enrichment of rough titanium-magnetite concentrate by wet magnetic separation]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2018, no. 9, pp. 39–40. (In Russ.).
9. Goncharov K. V., Agamirova A. S., Sadyhov G. B., Olyunina T. V. O vozmozhnosti polucheniya shlakov ot pererabotki titanomagnetitovogo koncentrata, prigodnyh dlya dal'nejshego izvlecheniya titana i vanadiya [On the possibility of obtaining slags from the processing of titanomagnetite concentrate, suitable for further extraction of titanium and vanadium]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2021, no. 12, pp. 36–40. (In Russ.).

Информация об авторах

А. С. Агамирова — младший научный сотрудник;

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

Г. Б. Садыхов — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

A. S. Agamirova — Junior Researcher;

K. V. Goncharov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

Dr. G. B. Sadykhov — Dr. Sc. (Engineering), Head of Laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 622.349.3
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.002

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА РАЗЛОЖЕНИЕ НИОБИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Дмитрий Геннадьевич Агафонов¹, Гусейн Бахлулович Садыхов², Дмитрий Юрьевич Копьев³

^{1, 2, 3}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹agafonov-1802@mail.ru

²guseyn.sadykhov@gmail.com

³dimas1803@mail.ru

Аннотация

Рассматриваются результаты исследований по солянокислотному выщелачиванию ниобий-редкоземельного шлага, полученного при восстановительном обжиге редкоземельно-редкометалльных руд Чуктуконского месторождения. Было изучено влияние температуры, концентрации HCl и продолжительности выщелачивания на степень разложения фаз шлага. Показано, что при атмосферном солянокислотном выщелачивании возможно разложение только фаз со структурой бритолита и стекловидной фазы, в то время как бетавитная и шпинельная фазы остаются не тронутыми.

Ключевые слова:

ниобий, редкоземельные металлы, ниобий-редкоземельный шлак, Чуктуконское месторождение, солянокислотное выщелачивание

Original article

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF HYDROCHLORIC ACID LEACHING ON DECOMPOSITION OF NIOBIUM-RARE-EARTH SLAG AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Dmitriy G. Agafonov¹, Guseyn B. Sadykhov², Dmitriy Y. Kop'yev³

^{1, 2, 3}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹agafonov-1802@mail.ru

²guseyn.sadykhov@gmail.com

³dimas1803@mail.ru

Abstract

The article deals with the research on hydrochloric acid leaching of niobium-rare-earth slag obtained during reducing roasting of rare-earth-rare-metal ores of the Chuktukon deposit. The effect of temperature, HCl concentration, and leaching time on degree of decomposition of the slag phases was studied. It was shown that during atmospheric hydrochloric acid leaching, only phases with a britholite structure and a glassy phase can decompose, while the betaphyte and spinel phases remain intact.

Keywords:

niobium, rare earth metals, niobium-rare-earth slag, Chuktukon deposit, hydrochloric acid leaching

Редкие и редкоземельные металлы (РЗМ) являются основой для получения перспективных материалов, используемых в развивающихся отраслях промышленности, в частности в зеленой энергетике, оборонно-промышленном комплексе, атомной промышленности и др. Так, переход с традиционных источников энергии к альтернативным привел к большому рыночному спросу на такие редкие земли, как неодим, празеодим, диспрозий, иттрий и тербий. Цены на них продолжают расти [1]. Более того, основными предпосылками дальнейшего роста потребления РЗМ являются ужесточение экологических требований в мире, приводящих к росту производства автомобильных катализаторов, внедрение энергосберегающих технологий, разработка новых конструкционных материалов для авиакосмической техники и др. Исходя из этого, наличие в стране высокотехнологичной продукции на основе РЗМ обеспечит ей национальную безопасность, а также высокую конкурентоспособность на мировом рынке.

Россия занимает второе место по запасам РЗМ, уступая лишь Китаю. Однако внутреннее потребление РЗМ в России по-прежнему остается на низком уровне и не превышает 2 тыс. т в год. На данный момент единственным промышленным предприятием в России по производству РЗМ является Соликамский магниевый завод, перерабатывающий около 8,5 тыс. т. лопаритового концентрата Ловозерского горно-обогатительного комбината с получением около 2,5 тыс. коллективного концентрата редких земель в виде карбонатов [2]. Из-за отсутствия производственных мощностей по дальнейшей переработке практически вся продукция отправляется на экспорт в страны Европы и Азии.

Также по сравнению с зарубежным сырьем большинство российских месторождений являются бедными по содержанию оксидов редких земель (не более 1 % по сумме РЗМ), а значит, нерентабельными к разработке. Среди всех для перспективными считаются только два уникальных месторождения ниобий-редкоземельных руд — Томторское (Якутия) и Чуктуконское (Красноярский край). Так, руды Томторского и Чуктуконского месторождений могут содержать по сумме оксидов РЗМ до 10 и 7 % соответственно, по пентаоксиду ниобия — до 5 и 1,5 % соответственно. Следует учесть, что добыча руд на Томторском месторождении усложняется из-за нахождения его в труднодоступной арктической зоне, где отсутствует необходимая инфраструктура. С этой точки зрения Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд, находящееся вблизи Богучанской гидроэлектростанции, является более предпочтительным. По данным Росгеологии, запасы руд Чуктуконского месторождения по категории С1 и С2 оценивают примерно в 2,8 млн т по сумме TR_2O_3 и 440 тыс. т — по Nb_2O_5 . Переработка данных руд обеспечит страну собственной продукцией РЗМ и ниобия на долгие годы и тем самым позволит решить проблему их импорта [3].

С учетом того что руды Чуктуконского месторождения содержат высокое количество железа и практически необогатимы физическими методами, в Институте металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова разрабатывается новая пирогидрометаллургическая схема переработки редкометалльно-редкоземельных руд с получением в качестве основных продуктов концентратов ниобия и РЗМ, в качестве побочных — высокофосфористого чугуна и концентрата марганца. Данная схема будет экологически чистой и позволит получать товарную продукцию с высокими технико-экономическими показателями [4, 5].

В работах [6, 7] приведены результаты по восстановительному обжигу чуктуконских руд коксом с получением ниобий-редкоземельного шлака и фосфористого чугуна. Было изучено влияние параметров на распределение ниобия, фосфора и марганца между металлом и шлаком, а также изучен фазовый состав ниобий-редкоземельного шлака, полученного при оптимальных параметрах восстановительного обжига. Основными фазами ниобий-редкоземельного шлака являются бетафит, бритолит, марганцевая шпинель и стекловидная фаза.

В данной работе рассматривается влияние условий солянокислотного выщелачивания на фазовое разложение ниобий-редкоземельного шлака, полученного при оптимальных параметрах восстановительного обжига руд Чуктуконского месторождения. Выщелачивание измельченного шлака (- 0,05 мм) проводили в стакане с магнитной мешалкой при атмосферном давлении. Концентрация HCl находилась в пределах 3–25 %. Температура выщелачивания изменялась с 25 до 100 °С. Максимальная продолжительность выщелачивания достигала 60 мин. Отношение твердого к жидкому (Т : Ж) составляло 1 : 5.

Установлено, что максимальная степень разложения шлака (около 44 %) наблюдается при концентрации HCl 15 %, продолжительности 15 мин и температуре выщелачивания выше 60 °С. По результатам РФА-анализа в данных условиях разлагается только фаза со структурой бритолита и стекла, в то время как фаза со структурой бетафита и марганцевой шпинели не растворяется. Дальнейшее повышение температуры, концентрации кислоты и продолжительности выщелачивания на вскрытие фаз существенного влияния не оказывает. При понижении температуры и концентрации HCl наблюдается не только снижение степени разложения шлака, но и ухудшение фильтрации пульпы. После проведенного процесса обескремнивания остатка 10 %-м NaOH для удаления выпавшего аморфного кремнезема при солянокислотном выщелачивании, максимальная степень вскрытия шлака составила 67 %.

Таким образом, появляется необходимость в применении двухстадийного солянокислотного выщелачивания шлака, включающего в себя атмосферное и автоклавное выщелачивание. Это позволит снизить расход кислоты за счет возврата солянокислотного раствора на первую стадию выщелачивания, а также существенно облегчить дальнейшее осаждение РЗМ со слабокислотных растворов с получением их концентратов.

Список источников

1. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2021. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/>.
2. Годовой отчет Открытого акционерского общества «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ») за 2020 год.

3. Сердюк С. С., Ломаев В. Г., Кузьмин В. Г. и др. Красноярский кластер — стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2015. № 7. С. 816–834.
4. Садыхов Г. Б., Копьев Д. Ю., Агафонов Д. Г. и др. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака // Металлы. 2020. № 3. С. 3–13.
5. Садыхов Г. Б., Копьев Д. Ю., Агафонов Д. Г. и др. Особенности солянокислотного разложения ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкоземельной руды Чуктуконского месторождения // Металлы. 2021. № 4. С. 3–10.
6. Агафонов Д. Г., Садыхов Г. Б., Копьев Д. Ю. и др. Влияние температуры и расхода восстановителя на распределение фосфора, ниобия и марганца при восстановительном обжиге руд Чуктуконского месторождения // Шестой Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат-лов. М., 2020. Т. 2. С. 350–351.
7. Агафонов Д. Г. Влияние условий восстановительного обжига руд Чуктуконского месторождения на показатели извлечения ниобия, редкоземельных элементов и марганца в шлак // Труды XXV Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию горно-геологического образования в Сибири, 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск, 2021. С. 299–300.

References

1. U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2021. Available at: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/>.
2. Godovoj otchet Otkrytogo akcionerskogo obshchestva “Solikamskij magnievij zavod” (OAO “SMZ”) za 2020 god [Annual Report of Solikamsk Magnesium Plant Open Joint Stock Company (SMZ OJSC) for 2020]. (In Russ.).
3. Serdyuk S. S., Lomaev V. G., Kuz'min V. G., Pashkov G. L., Shabanov V. F., Pavlov V. F., Mamonov S. N. Krasnoyarskij klaster — strategicheskij prioritet razvitiya redkometall'noj promyshlennosti Rossii [Krasnoyarsk cluster is a strategic priority for the development of rare metal industry in Russia]. *Zhurn. SFU. Tekhnika i tekhnologii* [Journal SFU. Technics and Technologies], 2015, no. 7, pp. 816–834. (In Russ.).
4. Sadyhov G. B., Kop'ev D. Yu., Agafonov D. G., Olyunina T. V., Anisonyan K. G., Levchenko E. N. Issledovaniya po vosstanovitel'nomu obzhigu niobij-redkozemel'nyh rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya s polucheniem fosforistogo chuguna i niobij-redkozemel'nogo shlaka [Studies on reductive roasting of niobium-rare earth ores from the Chuktukon deposit to produce phosphorous pig iron and niobium-rare earth slag]. *Metally* [Metals], 2020, no. 3, pp. 3–13. (In Russ.).
5. Sadyhov G. B., Kop'ev D. Yu., Agafonov D. G., Olyunina T. V., Anisonyan K. G. Osobennosti solyanokislotnogo razlozheniya niobij-redkozemel'nogo shlaka, poluchennogo pri vosstanovitel'nom obzhige redkozemel'noj rudy Chuktukonskogo mestorozhdeniya [Peculiarities of hydrochloric acid decomposition of niobium-rare earth slag obtained during reduction roasting of rare earth ore from the Chuktukon deposit]. *Metally* [Metals], 2021, no. 4, pp. 3–10. (In Russ.).
6. Agafonov D. G., Sadyhov G. B., Kop'ev D. Yu., Olyunina T. V., Anisonyan K. G. Vliyanie temperatury i raskhoda vosstanovatelya na raspredelenie fosfora, niobiya i manganca pri vosstanovitel'nom obzhige rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya [Influence of temperature and reducing agent consumption on the distribution of phosphorus, niobium, and manganese in the reduction roasting of ores from the Chuktukon deposit]. *Shestoj Mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum s mezhdunarodnym uchastiem “Novye materialy i perspektivnye tekhnologii”*: sb. mat-lov [Sixth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation “New Materials and Advanced Technologies”. Proceedings]. Moscow, 2020, vol. 2, pp. 350–351. (In Russ.).

7. Agafonov D. G. Vliyanie usloviy vosstanovitel'nogo obzhiga rud Chuktukonskogo mestorozhdeniya na pokazateli izvlecheniya niobiya, redkozemel'nyh elementov i marganca v shlak [Influence of reducing roasting conditions of the Chuktukon deposit ores on the extraction of niobium, rare earth elements and manganese in slag]. *Trudy XXV Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M. A. Usova studentov i molodyh uchenyh, posvyashchennogo 120-letiyu gorno-geologicheskogo obrazovaniya v Sibiri, 125-letiyu so dnya osnovaniya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the XXV International Symposium of students and young scientists on the 120th anniversary of mining and geological education in Siberia named after Academician M. A. Usov, the 125th anniversary of Tomsk Polytechnic University]. Tomsk, 2021, pp. 299–300. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. Г. Агафонов — аспирант, младший научный сотрудник;

Г. Б. Садыхов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

Д. Ю. Копьев — научный сотрудник.

Information about the authors

D. G. Agafonov — Postgraduate, Junior Researcher;

G. B. Sadykhov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

D. Y. Kopyev — Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 28.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 622.765.4
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.003

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ МОНОАМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Екатерина Александровна Базарова¹, Юлия Сергеевна Каменева²

^{1, 2}Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹*e.bazarova@ksc.ru*

²*dgeremi@mail.ru*

Аннотация

Рассмотрены и изучены моноамиды дикарбоновых кислот — еще один класс азотсодержащих производных для флотации медно-никелевых руд. Оценка собирательных свойств рассматриваемых реагентов-собирателей по отношению к сульфидным минералам проводили методом беспенной флотации и путем лабораторных испытаний, а эффективность действия реагентов сравнивали с традиционным собирателем для таких руд — ксантогенатом. Показано, что сохраняется тенденция специфического действия исследуемых реагентов по отношению к никелю, а увеличение доли реагента, замещающего ксантогенат, дает прирост в извлечении никеля.

Ключевые слова:

флотация, медно-никелевые руды, комплексообразующие реагенты, азотсодержащие производные дикарбоновых кислот

Original article

THE PERFORMANCE EVALUATION OF DICARBOXYLIC ACID MONOAMIDES AS COLLECTORS FOR COPPER-NICKEL ORE FLOTATION PROCESS

Ekaterina A. Bazarova¹, Yuliya S. Kameneva²

^{1, 2}Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹*e.bazarova@ksc.ru*

²*dgeremi@mail.ru*

Abstract

The paper considers review and study of dicarboxylic acid monoamides, which is the nitrogen-containing derivatives class for copper-nickel ore flotation process. The collective properties evaluation of the considered collectors about sulfide minerals is carried out by frothless flotation method and laboratory tests, and the performance of the reagents is compared with traditional collector for copper-nickel ores — xanthate. It has been shown that the trend of specific reagent action in relation to nickel is preserved, and the increase in the proportion of the reagent replacing xanthate grows in nickel recovery.

Keywords:

flotation, copper-nickel ores, complexing reagents, dicarboxylic acids nitrogen-containing derivatives

Естественное ухудшение сырьевой базы разрабатываемых месторождений цветных металлов, увеличение доли вовлекаемых в переработку тонковкрапленных, сложных по минеральному составу руд определяют необходимость поиска и разработки новых реагентов-собирателей. Увеличение ассортимента и использование новых, более эффективных реагентов может обусловить существенное улучшение показателей при флотационном обогащении руд и сырья, содержащего ценные металлы и минералы.

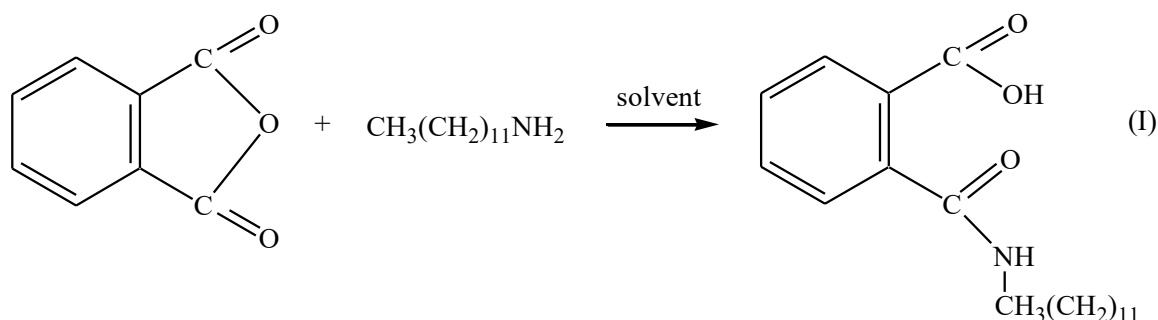
Традиционными собирателями для сульфидных руд выступают сульфгидрильные реагенты: ксантогенаты (соли ксантогеновых кислот) и аэрофлоты (соли дитиофосфорной кислоты). Основным направлением при создании новых реагентов для сульфидных руд является разработка разнообразных модификаций сульфгидрильных собирателей, что объясняется энергетическим сродством взаимодействующих электронных орбиталей реагента и минерала. Таким образом, круг рассматриваемых реагентов ограничивается серосодержащими соединениями, одним из недостатков которых является токсичность и неустойчивость их водных растворов.

В последнее время область химии собирателей для флотации сульфидных руд динамично развивается, и в качестве альтернативы традиционно используемым серосодержащим собирателям могут выступать комплексообразующие реагенты. Способность образовывать прочные комплексные соединения с ионами цветных и редкоземельных металлов определяет возможность высокой селективности их действия при флотационном процессе.

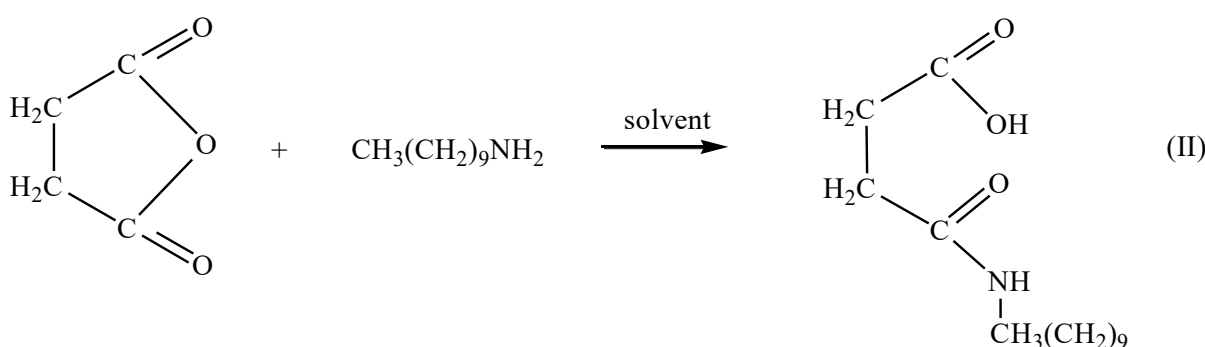
Органические соединения с азотсодержащими группировками нашли широкое применение в аналитической химии для обнаружения и связывания ионов переходных металлов в растворах. Наличие в кристаллической решетке сульфидных минералов атомов металлов с частично заполненными электронными орбиталями обуславливает их способность к взаимодействию с азотсодержащими лигандами на минеральной поверхности.

Ранее проведенными исследованиями была показана возможность использования гидроксамовых кислот и гидразидов карбоновых кислот при флотации сульфидных медно-никелевых руд вместо реагента аэрофлота [1]. Также было показано, что использование азотсодержащих монопроизводных алкенилъянтарной кислоты в сочетании с ксантогенатом обеспечивает получение сравнимых с традиционным реагентным режимом технологических показателей [2]. Введение в молекулу собирателя второй функциональной группировки может обеспечить повышение эффективности флотационного процесса за счет дополнительного специфического взаимодействия с поверхностью минерала, а легкость проведения синтеза и устойчивость водных растворов изучаемых реагентов определяют их потенциальную конкурентоспособность с традиционными серосодержащими собирателями.

В настоящей работе проведена оценка эффективности действия еще одного класса азотсодержащих соединений как реагентов для флотации медно-никелевых руд. В качестве собирателей исследованы бифункциональные соединения, представляющие собой азотсодержащие монопроизводные дикарбоновых кислот: монодециламид фталевой кислоты (C_{12} -ФК) (I) и монодециламид янтарной кислоты (C_{10} -ЯК) (II), синтезированные в процессе исследования действием соответствующего амина на ангидрид дикарбоновой кислоты [3]:



монодециламид фталевой кислоты;



монодециламид янтарной кислоты.

Оценку эффективности действия рассматриваемых реагентов по отношению к сульфидным минералам проводили методом беспенной флотации в трубке Халимонда на образцах обогащенной пентландитом и пирротином (МН-1) и халькопиритом (МН-2) медно-никелевой руды крупностью - 0,09 ... + 0,063 мм. Химический анализ проб приведен в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика проб обогащенной медно-никелевой руды

| Образец руды | Содержание, % | | | | Соотношение Ni / Cu |
|--------------|---------------|------|-------|-------|---------------------|
| | Cu | Ni | Fe | S | |
| МН-1 | 1,4 | 5,81 | 52,64 | 34,62 | 1/4,15 |
| МН-2 | 16,95 | 3,66 | 41,55 | 31,52 | 4,63/1 |

Навеску руды 0,5 г агитировали с регулятором среды pH (0,1 %-й раствор NaOH) 1 мин, затем 2 мин с собирателем. Действие исследуемых реагентов проводили в сравнении с традиционным сульфидрильным собирателем — ксантогенатом (Кх). Время флотации составляло 3 мин при температуре 20 ± 1 °С. Скорость подачи воздуха — $5,3 \text{ см}^3/\text{мин}$. Флотацию исследуемыми соединениями проводили при $\text{pH} \approx 10$. Содержание медь- и никельсодержащих минералов в «пенном» продукте флотации оценивали по данным химического анализа.

Использование руды, обогащенной разными минералами, позволило приблизить эксперимент к реальным условиям флотации с взаимным влиянием минералов друг на друга. Действие комплексобразующих реагентов сравнивали с традиционным собирателем — ксантогенатом. Полученные концентрационные зависимости извлечения меди и никеля в «пенный» продукт флотации представлены на рисунках 1, 2.

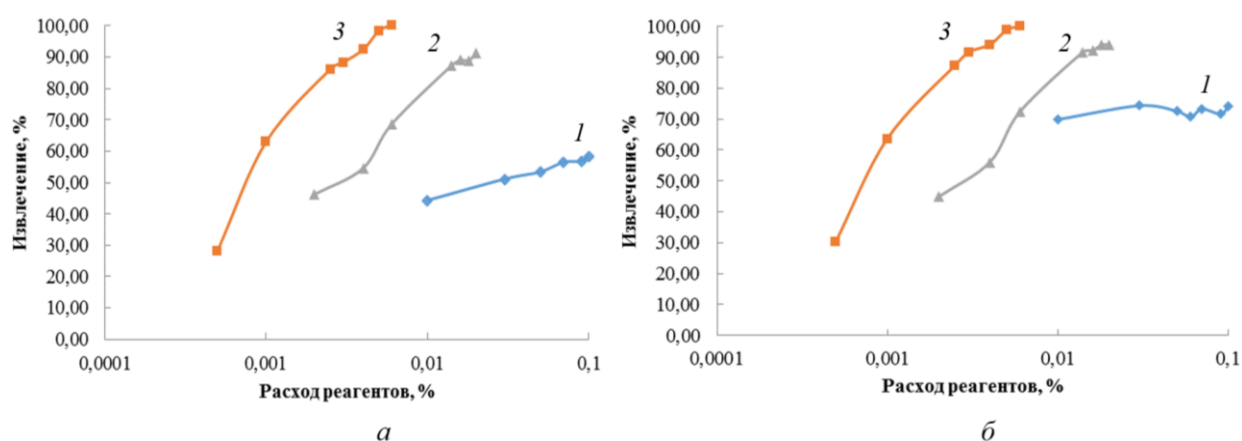


Рис. 1. Извлечение в «пенный» продукт никеля (а) и меди (б) при флотации в трубке Халимонда руды МН-1 реагентами: 1 — Кх; 2 — С₁₀-ЯК; 3 — С₁₂-ФК

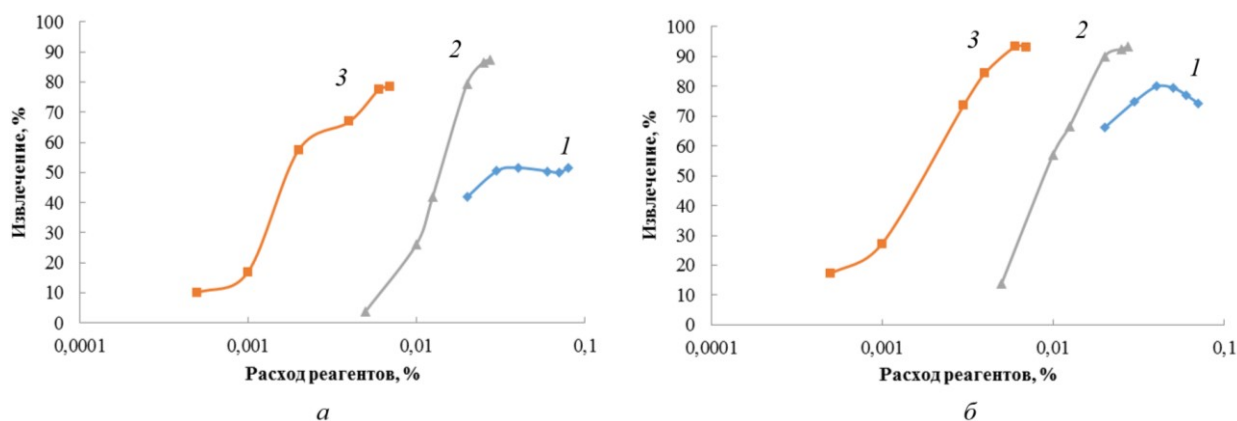


Рис. 2. Извлечение в «пенный» продукт никеля (а) и меди (б) при флотации в трубке Халимонда руды МН-2 реагентами: 1 — Кх; 2 — С₁₀-ЯК; 3 — С₁₂-ФК

Полученные результаты показывают, что реагенты с амидной группировкой — моноамиды дикарбоновых кислот, так же как и изученные ранее моногидразиды и моногидроксиамиды янтарной кислоты, проявляют специфическое действие по отношению к никельсодержащим минералам [4]. При использовании ксантогената извлечение меди в пенный продукт выше по сравнению с извлечением никеля из обоих типов руды. Для исследуемых моноамидов кривые извлечения меди и никеля практически совпадают при флотации из обогащенной никелем руды (см. рис. 1). В случае с рудой, обогащенной халькопиритом, извлечение меди немного превышает извлечение никеля. Полученные данные дают основание предполагать, что рассматриваемые реагенты также будут проявлять специфичность действия по отношению к никельсодержащим минералам при флотации медно-никелевой руды.

Оценку собирательных свойств исследуемого реагента проводили на пробе тонковкрапленной медно-никелевой руды одного из месторождений Печенгского рудного поля с содержанием Ni \approx 0,5 % и Cu \approx 0,21 %.

Опыты проводились в открытом цикле с проведением основной и контрольной флотаций. Расход реагентов варьировали в каждом опыте, меняя соотношение Kx : C₁₂-ФК, в то время как расход аэрофлота оставался постоянным (общий расход — 270 г / т) (табл. 2). Необходимое значение pH создавали с помощью кальцинированной соды (Na₂CO₃), подаваемой в измельчение согласно сложившейся практике обогащения медно-никелевых руд [5]. В качестве активатора сульфидных минералов использовали медный купорос. Расход соды и медного купороса во всех опытах составил 3 кг / т и 30 г / т исходной руды соответственно.

Из полученных результатов видно, что сохраняется тенденция специфического действия комплексообразующих реагентов по отношению к никельсодержащим минералам, а увеличение доли C₁₂-ФК, замещающего ксантогенат, дает прирост в извлечении никеля. Таким образом, класс амидов также можно рассматривать как перспективные реагенты-собиратели для флотации сульфидных руд.

Таблица 2

Показатели обогащения пробы медно-никелевой руды

| Продукт | Выход, % | Содержание, % | | Извлечение, % | | Общий расход реагентов, г / т |
|---|----------|---------------|-------|---------------|-------|--|
| | | Ni | Cu | Ni | Cu | |
| <i>Стандартный режим</i> | | | | | | |
| Черновой концентрат | 44,64 | 0,988 | 0,427 | 82,59 | 87,09 | Kx — 175 Af — 95 |
| Хвосты | 55,36 | 0,168 | 0,051 | 17,41 | 12,91 | |
| Исходный | 100 | 0,534 | 0,219 | 100 | 100 | |
| <i>Kx : C₁₂-ФК = 70 : 30</i> | | | | | | |
| Черновой концентрат | 59,27 | 0,822 | 0,335 | 87,31 | 90,36 | Kx — 120 C ₁₂ -ФК — 55 Af — 95 |
| Хвосты | 40,73 | 0,174 | 0,052 | 12,69 | 9,64 | |
| Исходный | 100 | 0,558 | 0,220 | 100 | 100 | |
| <i>Kx : C₁₂-ФК = 50 : 50</i> | | | | | | |
| Черновой концентрат | 64,55 | 0,737 | 0,305 | 88,3 | 91,31 | Kx — 87,5 C ₁₂ -ФК — 87,5 Af — 95 |
| Хвосты | 35,45 | 0,178 | 0,053 | 11,70 | 8,69 | |
| Исходный | 100 | 0,539 | 0,216 | 100 | 100 | |
| <i>Kx : C₁₂-ФК = 30 : 70</i> | | | | | | |
| Черновой концентрат | 65,8 | 0,724 | 0,305 | 89,17 | 91,74 | Kx — 55 C ₁₂ -ФК — 120 Af — 95 |
| Хвосты | 34,20 | 0,169 | 0,053 | 10,83 | 8,26 | |
| Исходный | 100 | 0,534 | 0,219 | 100 | 100 | |

Список источников

1. Черноусенко Е. В., Митрофанова Г. В., Каменева Ю. С., Вишнякова И. Оценка действия комплексообразующих реагентов при флотации медно-никелевых руд // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 7–12.
2. Митрофанова Г. В., Черноусенко Е. В., Базарова Е. А., Тюкин А. П. Поиск новых комплексообразующих реагентов для флотации медно-никелевых руд // Цветные металлы. 2019. № 11. С. 27–33.
3. Zabicky J. The chemistry of amides. London: Interscience, 1970. 931 p.

4. Базарова Е. А., Черноусенко Е. В., Митрофанова Г. В. Азотсодержащие монопроизводные дикарбоновых кислот как собиратели для флотации руд цветных металлов // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2020; Апатиты, 21–26 сентября 2020 г.). Апатиты, 2020. С. 178–180.
5. Блатов И. А. Обогащение медно-никелевых руд. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 1998. 224 с.

References

1. Chernousenko E. V., Mitrofanova G. V., Kameneva Yu. S., Vishnyakova I. Ocenka dejstviya kompleksobrazuyushchih reagentov pri flotacii medno-nikelevyh rud [Evaluation of the action of complexing reagents in flotation of copper-nickel ores]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2019, no. 1, pp. 7–12. (In Russ.).
2. Mitrofanova G. V., Chernousenko E. V., Bazarova E. A., Tyukin A. P. Poisk novyh kompleksobrazuyushchih reagentov dlya flotacii medno-nikelevyh rud [Search for new complexing reagents for flotation of copper-nickel ores]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2019, no. 11, pp. 27–33. (In Russ.).
3. Zabicky J. *The chemistry of amides*. London, Interscience, 1970, 931 p.
4. Bazarova E. A., Chernousenko E. V., Mitrofanova G. V. Azotsoderzhashchie monoproizvodnye dikarbonovykh kislot kak sobirатели dlya flotacii rud cvetnykh metallov [Nitrogen-containing mono derivatives of dicarboxylic acids as collectors for flotation of nonferrous metal ores]. *Innovacionnye processy kompleksnoj pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya — 2020, Apatity, 21–28 sentyabrya 2020 g.)* [Plaksin readings — 2020. Innovative processes of complex processing of natural and anthropogenic mineral raw materials]. Apatity, 2020, pp. 178–180. (In Russ.).
5. Blatov I. A. *Obogashchenie medno-nikelevyh rud* [Enrichment of copper-nickel ores]. Moscow, Izdatel'skij dom “Ruda i metally”, 1998, 224 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. А. Базарова — технолог I категории;
Ю. С. Каменева — младший научный сотрудник.

Information about the authors

E. A. Bazarova — First Category Technologist;
Yu. S. Kameneva — Junior Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.03.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 01.03.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 541.135.4
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.004

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО И СТЕЛКОКЕРАМИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОКСАЛАТНОГО И ЦИТРАТНОГО ПРЕКУРСОРОВ

Ирина Витальевна Бочарова¹, Галина Борисовна Куншина²

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹i.bocharova@ksc.ru

²g.kunshina@ksc.ru

Аннотация

Исследован синтез литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) жидкофазным методом из оксалатного и цитратного прекурсоров. Образцы твердого электролита были охарактеризованы методами РФА, ДСК/ТГ, ИК, импедансной спектроскопии и методом потенциостатической хроноамперометрии. Установлено, что образование однофазного LAGP из оксалатного прекурсора происходит при более низкой температуре (600–650 °С) и является предпочтительным по сравнению с синтезом LAGP из цитратного прекурсора. Ионная проводимость LAGP составила $4,2 \cdot 10^{-4}$ См / см, электронная проводимость не превышала $2 \cdot 10^{-10}$ См / см, потенциал разложения составил 3,8 В.

Ключевые слова:

литийпроводящий твердый электролит, прекурсор, жидкофазный синтез, ионная проводимость, электрохимический импеданс

Original article

STUDY OF CERAMIC AND GLASS-CERAMIC SOLID ELECTROLYTE $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ PROPERTIES OBTAINED FROM OXALATE AND CITRATE PRECURSORS

Irina V. Bocharova¹, Galina B. Kunshina²

^{1, 2}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹i.bocharova@ksc.ru

²g.kunshina@ksc.ru

Abstract

The synthesis of lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) by liquid-phase method from oxalate and citrate precursors is investigated. The samples were characterized by XRD, DSC / TG, IR, impedance spectroscopy and potentiostatic chronoamperometry. It was found that the formation of a single-phase LAGP from an oxalate precursor occurs at a lower temperature (600–650 °С) and is preferable compared to the synthesis of LAGP from a citrate precursor. The ionic conductivity of the electrolyte was $4,2 \cdot 10^{-4}$ S / cm, the electronic conductivity did not exceed $2 \cdot 10^{-10}$ S / cm, the decomposition potential was 3.8 V.

Keywords:

lithium-conducting solid electrolyte, precursor, liquid-phase synthesis, ionic conductivity, electrochemical impedance

Среди неорганических твердых электролитов замещенные сложные фосфаты со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}^{\text{IV}}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, (M^{IV} — Ti или Ge) считаются одними из наиболее перспективных твердых электролитов. Высокая проводимость по иону Li^+ , термическая и химическая устойчивость, стабильность на воздухе позволяют их использовать в качестве электролита и компонента композитных электродов в полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторах [1], в качестве газонепроницаемой мембраны в литий-воздушных аккумуляторах [2], а также в качестве селективных мембран для извлечения лития из морской воды [3]. В этой связи представляет практический интерес разработка эффективных методов синтеза $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$.

Легированный алюминием $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ с высокой проводимостью $> 10^{-4}$ См / см был впервые синтезирован Fu et al. [4]. После этого было разработано множество методов получения твердых электролитов $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: твердофазное спекание, закалка расплавом, золь — гель метод [5]. Особое внимание следует уделить методам синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ из жидкофазных прекурсоров, которые обеспечивают получение однофазного целевого продукта, а также значительное снижение температуры и продолжительности процесса. Недостатком известных золь — гель методов является использование дорогостоящих алкоксидов германия и алюминия, которые требуют предосторожности при обработке на воздухе вследствие их высокой чувствительности к влаге и возможности гидролиза [6].

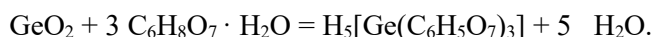
В этой связи появились публикации, в которых предлагаются способы синтеза $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с использованием неорганических прекурсоров германия [7, 8]. Авторы [7] растворяли GeO_2 в водном растворе аммиака с концентрацией 1,2 мас. %. При объединении этого щелочного раствора с остальными компонентами за счет изменения pH наблюдалось образование золя. После спекания его при 700 °С в течение 12 ч на рентгенограммах присутствовали примесные фазы GeO_2 , GeP_2O_7 и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. В работе [8] формирование геля происходило в течение продолжительного времени (24 ч при 170 °С) в результате испарения растворителей и полимеризации между этиленгликолем и лимонной кислотой.

Ранее мы разработали новый и чрезвычайно эффективный жидкофазный способ синтеза $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) из оксалатного прекурсора [9]. Цель настоящей работы заключалась в изучении синтеза твердого электролита LAGP с использованием цитратного прекурсора и в сравнении его с синтезом LAGP с применением оксалатного прекурсора.

Экспериментальная часть

Синтезированные образцы твердого электролита LAGP были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, совмещенного термического анализа ДСК/ТГ, ИК-спектроскопии, измерением ионной проводимости. Фазовый состав определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 Shimadzu. Дифференциально-термический анализ осуществляли на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC / PG в интервале 25–1200 °С со скоростью нагревания 10 град / мин. Инфракрасные спектры в области частот 400–3800 cm^{-1} регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре Nicolet 6700. Ионную проводимость LAGP изучали методом импедансной спектроскопии в интервале частот $2 \cdot 10^6$ — 10^3 Гц с амплитудой переменного сигнала до 100 мВ. Измерения проводили импедансметром Z-2000 по двухэлектродной схеме в ячейке зажимной конструкции с графитовыми электродами. Детальный анализ частотного спектра импеданса был проведен с использованием программы ZView2 (программы моделирования эквивалентных схем для анализа данных). Значение электронной проводимости и число переноса Li^+ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии потенциостатом P-8 (Elins).

В качестве исходных веществ использовали: $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и водорастворимый цитратный комплекс Ge, который получали растворением GeO_2 гексагональной модификации в лимонной кислоте $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



К цитратному раствору $\text{H}_5[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]$ (концентрация 40–50 г / л по GeO_2 , плотность 1,1 г / cm^3 , pH составляла 0,3) добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией водные растворы нитратов лития, алюминия и гидрофосфата аммония в указанной последовательности. При образовании прозрачного объединенного раствора pH составляла 1,83 и не менялась значительно. Коллективный раствор, содержащий 38–40 г / л в пересчете на LAGP, устойчив в обычных условиях в течение нескольких месяцев. Этот раствор нагревали до 60–70 °С в течение 4 ч и в результате полимеризации между этиленгликолем и лимонной кислотой получали прозрачный вязкий гель светло-салатового цвета. Затем гель нагревали при температуре 300 °С с образованием черной кристаллической массы. Дальнейшее повышение температуры до 700 °С приводило к выгоранию углерода с образованием мелкодисперсного порошка темно-серого цвета.

Результаты и обсуждение

По результатам РФА было установлено, что при использовании цитратного комплекса германия после спекания порошка при 700 °С в течение 1 ч в образцах присутствует примесь GeP_2O_7 (ICDD № 82–0829) и AlPO_4 (ICDD № 72–1161) (рис. 1). Однофазный LAGP (ICDD № 80–1924), не содержащий непроводящих примесей, образуется после спекания порошка при 800 °С в течение 1 ч. Результаты ДТА и РФА показывают, что минимальная температура спекания для образования чистой фазы LAGP составляет 800 °С, продолжительность 1 ч.

Следует отметить, что при использовании оксалатного комплекса германия $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ образование однофазного LAGP происходит при более низкой температуре ($t = 600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$). Это связано с тем, что термическое разложение оксалатного комплекса германия с образованием рентгеноаморфного GeO_2 заканчивается уже при $270\text{ }^\circ\text{C}$, что обеспечивает взаимодействие активных компонентов твердого электролита при невысокой температуре, а термическое разложение прочного цитратного комплекса $[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3]^{5-}$ происходит ступенчато, при более высокой температуре, как установлено по результатам ИК-спектров.

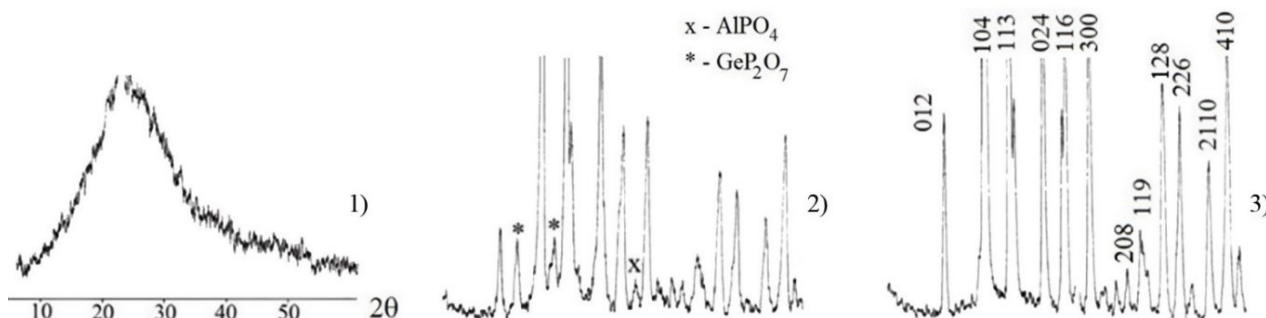


Рис. 1. Дифрактограммы LAGP: после спекания цитратного прекурсора при 400 (1), 700 (2) и 800 (3) $^\circ\text{C}$

На рисунке 2 представлены ИК-спектры прекурсоров LAGP, полученные после нагревания цитратных растворов при 300, 400 и 700 $^\circ\text{C}$ (1–3), а также спектр лимонной кислоты (4). В спектре прекурсора LAGP, прокаленного при 300 $^\circ\text{C}$, в области поглощения карбонильной группы лимонной кислоты исчезает полоса поглощения при 1753 см^{-1} , а полоса 1704 см^{-1} становится менее интенсивной. При 400 $^\circ\text{C}$ интенсивность этой полосы снижается и при температуре 700 $^\circ\text{C}$ полностью исчезает, что может свидетельствовать о полном разложении цитратного комплекса германия. В области поглощения PO_4 -группы при 300 $^\circ\text{C}$ появляется полоса сильно аморфизованного LAGP. С повышением температуры продукт кристаллизуется, и при 700 $^\circ\text{C}$ на спектре четко видны полосы PO_4 -группы.

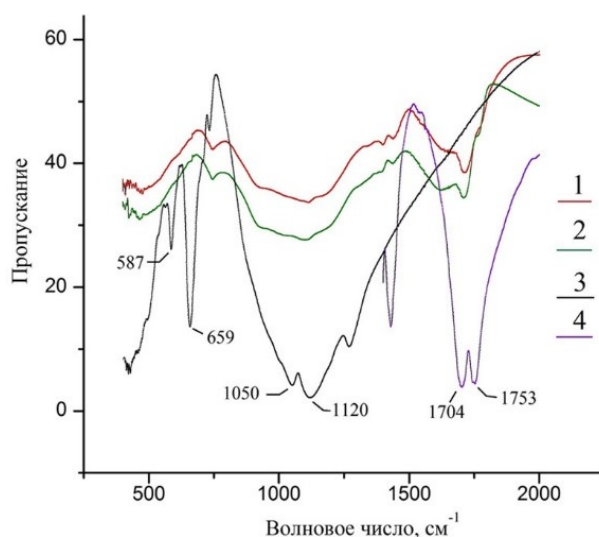


Рис. 2. ИК-спектры цитратного прекурсора LAGP после нагревания при 300 (1), 400 (2), 700 (3) $^\circ\text{C}$ и лимонной кислоты (4)

На ИК-спектре оксалатного прекурсора LAGP после упаривания раствора при 210 $^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 1) проявляются интенсивные полосы поглощения при 1736 и 1401 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям оксалат-иона. На ИК-спектре прекурсора LAGP после упаривания при 300 $^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 2) отсутствовали полосы поглощения, характерные для оксалат-иона, что может свидетельствовать о разложении оксалатного комплекса германия с образованием GeO_2 в реакционно-активном состоянии.

На этом основании в дальнейшем был выбран способ синтеза из оксалатного прекурсора (технологическая схема получения твердого электролита LAGP из оксалатного прекурсора представлена на рис. 4). Разработанный способ получения твердого электролита LAGP с высокой проводимостью по иону лития защищен патентом РФ [10].

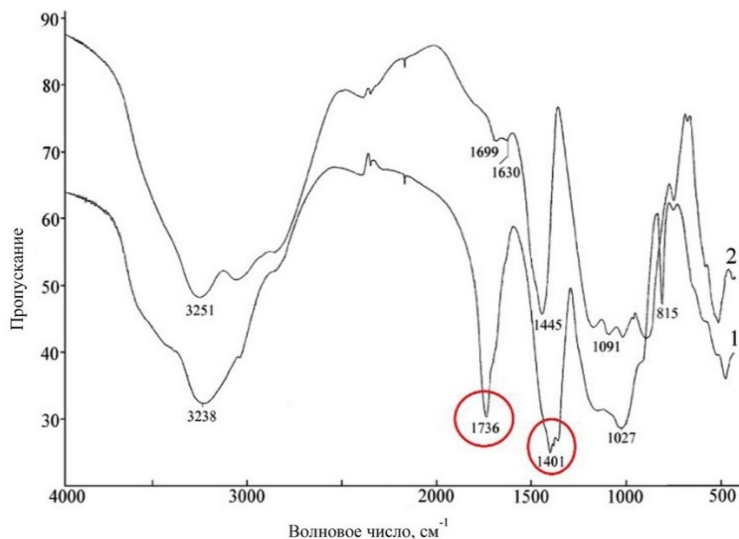


Рис. 3. ИК-спектры оксалатного прекурсора LAGP после упаривания при 210 (1) и 300 (2) °C

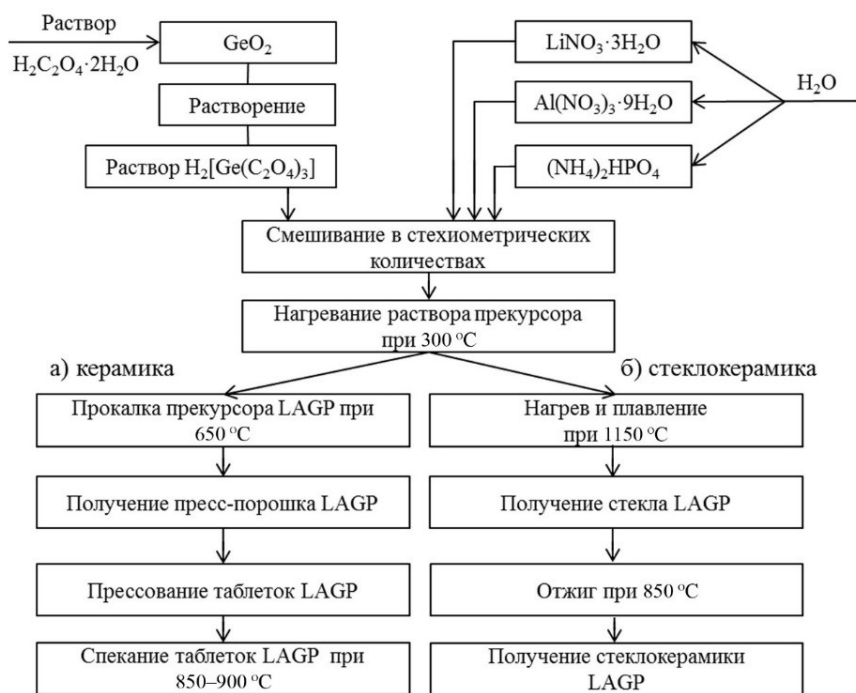


Рис. 4. Технологическая схема получения керамического (а) и стеклокерамического (б) LAGP

Электрофизические измерения были выполнены в диапазоне частот 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гц в ячейке с блокирующими графитовыми электродами методом импедансной спектроскопии. Образцы готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток, на торцы которых после спекания при температуре 900 °C наносили графитовые электроды. Значение удельной ионной проводимости (σ) рассчитывали с учетом геометрических размеров таблеток по формуле:

$$\sigma = \frac{4h}{R\pi d^2}, \quad (1)$$

где h — толщина таблетки; d — диаметр таблетки; R — сопротивление таблетки.

На рисунке 5 показан спектр электрохимического импеданса LAGP. Зависимость $Z'' = f(Z')$ на комплексной плоскости представляет собой два слабо разрешенных полукруга, соответствующих измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямую линию, соответствующую измерениям импеданса на низких частотах. Активные сопротивления определяли по точкам пересечения дуг полуокружностей с осью абсцисс. Ионная проводимость керамики LAGP, синтезированной из оксалатного прекурсора, достигала при комнатной температуре $4,2 \cdot 10^{-4}$ См / см, а для керамики, синтезированной из цитратного прекурсора, — $2,5 \cdot 10^{-4}$ См / см.

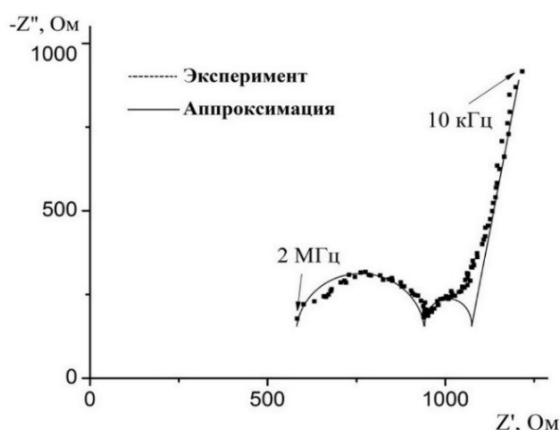


Рис. 5. Спектр электрохимического импеданса таблетки LAGP при комнатной температуре

Электронную проводимость (σ_e) определяли методом потенциостатической хроноамперометрии и рассчитывали по формуле:

$$\sigma_e = \frac{I_{ст.}h}{US}, \quad (2)$$

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

Значение электронной проводимости σ_e составило $2 \cdot 10^{-10}$ См / см, что коррелирует с литературными данными и на 5–6 порядков ниже величины ионной проводимости.

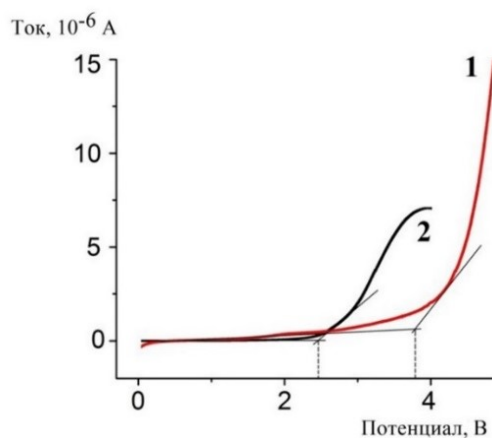


Рис. 6. Вольтамперные кривые с линейной разверткой для твердых электролитов: 1 — LAGP; 2 — LATP

Важной характеристикой для практического использования твердых электролитов является электрохимическая стабильность, или потенциал разложения, поскольку он определяет рабочее напряжение полностью твердотельного аккумулятора. Потенциал разложения LAGP определяли методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Измерения проводили в симметричной ячейке C/LAGP/C потенциостатом Р–8 в диапазоне 0,1–5,0 В при скорости сканирования 0,5 мВ / с. На рис. 6 представлены вольтамперные кривые с линейной разверткой, показывающие напряжение, при котором твердые электролиты начинают разлагаться. Установлено, что твердый электролит LAGP обладает потенциалом разложения на уровне 3,8 В, что превосходит потенциал разложения (2,4 В) изоструктурного $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ LATP [12].

Для получения стеклокерамики LAGP также использовали оксалатный прекурсор (рис. 4). Прекурсор массой 2 г нагревали в корундовом тигле до температуры 1150 °С и выдерживали 30 мин, затем прозрачный расплав выливали из тигля и формировали таблетку между двумя стальными пластинами, предварительно нагретыми до 300 °С. Рентгенограмма стекла похожа на гало без дифракционных пиков, что подтверждает аморфную природу стекла. Согласно данным ДСК интенсивный экзотермический пик кристаллизации LAGP наблюдался при 633 °С, а температура плавления стекла LAGP составляла 1069 °С. Для получения стеклокерамики из указанного стекла проводили отжиг таблеток при температуре 820–900 °С в течение 2–6 ч. В этих условиях прозрачное стекло превращалось в матовую стеклокерамику. По результатам РФА на рентгенограммах образцов, закристаллизованных при 850 °С в течение 2 ч, присутствует только фаза LAGP со структурой NASICON [11].

Заключение

Исследован процесс синтеза порошков твердого электролита состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ из оксалатного и цитратного прекурсоров. Установлено, что образование однофазного продукта LAGP из оксалатного прекурсора протекает в одну стадию при 650 °С, а из цитратного — при 800 °С. Ионная проводимость LAGP, синтезированного из оксалатного прекурсора, составила $4,2 \cdot 10^{-4}$ См / см при комнатной температуре, а электронная не превышала $2 \cdot 10^{-10}$ См / см. Число переноса иона Li^+ составило 0,99. Потенциал разложения составил ~ 3,8 В. Использование оксалатного прекурсора LAGP значительно (на 200–300 °С) снижает температуру плавления шихты для получения стеклокерамики LAGP.

Список источников

1. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L. et al. Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries // *Front. Energy Res.* 2014. V. 2, Art. 25. P. 1–9.
2. Sun Y. Lithium Ion Conducting Membranes for Lithium-Air Batteries // *Nano Energy.* 2013. V. 2, Issue 5. P. 801–816.
3. Yang S. X., Zhang F., Ding H. P., He P., Zhou H. S. Lithium metal extraction from seawater // *Joule* 2. 2018. P. 1648–1651.
4. Fu J. Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // *Solid State Ionics.* 1997. V. 104. P. 191–194.
5. DeWees R. and Wang H. Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP Solid Electrolytes // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. P. 3713–3725.
6. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // *Ceram. International.* 2015. V. 41. P. 8562–8567.
7. Moshareva M. A., Novikova S. A. Synthesis and conductivity study of solid electrolytes $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-0,65$) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63, № 3. P. 319–323.
8. Sun Z., Liu L., Lu Y., Shi G., Li J., Ma L., Zhao J., An H. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39, Issues 2–3. P. 402–408.
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Synthesis and conductivity studies of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte // *Inorganic Mater.* 2016. V. 52, № 3. P. 279–284.

10. Пат. 2583762 Рос. Федерация, МПК H01M 10/056 (2010.01). Способ получения порошкообразного твердого электролита с высокой проводимостью по иону лития / Куншина Г. Б., Бочарова И. В., Локшин Э. П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015114901 / 07; заявл. 20.04.2015; опублик. 10.05.2016, Бюл. № 13.
11. Kunshina G. B., Bocharova I. V. The preparation of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics with lithium-ion conductivity from an oxalate precursor // *Glass Physics and Chem.* 2020. V. 46, № 6. P. 576–583.
12. Kunshina G. B., Efremov V. V., and Lokshin E. P. Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49, No. 7. P. 725–731.

References

1. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L. et al. Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries. *Front. Energy Res.*, 2014, vol. 2, art. 25, pp. 1–9.
2. Sun Y. Lithium Ion Conducting Membranes for Lithium-Air Batteries. *Nano Energy*, 2013, vol. 2, issue 5, pp. 801–816.
3. Yang S. X., Zhang F., Ding H. P., He P., Zhou H. S. Lithium metal extraction from seawater. *Joule*, 2018, issue 2, pp. 1648–1651.
4. Fu J. Fast Li^+ ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, pp. 191–194.
5. DeWees R. and Wang H. Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP Solid Electrolytes. *ChemSusChem*, 2019, vol. 12, pp. 3713–3725.
6. Kotobuki M., Koishi M. Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte. *Ceram. International*, 2015, vol. 41, pp. 8562–8567.
7. Moshareva M. A., Novikova S. A. Synthesis and conductivity study of solid electrolytes $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0-0,65$). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, no. 3, pp. 319–323.
8. Sun Z., Liu L., Lu Y., Shi G., Li J., Ma L., Zhao J., An H. Preparation and ionic conduction of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte using inorganic germanium as precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, issues 2–3, pp. 402–408.
9. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Synthesis and conductivity studies of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte. *Inorganic Mater.*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 279–284.
10. Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. Sposob polucheniya poroshkoobraznogo tverdogo elektrolita s vysokoj provodimost'yu po ionu litiya [Method for obtaining a powdered solid electrolyte with high lithium ion conductivity]. Patent RF, no. 2583762, 2016.
11. Kunshina G. B., Bocharova I. V. The preparation of $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics with lithium-ion conductivity from an oxalate precursor. *Glass Physics and Chem.*, 2020, vol. 46, no. 6, pp. 576–583.
12. Kunshina G. B., Efremov V. V., and Lokshin E. P. Microstructure and Ionic Conductivity of Lithium-Aluminum Titanophosphate. *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 7, pp. 725–731.

Информация 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 01.03.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 01.03.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 621.893
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.005

ПОЛУЧЕНИЕ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТИФРИКЦИОННОГО СПЛАВА АО20–1, УПРОЧНЕННОГО КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ МИКРОННОГО И СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРОВ

Роман Сергеевич Михеев^{1✉}, Игорь Евгеньевич Калашников², Павел Андреевич Быков³, Любовь Ивановна Кобелева⁴, Алексей Георгиевич Колмаков⁵

¹Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Москва, Россия

^{2, 3, 4, 5}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Роман Сергеевич Михеев, mikheev.roman@mail.ru

Аннотация

Представлена технология получения наплавочных материалов для последующего формирования функциональных композиционных слоев на стальных основаниях узлов трения. Композиционные наплавочные прутки получали методом экструзии порошкового компакта из гранул матричного антифрикционного сплава АО20–1 и керамических порошков микронного (SiC) и субмикронного (TiC) размеров. Приведены режимы получения гранул матричного сплава, композиционных смесей и экструзии.

Ключевые слова:

наплавочные материалы, антифрикционный сплав, гранулы, керамические порошки, функциональные композиционные слои, экструзия

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–29–00366, <https://rscf.ru/project/22-29-00366/>.

Original article

PRODUCTION OF SURFACING MATERIALS BASED ON ANTIFRICTION ALLOY AO20–1, HARDENED WITH CERAMIC PARTICLES OF MICRON AND SUBMICRON SIZES

Roman S. Mikheev¹, Igor E. Kalashnikov², Pavel A. Bykov³, Lyubov I. Kobeleva⁴, Alexey G. Kolmakov⁵

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

^{2, 3, 4, 5}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author: Roman S. Mikheev, mikheev.roman@mail.ru

Abstract

The technology of obtaining surfacing materials for the subsequent formation of functional composite layers on steel bases of friction units is presented. Composite surfacing rods were obtained by extrusion of a powder compact from granules of matrix antifricition alloy AO20–1 and ceramic powders of micron (SiC) and submicron (TiC) sizes. The modes of obtaining matrix alloy granules, composite mixtures and extrusion are given.

Keywords:

surfacing materials, antifricition alloy, granules, ceramic powders, functional composite layers, extrusion

Acknowledgments:

the research was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 22–29–00366), <https://rscf.ru/project/22-29-00366/>.

Разнообразие подшипников скольжения обеспечивается за счет их конструктивных особенностей. Однако другим перспективным решением для расширения номенклатуры и областей применения подшипников скольжения является применение для их изготовления современных материалов, способных адаптироваться к изменяющимся условиям и позволяющим, минимизировать последствия изнашивания, а также гарантировать сохранение работоспособности трибоузла до проведения планового ремонта. Основой для разработки подобных материалов являются композиции, состоящие из антифрикционного рабочего слоя, сформированного, как правило, на стальном основании. Развитие данного направления может быть обеспечено созданием новых функционально-организованных композиционных материалов.

Среди современных технологий нанесения антифрикционных слоев все большее распространение находят методы наплавки, позволяющие решить проблему ликвиции упрочняющей фазы, снизить припуск под механическую обработку и повысить адгезионную прочность антифрикционного слоя [1, 2]. Кроме того, высокие, по сравнению с литейными методами, скорости охлаждения позволяют получить дисперсную структуру, что способствует повышению усталостной прочности и, как следствие, увеличению износостойкости.

Дополнительным фактором, влияющим на увеличение износостойкости, является введение в рабочий антифрикционный слой микронных, выполняющих роль опор между поверхностями трения, и субмикронных, увеличивающих зарождение и ограничивающих рост зерен матричного сплава, дискретных частиц [3–6].

Наплавка предусматривает нанесение расплавленного металла на минимально оплавленную металлическую поверхность с последующей его кристаллизацией для создания слоя с заданными свойствами и размерами. Для наплавки применяют специальные присадочные материалы в виде проволоки, прутков и лент [7, 8].

Цель работы — выбор и опробование технологии для изготовления присадочных композиционных материалов из антифрикционного сплава АО20–1, упрочненного керамическими частицами микронного и субмикронного размеров, позволяющих получать функционально-организованные композиционные материалы процессами дуговой наплавки [9].

Присадочные композиционные материалы в виде наплавочных прутков изготавливали методом экструзии заготовок из смеси композиционного состава. Смесь получали добавлением к матричному порошку антифрикционного промышленного сплава АО20–1 (20 % Sn, 1 % Cu, остальное — алюминий, ГОСТ 14113–78) частиц карбида кремния (SiC) со средним размером 40 мкм (ГОСТ 26327–84), а также керамических порошков титана (TiC) производства ООО «Метсинтез» со средним размером 0,7 мкм и удельной поверхностью 1,8 м²/г.

Матричный порошок фракцией 300–400 мкм изготавливали обработкой стружки литой заготовки из сплава АО20–1 в планетарной мельнице RETSCH–PM100 при скорости вращения 300 об/мин в течение 2 ч.

Для обеспечения равномерности распределения армирующих и модифицирующих частиц в матричном порошке предварительно подготовленные композиционные порошковые навески из них и сплава АО20–1 общей массой 80 г подвергали обработке в планетарной мельнице Retsch PM100. Перемешивание осуществляли в защитной среде газа Ar.

Внешний вид и составы исходного матричного сплава, смеси из армирующих и модифицирующих порошков представлены на рис. 1 и в таблице.

Составы и режимы получения порошка баббита и композиционных смесей

| Состав | Тип и размер исходных компонентов | Режим обработки |
|---------------------------------------|--|--|
| Промышленный сплав АО20–1 | Стружка литой заготовки | Скорость вращения 300 об/мин; длительность обработки 120 мин |
| АО20–1 + 10 мас. % SiC + 1 мас. % TiC | АО20–1: 300–400 мкм, SiC — 40 мкм, TiC — 0,7 мкм | Скорость вращения 200 об/мин; длительность обработки 20 мин |

Структуру образцов исследовали на электронных микроскопах Crossbeam 1540 EsB, LEO 430i, Carl Zeiss 1540 EsB Gemini и оптическом микроскопе Leica DM ILM. Так, микроструктура промышленного антифрикционного сплава АО20–1 представляет собой включения олова, равномерно расположенные между зёрнами матричной основы (алюминия) (рис. 1, а), поэтому по содержанию основных компонентов данный сплав условно можно считать двухкомпонентным. Такой состав сплава с сильно отличающимися температурами плавления ($T_{пл. Al} — 660\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{пл. Sn} — 232\text{ }^{\circ}\text{C}$) и не взаимодействующими между собой компонентами сложно экструдировать на длинномерный пруток. При выборе температуры экструзии, не превышающей температуру плавления алюминия, наблюдался сначала выход из фильеры уже жидкого

олова. При повышении нагрева сплава выше температуры плавления алюминия, трехкратная разница в удельной массе (плотности) алюминия и олова (2,3 и 7,3 г / см³ соответственно) из-за возникающей седиментации компонентов в расплавленном состоянии также прогнозировала невозможность получения равномерного распределения компонентов сплава по длине прутка.

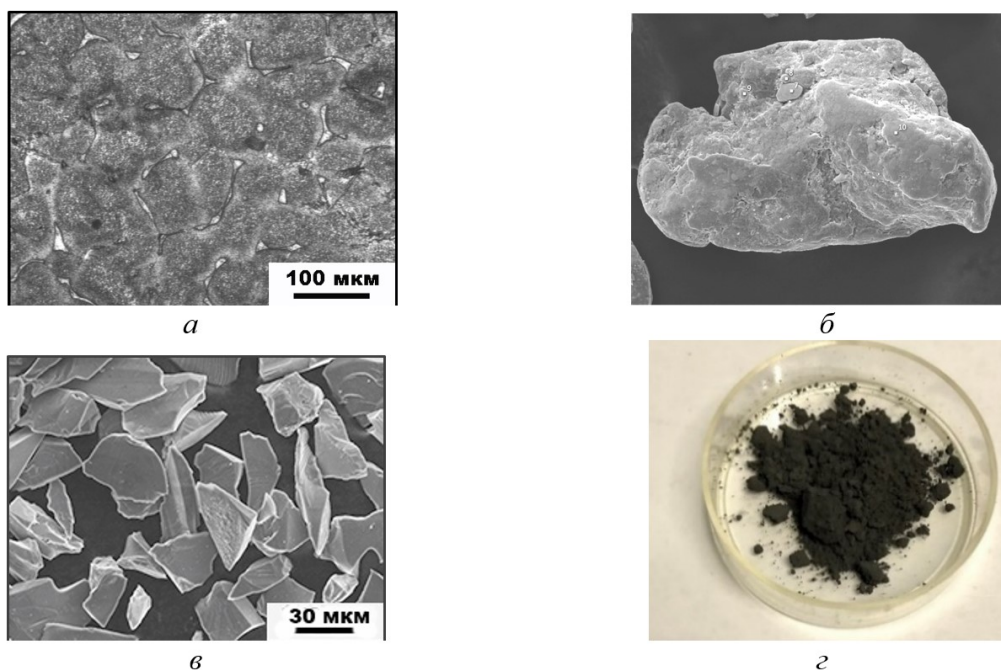


Рис. 1. Структура сплава АО20–1 в литом состоянии (*а*), гранулы, полученные после обработки в планетарной мельнице размером 300–400 мкм (*б*), армирующие и модифицирующие порошки SiC (*в*) и TiC (*г*)

Структуру образцов исследовали на электронных микроскопах Crossbeam 1540 EsB, LEO 430i, Carl Zeiss 1540 EsB Gemini и оптическом микроскопе Leica DM ILM. Так, микроструктура промышленного антифрикционного сплава АО20–1 представляет собой включения олова, равномерно расположенные между зернами матричной основы (алюминия) (рис. 1, *а*), поэтому по содержанию основных компонентов данный сплав условно можно считать двухкомпонентным. Такой состав сплава с сильно отличающимися температурами плавления ($T_{пл. Al} — 660\text{ }^{\circ}C$; $T_{пл. Sn} — 232\text{ }^{\circ}C$) и не взаимодействующими между собой компонентами сложно экструдировать на длинномерный пруток. При выборе температуры экструзии, не превышающей температуру плавления алюминия, наблюдался сначала выход из фильеры уже жидкого олова. При повышении нагрева сплава выше температуры плавления алюминия, трехкратная разница в удельной массе (плотности) алюминия и олова (2,3 и 7,3 г / см³ соответственно) из-за возникающей седиментации компонентов в расплавленном состоянии также прогнозировала невозможность получения равномерного распределения компонентов сплава по длине прутка.

Решить указанные проблемы удалось добавлением равномерно распределенных в порошковом компакте из гранул (рис. 1, *б*) армирующих частиц карбида кремния микронного размера (рис. 1, *в*) и субмикронного карбида титана (рис. 1, *г*). Это, в том числе из-за исключительно большой удельной поверхности субмикронных частиц, значительно повысило однородность расплава по взаимному распределению алюминия и олова, предотвратило седиментацию, уменьшило жидкотекучесть расплава при экструзии. Навески из полученной методом механического легирования смеси порошков массой 60 г засыпали в пресс-форму и подвергали холодному прессованию при усилии 320–340 МПа. Заполненную холодным компактом пресс-форму помещали в муфельную печь, нагревали до температуры $680 \pm 10\text{ }^{\circ}C$ и выдерживали в течение 15 мин, а затем при этой же температуре компакт из композиционной смеси экструдировали на механическом прессе ОМА ($P_{max} — 15\text{ т}$) при усилии $320 \pm 5\text{ МПа}$. Принципиальная схема процесса экструзии и используемое оборудование представлены на рис. 2.

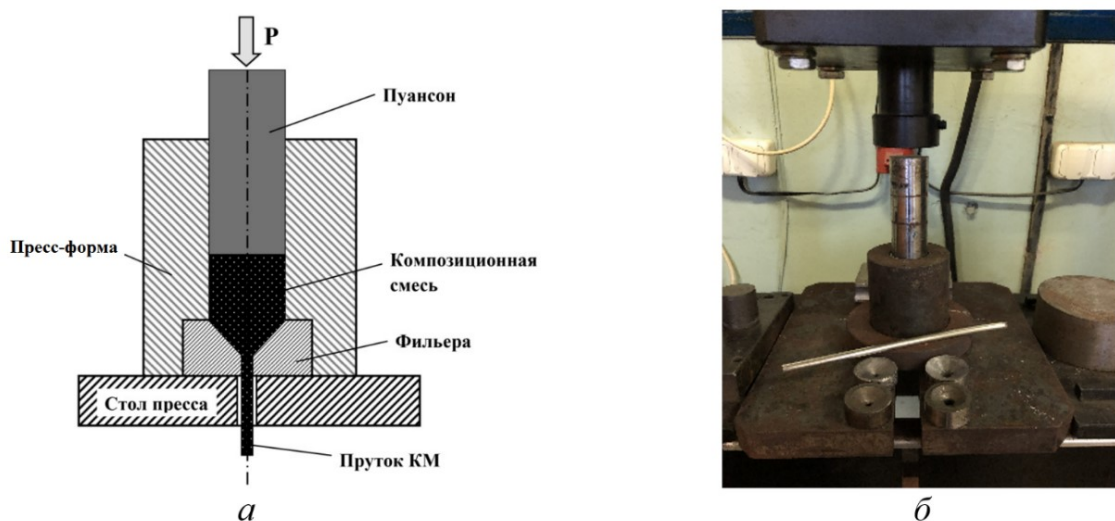


Рис. 2. Принципиальная схема получения композиционных прутков методом экструзии (а) и внешний вид оборудования, пресс-формы и фильера (б)

Использовали сменные фильеры двух диаметров: 3 и 6 мм. Применение сменных фильер позволило изготовить композиционные прутки диаметром 3 мм для дальнейшего использования в качестве расходных электродов в процессе наплавки и диаметром 6 мм — для запланированных исследований структуры и трибологических свойств полученного материала (рис. 3).

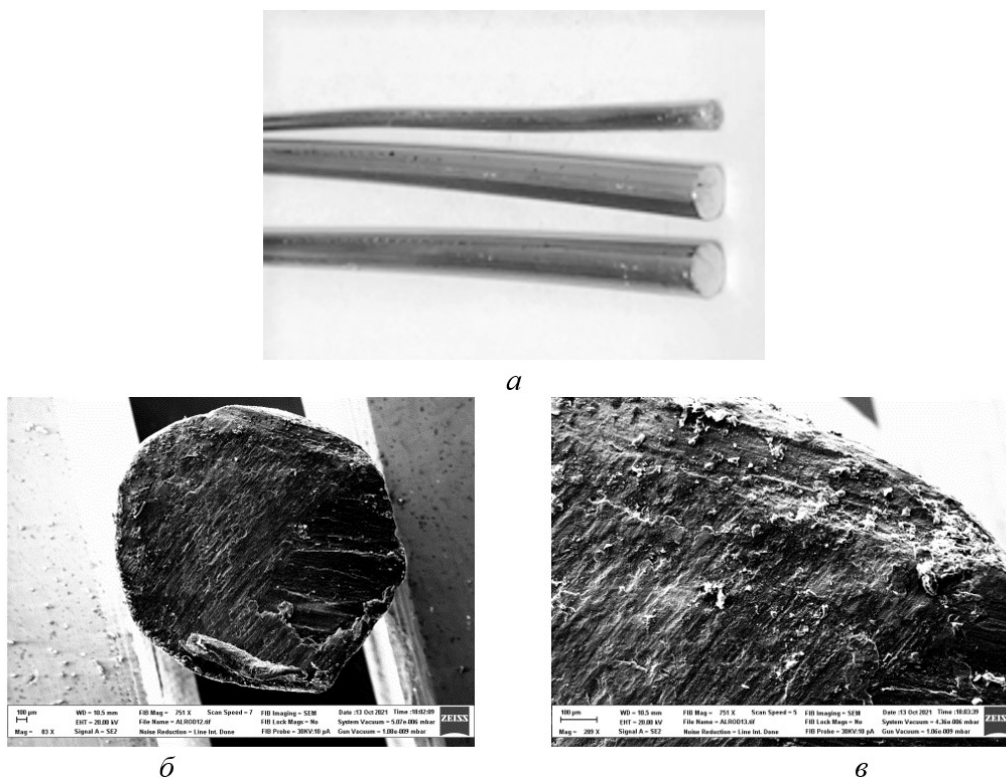


Рис 3. Внешний вид (а) и электронные микрофотографии торцевого среза экструдированных наплавочных прутков для нанесения покрытий состава АО20–1 + 10 мас. % SiC + 1 мас. % TiC (б, в)

Заключение

Показана принципиальная возможность получения наплавочных композиционных прутков на основе антифрикционного сплава АО20–1 методом экструзии. Прутки характеризуются гладкой бездефектной поверхностью, равномерностью распределения армирующих наполнителей и модифицирующих добавок. Полученный наплавочный материал предназначен для формирования антифрикционного рабочего слоя, сформированного на стальном основании новых функционально-организованных композиционных материалов.

Список источников

1. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I. Influence of the intermediate layer forming method on the structure and properties of steel-aluminium system layered compositions // *Bulletin PNRPU. Mechanical Engineering, Materials Science*. 2021. Vol. 23, no. 3. P. 20–26. DOI: 10.15593/2224-9877/2021.3.02
2. Wei M., Sun K., Zhang X., Zhang C., Chen Z., Zhou J. Microstructure and bonding strength of tin-based Babbitt alloy on ASTM 1045 steel by MIG arc brazing // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018. Vol. 32, № 19. P. 2150–2161.
3. Deepakaravind V., Gopal P. Evaluating the Hardness and Microstructural Analysis of Reinforcing the Nano Silicon Carbide and Nano Zirconium Oxide in Hybrid Al6061 Metal Matrix Composite. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. 2021. P. 231–239.
4. Калашников И. Е., Болотова Л. К., Чернышова Т. А. Структура литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных интерметаллидными фазами и наноразмерными тугоплавкими порошками // *Цветные металлы*. 2010. № 9. С. 67–71.
5. Arunkumar S., Subramani Sundaram M., Suketh kanna K. M., Vigneshwara S. A review on aluminium matrix composite with various reinforcement particles and their behavior // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 33, № 1. P. 484–490.
6. Чернышова Т. А., Калашников И. Е., Болотова Л. К. Трибологические свойства литых алюмоматричных композитов, модифицированных нанопорошками // *Металлургия машиностроения*. 2010. № 2. С. 17–22.
7. Михеев Р. С., Коберник Н. В., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Быков П. А., Кобелева Л. И., Колмаков А. Г. Применение наплавочных прутков из композиционных материалов на основе баббита Б83 для получения антифрикционных покрытий методом дуговой наплавки // *Перспективные материалы*. 2017. № 2. С. 51–58.
8. Потапов Н. Н., Карасев М. В., Сурин С. Ю., Аввакумов Ю. В., Калинин М. М. Некоторые особенности производства и применения порошковых проволок различного типа для сварки // *Сварка и диагностика*. 2016. № 5. С. 45–49.
9. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A. Investigation of the Diffusion Zone Formation Mechanisms during the Production of Functional Steel-Aluminium Compositions by Arc Processes // *Materials Science Forum*. Vol. 1052. P. 14–20. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-1k2d4m>

References

1. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Kobeleva L. I. Influence of the intermediate layer forming method on the structure and properties of steel-aluminium system layered compositions. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 20–26. (In Russ.). DOI: 10.15593/2224-9877/2021.3.02
2. Wei M., Sun K., Zhang X., Zhang C., Chen Z., Zhou J. Microstructure and bonding strength of tin-based Babbitt alloy on ASTM 1045 steel by MIG arc brazing. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2018, vol. 32, no. 19, pp. 2150–2161.
3. Deepakaravind V., Gopal P. Evaluating the Hardness and Microstructural Analysis of Reinforcing the Nano Silicon Carbide and Nano Zirconium Oxide in Hybrid Al6061 Metal Matrix Composite. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*, 2021, pp. 231–239.
4. Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Chernyshova T. A. Структура литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных интерметаллидными фазами и наноразмерными тугоплавкими порошками [Structure of cast alumina matrix composites reinforced with intermetallic phases and nanosized refractory powders]. *Tsvetnye metally* [Nonferrous Metals], 2010, no. 9, pp. 67–71. (In Russ.).

5. Arunkumar S., Subramani Sundaram M., Suketh kanna K. M., Vigneshwara S. A review on aluminium matrix composite with various reinforcement particles and their behavior. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 33, no. 1, pp. 484–490.
6. Chernyshova T. A., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K. Tribologicheskie svoystva lityh alyumomatrichnyh kompozitov, modifitsirovannyh nanoporoshkami [Tribological properties of nanopowder-modified cast alumina matrix composites]. *Metallurgiya mashinostroeniya* [Metallurgy of Mechanical Engineering], 2010, no. 2, pp. 17–22. (In Russ.).
7. Miheev R. S., Kobernik N. V., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Bykov P. A., Kobeleva L. I., Kolmakov A. G. Primenenie naplavochnykh prutkov iz kompozitsionnykh materialov na osnove babbita B83 dlya polucheniya antifriktsionnykh pokrytij metodom dugovoj naplavki [Application of cladding rods from composite materials on the basis of babbitt B83 for obtaining antifriction coatings by arc cladding]. *Perspektivnye materialy* [Promising Materials], 2017, no. 2, pp. 51–58. (In Russ.).
8. Potapov N. N., Karasev M. V., Surin S. Yu., Avvakumov Yu. V., Kalinin M. M. Nekotorye osobennosti proizvodstva i primeneniya poroshkovykh provolok razlichnogo tipa dlya svarki [Some peculiarities of production and application of different types of flux-cored wires for welding]. *Svarka i diagnostika* [Welding and Diagnostics], 2016, no. 5, pp. 45–49. (In Russ.).
9. Mikheev R. S., Kalashnikov I. E., Bykov P. A. Investigation of the Diffusion Zone Formation Mechanisms during the Production of Functional Steel-Aluminium Compositions by Arc Processes. *Materials Science Forum*, vol. 1052, pp. 14–20. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-1k2d4m>

Информация об авторах

Р. С. Михеев — доктор технических наук;

И. Е. Калашников — доктор технических наук, kalash2605@mail.ru;

Павел Андреевич Быков — научный сотрудник, pavel_imet@mail.ru;

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

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

Information about the authors

R. S. Mikheev — Dr. Sc. (Engineering);

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

P. A. Bykov — Researcher, pavel_imet@mail.ru;

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

A. G. Kolmakov — Corresponding Member of RAS, kolmakov@imet.ac.ru.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 669.334.962 : 669.2
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.006

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ЦИНКОВЫХ РЕЭКСТРАКТОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ»

Александра Олеговна Варнавская¹, Ольга Александровна Тимощик², Александр Георгиевич Касиков³

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, alex.varnavskaya2017@gmail.com

^{2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²o.timoshchik@ksc.ru

³cobaltag@yandex.ru

Аннотация

Изучено влияние условий осаждения цветных металлов и железа из цинковых реэкстрактов никелевого производства Кольской ГМК. Установлено влияние железа (III) на глубину осаждения цинка из раствора. Исследовано влияние температуры и pH осаждения металлов из реэкстрактов на скорость фильтрования осадков.

Ключевые слова:

цинк, железо, гидролитическое осаждение, фильтрование

Original article

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF DEPOSITION OF NON-FERROUS METALS AND IRON FROM ZINC RE-EXTRACTS OF NICKEL PRODUCTION OF THE JOINT STOCK COMPANY “KOLA MINING AND METALLURGICAL COMPANY”

Alexandra O. Varnavskaya¹, Olga A. Timoshchik², Alexander G. Kasikov³

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, alex.varnavskaya2017@gmail.com

^{2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²o.timoshchik@ksc.ru

³cobaltag@yandex.ru

Abstract

The influence of the deposition conditions of non-ferrous metals and iron from zinc reextracts of nickel production of the Kola MMC has been studied. The effect of iron (III) on the depth of zinc deposition from the solution has been established. The influence of temperature and pH of metal deposition from reextracts on the filtration rate of precipitation has been investigated.

Keywords:

zinc, iron, hydrolytic precipitation, filtration

Введение

Цинк является одной из наиболее проблемных примесей в производстве никеля, так как он не удаляется из раствора при проведении операций железоочистки, цементации меди и кобальтоочистки и остаётся в никелевом электролите, разряжаясь совместно с никелем на катоде [1]. Ранее при производстве никеля путем электрохимического растворения никелевых анодов, полученных методом анодной плавки, происходило одновременно рафинирование никелевого сырья по цинку, так как значительная часть этого элемента возгонялась и концентрировалась в пыли [2]. С переходом Кольской ГМК на новую гидрохлоридную технологию переработки никелевого сырья [3], исключаящую выплавку никелевых анодов, концентрация цинка в никелевом электролите выросла и потребовалась организация дополнительной очистки растворов от микропримесей цинка с использованием жидкостной экстракции [4, 5], которая получила широкое распространение при извлечении цинка из хлоридных растворов [6].

Для экстракционного извлечения цинка из никелевых хлоридных растворов в Кольской ГМК используются третичные амины [5]. В процессе цинкоочистки применяется противоточная экстракция цинка из никелевых растворов, при которой наблюдается частичная соэкстракция хлорокомплексов меди, кобальта и железа. Вследствие различной устойчивости хлоридных комплексов металлов, их реэкстракция из органической фазы происходит последовательно: в первом противоточном каскаде из экстракта селективно извлекаются медь, кобальт и железо (II), во втором противоточном каскаде с помощью воды, подкисленной серной кислотой, извлекается железо (III) и часть цинка. Первый реэкстракт возвращается в производство, а из второго, содержащего выделенный из никелевых растворов цинк и примеси металлов, производится гидролитическое осаждение металлов с помощью концентрированного раствора соды. В соответствии с технологической инструкцией для извлечения из реэкстракта металлов он должен обрабатываться раствором соды при температуре 30 °С с доведением pH до 7–8 [7]. Однако практика работы показала, что при проведении осаждения при pH = 7 фильтровальное оборудование не справляется с потоком суспензии из-за низкой скорости ее фильтрования. Опытным путем установлено, что повысить скорость фильтрования возможно, если заканчивать осаждение металлов при pH = 5, однако это привело к снижению степени осаждения из реэкстракта цинка и осложнило последующую утилизацию фильтрата.

Цель настоящей работы — изучение влияния параметров осаждения на скорость фильтрования и глубину очистки растворов от цветных металлов и железа.

Экспериментальная часть

В работе использовали технологический раствор, представляющий собой реэкстракт передела цинкоочистки цеха электролиза никеля № 2 Кольской ГМК, содержащий в мг/л: Fe — 1790, Ni — 34, Cu — 16, Zn — 2,0. Кроме того, осаждение проводили из модельного раствора, содержащего цинк и железо. Для его приготовления использовали соль хлорида цинка и хлорида железа (III) марки «х. ч». Также для осаждения опробован насыщенный раствор сульфида натрия, который вводили до достижения pH = 5. Осаждение проводили из раствора объемом 200 мл при перемешивании на магнитной мешалке, снабженной подогревом. Контроль pH производили при помощи pH-метра pH-150МИ с электродом и термодатчиком. В качестве осадителя использовали раствор соды с концентрацией 300 г / л, отобранный в ЦЭН-2. Также для осаждения металлов применяли комбинированный способ, основанный на использовании раствора соды и NaOH с концентрацией 110 г / л, которую получали из извести и соды согласно способу, описанному в работе [8]. Использование при доведении pH раствора щелочи связано с тем, что растворимость гидроксидов металлов, особенно цинка, существенно ниже, чем их карбонатов [9]. Для минимизации расхода щелочи реэкстракт вначале нейтрализовали содой до pH = 2, а затем доводили раствором щелочи до pH 5–8. Для отделения осадка пульпу после ее пятнадцатиминутной выдержки фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера, имеющей площадь $60,82 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, через бумажный фильтр синяя лента. Скорость определяли при повторном пропускании фильтрата через слой осадка при той же температуре, что и в процессе осаждения. Исключение составляли только эксперименты, где изучали влияние времени выдержки на скорость фильтрования. Содержание цветных металлов и железа в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на приборе «КВАНТ АФА».

Результаты и обсуждение

Результаты остаточного содержания цветных металлов и железа в фильтратах после отделения осадков представлены в таблице.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что при увеличении pH свыше 5 остаточная концентрация цинка в растворах резко снижается и уже при pH = 6 его содержание падает до 0,1 мг/л и менее, хотя pH полного осаждения цинка составляет 8–9 [9, 10]. Из таблицы также следует, что очень высокая степень очистки при pH 7–8 достигнута также для никеля и меди, хотя pH полного осаждения этих элементов превышает 8–9 ед. pH. Объяснить полученные результаты, очевидно, можно

тем фактом, что в присутствии железа происходит соосаждение и адсорбция микропримесей цветных металлов на гидроксиде железа (III). В частности, в способе [11] глубокая очистка от цинка сточных вод (остаточная концентрация 0,08 мг / л) после введения сульфата железа (II) достигалась уже при pH = 4,5. В работе [12] глубокую очистку морской воды от цинка в присутствии железа объясняют протеканием реакции ферритизации.

Влияние температуры, природы осадителя и pH осаждения цветных металлов и железа из цинковых реэкстрактов ЦЭН–2 на остаточное содержание металлов

| pH | T, °C | Содержание, мг / л | | | |
|--------------------------------|-------|--------------------|--------|-------|--------|
| | | Fe | Zn | Ni | Cu |
| <i>Осадитель — сода</i> | | | | | |
| 5 | 30 | 25 | 1,5 | 8,0 | 1,5 |
| 6 | 30 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | 5,2 | 0,12 |
| 7 | 30 | 6,2 | < 0,1 | 0,26 | ≤ 0,1 |
| 8 | 30 | 0,6 | 0,06 | 0,26 | < 0,1 |
| 5 | 70 | 5 | 0,45 | 18 | 1,1 |
| 6 | 70 | 0,81 | < 0,1 | 0,51 | 1,58 |
| 7 | 70 | ≤ 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 8 | 70 | 0,15 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| <i>Осадитель — сода + NaOH</i> | | | | | |
| 5 | 30 | 4,6 | 0,97 | 23 | 0,97 |
| 6 | 30 | 2,7 | 0,17 | 9,6 | 0,12 |
| 7 | 30 | 3,7 | 0,08 | 1,2 | 0,3 |
| 8 | 30 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 5 | 70 | 1,5 | 0,6 | 20 | 2,1 |
| 6 | 70 | 0,6 | ~ 0,03 | 0,6 | ~ 0,04 |
| 7 | 70 | 0,3 | ~ 0,03 | 0,4 | ~ 0,03 |
| 8 | 70 | 0,3 | ~ 0,03 | 0,3 | ~ 0,02 |
| <i>Осадитель — сода</i> | | | | | |
| 8 | 60 | 0,54 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 8 | 50 | 0,54 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 8 | 40 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 7 | 60 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 7 | 50 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 7 | 40 | < 0,1 | < 0,1 | 0,11 | < 0,1 |
| <i>Осадитель — сода + NaOH</i> | | | | | |
| 7 | 60 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 7 | 50 | 0,25 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |
| 7 | 40 | 0,5 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |

Следует отметить, что использование для осаждения раствора сульфида натрия хоть и позволило глубоко осадить из раствора цинк (см. таблицу), остаточное содержание железа и никеля в фильтратах было значительным, и поэтому гидролитическая очистка реэкстрактов оказалась более предпочтительной. С целью проверки влияния железа (III) были проведены эксперименты по осаждению цинка из модельного раствора при его присутствии и при отсутствии. Как следует из рис. 1, уже при концентрации в растворе 0,1 г / л железа глубокое осаждение цинка сдвигается в кислую область, при концентрации 0,5 г / л это влияние становится еще более значительным. Так как в реэкстракте концентрация железа (III) была еще выше, это и объясняет глубокое осаждение цинка из реэкстрактов при pH менее 7.

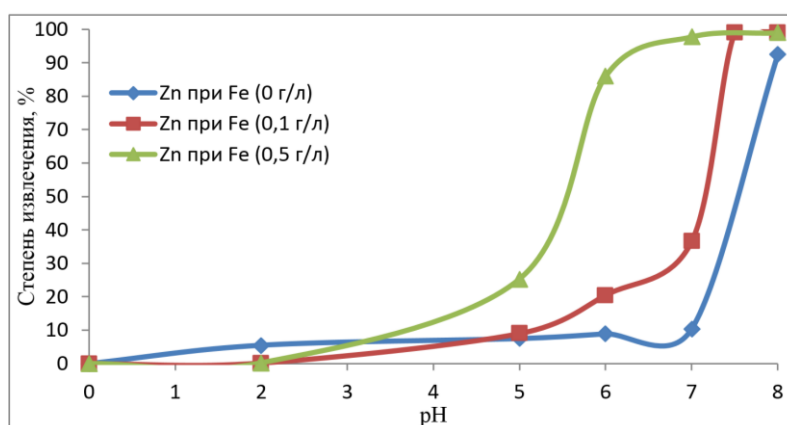


Рис. 1. Зависимость осаждения цинка раствором соды при $T = 40$ °С от концентрации железа при варьировании pH осаждения

Таким образом, присутствие в цинковых резкстрактах ионов железа (III) способствует глубокому осаждению цинка и других цветных металлов. Однако высокое содержание ионов железа (III) увеличивает выход железистого кека и делает фильтрование узким местом технологического процесса, поэтому необходимо определить влияние параметров осаждения металлов на скорость фильтрования.

Как следует из рисунков 2 и 3, на скорость фильтрования железистого кека наибольшее влияние оказывает температура процесса осаждения. Повышение pH осаждения, напротив, снижает скорость фильтрования, однако проведение процесса при pH = 7–8 нивелирует это снижение.

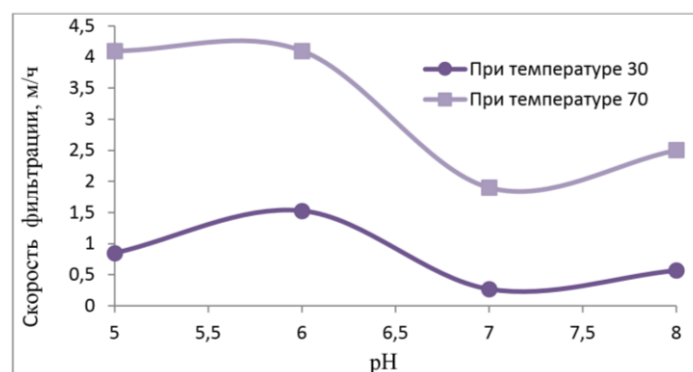


Рис. 2. Зависимость скорости фильтрования от pH раствора

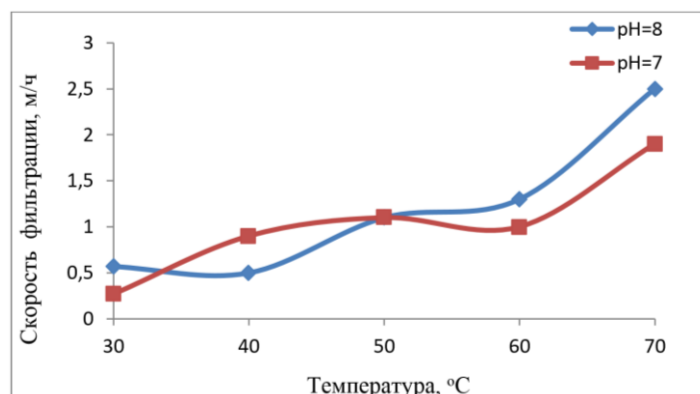


Рис. 3. Влияние температуры осаждения на скорость фильтрования осадков

Выводы

Независимо от природы щелочного осадителя, с ростом pH осаждения повышается степень извлечения цветных металлов, но более полное извлечение происходит с использованием смеси растворов соды и щелочи, тогда как осаждение железа и никеля раствором сульфида натрия оказалось менее эффективным.

Установлено, что в присутствии ионов железа (III) глубокое осаждение цинка из модельных растворов достигается при меньших значениях pH системы.

Наиболее важным фактором, влияющим на скорость фильтрования, является температура процесса, которая возрастает в несколько раз при увеличении температуры с 30 до 70 °С.

Организация подогрева растворов на участке переработки реэкстрактов в ЦЭН–2 Кольской ГМК позволила проводить осаждение при pH = 7 и обеспечила переработку всего объема цинкового реэкстракта на действующем оборудовании.

Список источников

1. Резник И. Д., Ермаков Г. П., Шнеерсон Я. М. Никель. 2003. Т. 3. 608 с.
2. Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.
3. Разработка и внедрение хлорной технологии производства никеля и кобальта в ОАО «Кольская ГМК» / О. А. Хомченко, Г. И. Садовская, В. Л. Дубровский, П. В. Смирнов, С. Л. Цапах // Цветные металлы. 2014. № 9. С. 38–44.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство никеля и кобальта» ИТС 12–19. (Источник: ИСС «ТЕХЭКСПЕРТ»). 230 с.
5. Касиков А. Г. Использование жидкостной экстракции в новых гидрометаллургических процессах переработки медно-никелевого сырья Кольской горно-металлургической компании // Цветные металлы. 2017. С. 29–34.
6. Jha M. K., Kumar V., Singh R. J. Solvent Extraction of Zinc from Chloride Solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2002. P. 389–405. DOI: 10.1081/SEI-12000481
7. Смирнов К. В., Платонов И. С. Приготовление никелевого католита. Технологическая инструкция ТИ 3-48200234-05.2-01-2021 (взамен ТИ 3-48200234-05.2-01-2017; ТИ 3-48200234-05.2-21 — «Передель цинкоочистки»; ВТИ 3-48200234-05.2-17-2019 «Подготовка солевого стока к утилизации»). 2021. 254 с.
8. Получение гидроксида натрия каустификацией содового раствора // allbest. URL: https://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0b65635b2ad78b5c53b88521316d27_0.html (дата обращения: 30.09.2022).
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
10. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / пер. с англ. М.: Мир, 1986. 231 с.
11. Пат. Рос. Федерация 2105728 С 02 F 1 / 62. Способ очистки сточных вод от цинка / Пинаев А. К. Заявка 94017275/25, 10.05.1994; опубл. 27.02.1998.
12. Жоров В. А. Адсорбционное выделение меди, цинка и молибдена из растворов и морской воды на гидроокиси железа // Известия вузов. Цветная металлургия. 1977. № 4. С. 34–39.

References

1. Reznik I. D., Ermakov G. P., Shneerson Ya. M. *Nikel'* [Nickel]. Moscow, 2003, Nauka i tekhnologii, vol. 3, 608 p. (In Russ.).
2. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizaciya i kompleksnaya pererabotka produktov i othodov gazoочистki medno-nikelevogo proizvodstva* [Utilization and integrated processing of gas cleaning products and wastes from copper-nickel production]. Apatity, FIC KNC RAN, 2019, 196 p. (In Russ.).
3. Homchenko O. A., Sadovskaya G. I., Dubrovskij V. L., Smirnov P. V., Tsapah S. L. *Razrabotka i vnedrenie hlornoj tekhnologii proizvodstva nikelya i kobal'ta v OAO "Kol'skaya GMK"* [Development and implementation of chlorine technology for nickel and cobalt production at Kola MMC]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2014, no. 9, pp. 38–44. (In Russ.).
4. *Informacionno-tekhnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam "Proizvodstvo nikelya i kobal'ta" ITS 12-19* [Information and technical handbook on the best available technologies "Production of nickel and cobalt" ITS 12–19], 230 p. (In Russ.).

5. Kasikov A. G. Ispol'zovanie zhidkostnoj ekstrakcii v novyh gidrometallurgicheskikh processah pererabotki medno-nikelevogo syr'ya Kol'skoj gorno-metallurgicheskoy kompanii [Use of Liquid Extraction in New Hydrometallurgical Processes for Processing of Copper-Nickel Raw Materials at Kola Mining and Metallurgical Company]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2017, pp. 29–34. (In Russ.).
6. Jha M. K., Kumar V., Singh R. J. Solvent Extraction of Zinc from Chloride Solutions. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2002, pp. 389–405. DOI: 10.1081/SEI-12000481
7. Smirnov K. V., Platonov I. S. Prigotovlenie nikelovogo katolyta. Tekhnologicheskaya instrukciya TI 3-48200234-05.2-01-2021 [Preparation of nickel catholyte. Process instruction TI 3-48200234-05.2-01-2021], 2021, 254 p. (In Russ.).
8. Poluchenie gidroksida natriya kaustifikaciej sodovogo rastvora [Obtaining sodium hydroxide by caustification of soda solution]. (In Russ.). Available at: https://knowledge.allbest.ru/chemistry/2c0b65635b2ad78b5c53b88521316d27_0.
9. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoj himii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Himiya, 1967, 390 p. (In Russ.).
10. *Spravochnoe rukovodstvo po primeneniyu ionoselektivnykh elektrodov* [Reference guide for ion-selective electrodes]. Moscow, Mir, 1986, 231 p. (In Russ.).
11. Pinaev A. K. Sposob ochistki stochnyh vod ot cinka [Method of zinc wastewater treatment]. Patent RF, no. 2105728 C 02 F 1 / 62, 1998.
12. Zhorov V. A. Adsorbcionnoe vydelenie medi, cinka i molibdena iz rastvorov i morskoy vody na gidrookisi zheleza [Adsorption separation of copper, zinc and molybdenum from solutions and seawater on iron hydroxide]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Proceedings of Higher Educational Establishments. Nonferrous Metallurgy], 1977, no. 4, pp. 34–39. (In Russ.).

Информация об авторах

А. О. Варнавская — студентка;
О. А. Тимощик — аспирант, инженер-исследователь;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

A. O. Varnavskaya — Student;
O. A. Timoshchik — Graduate Student, Research Engineer;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 27.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 27.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 544.723.21
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.007

О ПЕРСПЕКТИВАХ ПРИМЕНЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ НЕФЕЛИНА, В КАЧЕСТВЕ ЭНТЕРОСОРБЕНТА

Юрий Олегович Веляев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

¹Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия, velyaevyo@yandex.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maierov@ksc.ru

Аннотация

Приводятся данные по сравнению морфологии и структурно-поверхностных свойств энтеросорбента «Полисорб», биологически активной добавки «Смектит» и образца высокочистого аморфного диоксида кремния, полученного из нефелинового концентрата, путём его сернокислотной переработки. Показана близость структурно-поверхностных характеристик кремнезёма ($S_{уд.} = 355,11 \text{ см}^3 / \text{г}$, $d_{пор} = 8,60 \text{ нм}$) из нефелина и препарата «Полисорб» ($S_{уд.} = 331,43 \text{ см}^3 / \text{г}$, $d_{пор} = 9,78 \text{ нм}$), который представляет из себя также высокодисперсный кремнезем. Приводятся сравнительные данные по этим характеристикам для биологически активной добавки «Смектит» ($S_{уд.} = 45,30 \text{ см}^3 / \text{г}$, $d_{пор} = 7,45 \text{ нм}$). Сделан вывод с точки зрения структурно-поверхностных свойств о возможности использования аморфного диоксида кремния, полученного из нефелина, в качестве энтеросорбента.

Ключевые слова:

энтеросорбенты, диоксид кремния, структурно-поверхностные свойства, сорбция, нефелин

Original article

THE PERSPECTIVE OF THE APPLICATION OF AMORPHOUS SILICON DIOXIDE OBTAINED FROM NEPHELINE AS AN ENTEROSORBENT

Yuri O. Velyaev¹, Dmitri V. Maierov²

¹Sevastopol State University, Sevastopol, Russia, velyaevyo@yandex.ru

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maierov@ksc.ru

Abstract

The paper presents data comparing the morphology and structural-surface properties of the enterosorbent "Polysorb", the biologically active additive "Smektit" and a sample of high-purity amorphous silicon dioxide obtained from nepheline concentrate by its sulfuric acid processing. The similarity of the structural and surface characteristics of nepheline silica ($S_{уд.} = 355.11 \text{ cm}^3 / \text{g}$, $d_{пор} = 8.60 \text{ nm}$) and the preparation "Polysorb" ($S_{уд.} = 331.43 \text{ cm}^3 / \text{g}$, $d_{пор} = 9.78 \text{ nm}$), which is also a highly dispersed silica, is shown. Comparative data on these characteristics for the biological active additive "Smektit" are given ($S_{уд.} = 45.30 \text{ cm}^3 / \text{g}$, $d_{пор} = 7.45 \text{ nm}$). From the point of view of structural and surface properties, it is concluded that it is possible to use amorphous silicon dioxide obtained from nepheline as an enterosorbent.

Keywords:

enterosorbents, silicon dioxide, structural and surface properties, sorption, nepheline

Введение

Ввиду увеличения численности населения земного шара, становится всё более необходимым решать проблемы, связанные с безопасностью пищевой продукции, а также бороться с последствиями пищевых отравлений, вызванных некачественными продуктами питания, включая водные ресурсы. Для купирования пищевых отравлений на сегодняшний день используются различные лекарственные препараты, в том числе энтеросорбенты. К этому типу фармацевтических препаратов относятся вещества, способные с помощью адсорбционных процессов связывать попавшие в организм контаминанты-загрязнители и выводить их по выделительной системе человека, не взаимодействуя при этом с желудочно-кишечным трактом (ЖКТ).

Такие вещества должны обладать рядом свойств, главным из которых является биоинертность по отношению к человеческому организму. Они не должны участвовать в биохимических процессах организма, а значит, и всасываться через клеточные стенки ЖКТ. Также они не должны взаимодействовать и с органическими веществами, входящими в состав пищевых объектов, такими как нуклеотиды, углеводы, липоидные вещества и другие, чтобы не снижать пищевую ценность пищевой продукции, а также

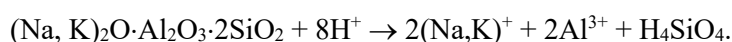
не нарушать обменные процессы, протекающие с участием этих молекул, извлекаемых организмом из продуктов питания. С экономической точки зрения вещества, используемые для производства таких лекарственных препаратов, должны быть относительно дешёвыми, чтобы доступ к ним имел широкий круг населения, в том числе и с небольшими доходами.

На сегодняшний день веществами, соответствующими выше описанным требованиям, являются аморфный высокоочищенный диоксид кремния [1–5] и силикатные минералы на основе монтмориллонита, относящегося к подклассу слоистых силикатов [6]. Именно диоксид кремния используется в отечественном энтерсорбенте «Полисорб» и является действующим компонентом, из которого он состоит на 100 %. Также широкое применение получили препараты на основе бентонитовых глин, ярким примером которых является «Смекта». Из отечественных аналогов бентонитовых препаратов можно назвать «Смектит», который производится на основе глин Кудринского месторождения, располагающегося в Республике Крым, ООО «НМПП “БЕНТА”». В 2014 г. «Смектит» был зарегистрирован на территории Российской Федерации как биологически активная добавка, позволяющая нормализовать деятельность ЖКТ после отравлений с помощью сорбционных процессов токсикантов на поверхности данного глинистого минерала, происходящих в организме после приёма препарата. При этом все эти вещества, как заявляют производители, являются инертными по отношению к организму и выводятся выделительной системой.

Как известно, на Кольском полуострове в больших количествах добывается и практически не используется нефелиновый концентрат, при этом одним из продуктов, получаемых в ходе его кислотной переработки, может быть аморфный высокоочищенный диоксид кремния, что показано в многочисленных работах учёных Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН [7–11]. Большой интерес вызывает сравнение морфологических и структурно-поверхностных свойств получаемого на основе нефелина SiO_2 с образцами энтерсорбентов, чья эффективность доказана практикой использования среди населения. Это исследование и представлено в данной работе.

Экспериментальная часть и методы

Получение образца SiO_2 из нефелинового концентрата (АК) осуществляли следующим образом: навеску нефелинового концентрата (НК) состава, мас. %: Al_2O_3 — 28,50; Na_2O — 14,28; K_2O — 7,25; Fe_2O_3 — 3,82; SiO_2 — 43,30; прочие — остальное загружали при перемешивании и комнатной температуре в 15 %-ю H_2SO_4 . Расход серной кислоты составлял 90 % от стехиометрии на $\Sigma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ по реакции:



Разложение НК производили при перемешивании в течение 15 мин, после чего кремнеземсодержащий раствор отделяли с помощью фильтрации от кислотонерастворимого остатка на лабораторном нутч-филт্রে. Полученный раствор охлаждали до 10 °С с целью кристаллизации алюмокалиевых и алюмонатриевых квасцов, которые после их выпадения отделяли фильтрацией от маточного кремнеземсодержащего раствора. Затем кремнийсодержащий раствор в течение 1 ч заливали при перемешивании в нагретую до 115 °С 75 %-ю H_2SO_4 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 дополнительно выдерживали в течение 30 мин для доосаждения SiO_2 , 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 Ba^{2+}). Промытый осадок SiO_2 сушили в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы (образец АК).

Образец ПБ представлял собой лекарственный препарат «Полисорб», который, согласно инструкции по его применению, является высокодисперсным кремнеземом с размерами частиц до 0,09 мкм. Образец СМ — биологически активная добавка «Смектит», предоставленная его производителем (ООО «НМПП “БЕНТА”»).

Морфология образцов (РЭМ) изучалась на растровом электронном микроскопе PhenomProX при ускоряющем напряжении 5 кВ. Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Обсуждение результатов

Электронные микрофотографии сравниваемых образцов представлены на рис. 1. Как видно из представленных данных, все образцы — бесформенные агломераты, состоящие из сферических частиц, причём пористая структура образцов АК и ПБ более однородна и равномерна, чем у образца СМ, который и внешне отличается от двух других более неоднородными образованиями в составе представленного агломерата. Это, безусловно, объясняется тем, что образец СМ представляет собой смесь диоксида кремния и силикатных минералов в сопоставимых количествах — монтмориллонитовой и бейделитовой глин с карбонатом кальция, в то время как образцы АК и ПБ представляют собой исключительно аморфный кремнезём, по данным РФА.

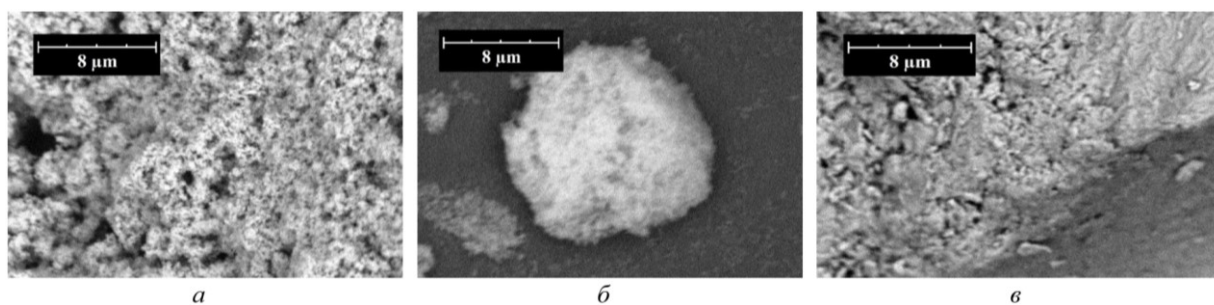


Рис. 1. Морфология образцов SiO₂:
a — АК; *б* — ПБ; *в* — СМ (× 10000)

В таблице представлены некоторые структурно-поверхностные свойства исследованных образцов. Как видно из представленных данных, образец диоксида кремния, полученный из нефелинового концентрата, обладает вполне сопоставимой с образцом ПМ («Полисорб») удельной поверхностью ($S_{уд}$) и даже несколько превосходит его по этому показателю. Необходимо отметить, что, варьируя технологическими параметрами процесса получения SiO₂ из нефелина, возможно получать кремнезёмы с удельной поверхностью от 300 и 1200 см²/г, что показано в соответствующих исследованиях [11]. В то же время удельная поверхность образца СМ заметно ниже (45,3 м²/г). Все рассматриваемые образцы обладают некоторой микропористой структурой, причём если для образцов АК и ПБ доля объема микропор составляет 5,3 и 7,9 % от общего объема пор соответственно, то для образца СМ она достигает ~ 35,3 %, что говорит об отличии его природы от двух других образцов. Удельный объем пор у образцов АК и ПБ сопоставим, хотя у АК он и несколько выше, в то же время для образца СМ этот параметр значительно ниже. Диаметры пор у всех трёх сорбентов сопоставимы, хотя наибольший диаметр пор характерен для образца ПБ, который на 12 % больше относительно АК и на 24 % больше относительно СМ.

Структурно-поверхностные свойства изучаемых образцов

| Показатель | АК | ПБ | СМ |
|--|--------|--------|-------|
| Удельная поверхность по методу БЭТ ($S_{уд}$), м ² /г | 355,11 | 331,43 | 45,30 |
| Удельная внешняя поверхность, м ² /г | 337,35 | 307,15 | 33,48 |
| Удельная поверхность микропор, м ² /г | 17,76 | 24,28 | 11,82 |
| Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм), определенный по методу ВЖН (десорбционная ветвь), см ³ /г | 0,84 | 0,61 | 0,10 |
| Диаметр пор ($d_{пор}$) по методу ВЖН (десорбционная ветвь), нм | 8,60 | 9,79 | 7,45 |

Данные изотерм сорбции — десорбции азота рассматриваемыми образцами представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, количество сорбируемого азота примерно сопоставимо для образцов АК и ПБ, что объясняется их соизмеримой величиной удельной поверхности, но значительно ниже — практически на порядок — для образца СМ, что опять же коррелирует с его относительно небольшим значением удельной поверхности. Кроме того, образцы АК и ПБ могут быть отнесены к типу веществ,

для которых характерна капиллярная конденсация в мезопорах цилиндрической формы. В то же время образец СМ близок к непористым или макропористым адсорбентам, для которых характерна свободная моно-полислойная адсорбция в щелевидных порах, состоящих из плоскопараллельных частиц, что соответствует типу В классификации Дэ Бэра или типу НЗ согласно рекомендациям ИЮПАК [12].

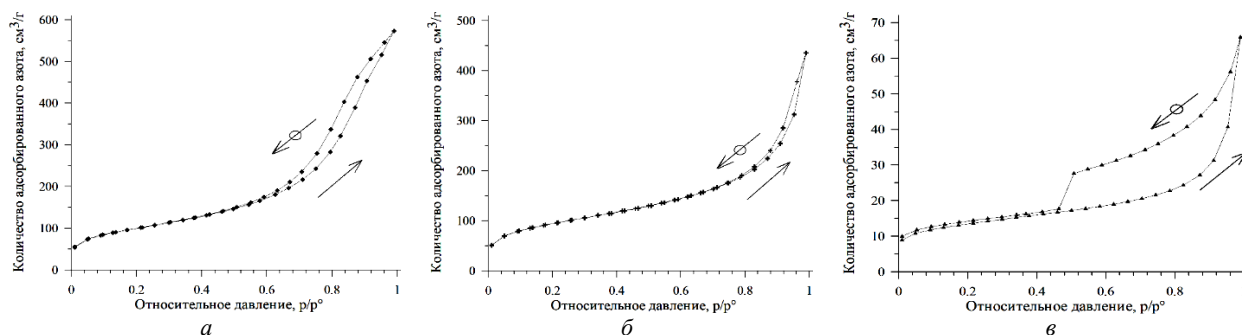


Рис. 2. Изотермы сорбции — десорбции азота образцами:
a — АК; *б* — ПБ; *в* — СМ, где \longrightarrow — сорбционная, $\longleftarrow \ominus$ — десорбционная ветви изотермы

Выводы

Таким образом, можно отметить, что диоксид кремния, получаемый из нефелинового концентрата, сопоставим по своим морфологическим и структурно-поверхностным свойствам с уже используемым в медицине препаратом «Полисорб». Учитывая, что сорбционные свойства веществ напрямую зависят от последних, можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что диоксид кремния, получаемый на основе переработки нефелина, по своим сорбционным свойствам не уступает применяемому в терапевтической практике препарату «Полисорб». Кроме того, в отличие от «Полисорба», который, вероятно, синтезируется с использованием дорогого реактивного сырья, диоксид кремния производится из дешевого природного минерального сырья, что предопределяет последний как перспективный источник для его получения и повышает степень использования НК. В то же время по сравнению с препаратом, который также производится на основе природного минерального сырья («Смектит»), диоксид кремния, получаемый из нефелина, благодаря своим структурно-поверхностным характеристикам может стать более перспективным препаратом.

Список источников

1. Ukmar T., Planinsek O. Ordered mesoporous silicates as matrices for controlled release of drugs // *ActaPharm.* 2010. 60. P. 373–385.
2. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery // *Chem. Mater.* 2014. 26. P. 435–451.
3. Короткий Н. Г., Тихомиров Т. А., Таганов А. В., Короткий В. Н., Тихомиров А. А. Применение энтеросорбентов на основе сверхвысокодисперсного диоксида кремния в комплексной терапии atopического дерматита // *Клиническая дерматология и венерология.* 2016. 5. С. 44–50.
4. Tieroshyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbowhite) efficacy in patients with acute diarrhea: results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study // *Scientific Reports.* 2020. 10 : 6344.
5. Краснова Л. И., Баранова И. П., Дубиновская Е. В., Курмаева Д. Ю., Попилов М. А. Некоторые особенности терапии острых кишечных инфекций у взрослых и детей // *Инфекционные болезни: новости, мнения, обучение.* 2020. 9 (4). С. 92–97.
6. Жилиякова Е. Т., Новиков О. О., Бондарев А. В., Фролов Г. В. Определение технологических и адсорбционных показателей медицинских глин // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация.* 2013. 18 (161). С. 229–234.

7. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов: монография. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. Ч. 1. 181 с.
8. Пат. Рос. Федерация № 2179153. Способ получения диоксида кремния / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В. 2002.
9. Пат. Рос. Федерация № 2179527. Способ переработки силикатного сырья / Захаров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А., Майоров Д. В., 2002.
10. Матвеев В. А., Веляев Ю. О., Майоров Д. В. Усовершенствование метода выделения чистого диоксида кремния из растворов от серно-кислотного разложения нефелина // Химическая технология. 2013. 14 (8). С. 453–459.
11. 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. 2020. 989. P. 121–126.
12. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Surface chemistry, Academic press, 1982.

References

1. Ukmar T., Planinsek O. Ordered mesoporous silicates as matrices for controlled release of drugs. *Acta Pharm*, 2010, vol. 60, pp. 373–385.
2. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. Multifunctional Mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery. *Chem. Mater*, 2014, vol. 26, pp. 435–451.
3. Korotkij N. G., Tihomirov T. A., Taganov A. V., Korotkij V. N., Tihomirov A. A. Primenenie enterosorbentov na osnove sverhvysozkodispersnogo dioksida kremniya v kompleksnoj terapii atopicheskogo dermatita [The use of enterosorbents based on ultra-high dispersed silica in the treatment of atopic dermatitis]. *Klinicheskaya dermatologiya i venerologiya* [Clinical Dermatology and Venereology], 2016, vol. 5, pp. 44–50. (In Russ.).
4. Tieroshyn V., Moroz L., Prishliak O., Shostakovich-Koretska L., Kruglova O., Gordienko L. Colloidal silicon dioxide in tablet form (carbawhite) efficacy in patients with acute diarrhea: results of randomized, double-blind, placebo-controlled, multi-center study. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10, 6344.
5. Krasnova L. I., Baranova I. P., Dubinovskaya E. V., Kurmaeva D. Yu., Popilov M. A. Nekotorye osobennosti terapii ostryh kischechnyh infekcij u vzroslyh i detej [Some features of therapy of acute intestinal infections in adults and children]. *Infekcionnye bolezni: novosti, mneniya, obuchenie* [Infectious Diseases: News, Opinions, Training], 2020, no. 9 (4), pp. 92–97. (In Russ.).
6. Zhilyakova E. T., Novikov O. O., Bondarev A. V., Frolov G. V. Opredelenie tekhnologicheskikh i adsorbcionnyh pokazatelej medicinskih glin [Determination of technological and adsorption characteristics of medical clays]. *Nauchnye vedomosti Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Medicina. Farmaciya* [Bulletin of Belgorod State University. Series: Medicine. Pharmacy], 2013, no. 18 (161), pp. 229–234. (In Russ.).
7. Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A., Majorov 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. Chapter 1]. Apatity, Izd. KNC RAN, 1995, 181 p. (In Russ.).
8. Zaharov D. V., Zaharov K. V., Matveev V. A., Majorov D. V. Sposob polucheniya dioksida kremniya [Method of silicon dioxide production]. Patent RF, no. 2179153, 2002.
9. Zaharov D. V., Zaharov K. V., Matveev V. A., Majorov D. V. Sposob pererabotki silikatnogo syr'ya [Silicate raw material processing method]. Patent RF, no. 2179527, 2002.
10. Matveev V. A., Velyaev Yu. O., Majorov D. V. Usovershenstvovanie metoda vydeleniya chistogo dioksida kremniya iz rastvorov ot serno-kislotnogo razlozheniya nefelina [Improvement of the method of pure silicon dioxide extraction from solutions from sulfuric acid decomposition of nepheline]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2013, no. 14 (8), pp. 453–459. (In Russ.).

11. 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*, 2020, vol. 989, pp. 121–126.
12. Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. Surface chemistry. London, Academic press, 1982, 304 p.

Информация об авторах

Ю. О. Веляев — кандидат технических наук;

Д. В. Майоров — кандидат технических наук.

Information about the authors:

Yu. O. Velyaev — PhD (Engineering);

D. V. Maiorov — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 20.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 20.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 541.135
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.008

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС-ПАРЫ Тi (IV) / Тi (III) В РАСПЛАВЕ CsCl — CsF

Дарья Аркадьевна Ветрова¹, Сергей Александрович Кузнецов²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*d.vetrova @ksc.ru*

²*s.kuznetsov@ksc.ru*

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве CsCl — CsF (10 мас. %) — K_2TiF_6 . Методом Николсона определены стандартные константы скорости переноса заряда. Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда в расплаве CsCl — CsF (10 мас. %) — K_2TiF_6 с добавками катионов щелочноземельных металлов.

Ключевые слова:

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

Original article

STUDY OF ALKALINE EARTH METALS CATIONS INFLUENCE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF THE Ti (IV) / Ti (III) REDOX COUPLE IN THE CsCl — CsF MELT

Daria A. Vetrova¹, Sergey A. Kuznetsov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*d.vetrova @ksc.ru*

²*s.kuznetsov@ksc.ru*

Abstract

The influence of the alkaline earth metal cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) 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. Standard rate constants of charge transfer have been determined by the Nicholson method. The activation energies of the charge transfer process in the CsCl — CsF (10 wt. %) — K_2TiF_6 melt with the addition of alkaline earth metal cations were calculated.

Keywords:

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

Электролиз расплавов является перспективным методом получения металлического титана и соединений на его основе [1–2]. Однако сложность поведения титансодержащих расплавов обуславливает необходимость тщательного изучения свойств титана в расплавленных электролитах различного состава.

В работах [3–10] было изучено электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава. Было показано, что процесс электровосстановления комплексов Ti (IV) до металла протекает в две последовательные стадии:



Были определены коэффициенты диффузии Ti (IV) в расплавах NaCl — KCl [5–7] и KCl — KF [10] и изучено электрохимическое поведение редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в ряде галогенидных расплавов при введении в них добавок катионов щелочноземельных металлов [9–10].

Целью данной работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве CsCl — CsF (10 мас. %) — K_2TiF_6 и исследование влияния добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) на константы скорости переноса заряда.

Исследования проводились в диапазоне температур 973–1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4 (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировалась от 0,1 до 2,0 В с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ–2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки X18H10T. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода относительно стеклоуглеродного квазиэлектрода сравнения.

Подготовка солей осуществлялась по методике, описанной в работе [9]. Солевой электролит помещали в стеклоуглеродный тигель, а затем в стальную реторту, которую вакуумировали при комнатной температуре и ступенчатым нагреванием до 873 К, после чего расплавляли электролит и вводили в расплав K₂TiF₆.

Типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti (IV) / Ti (III), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве CsCl — CsF (10 мас. %) — K₂TiF₆, представлены на рис. 1.

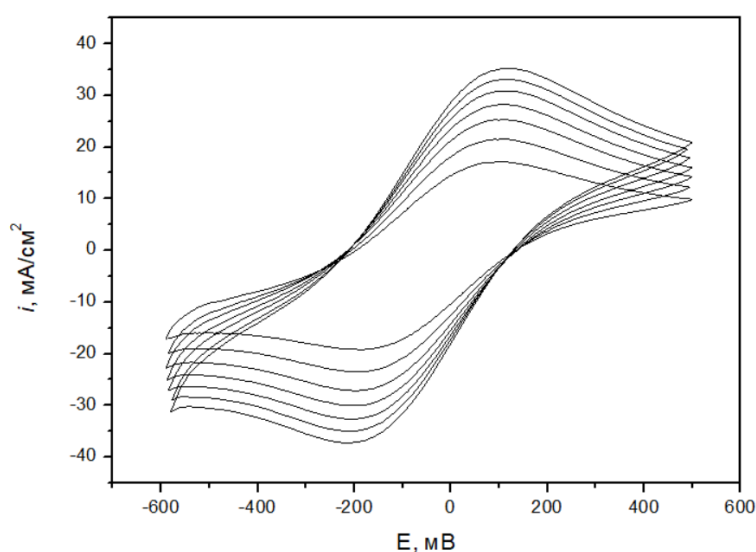


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl — CsF (10 мас. %) — K₂TiF₆ при $T = 1023$ К. Скорости поляризации, В · с⁻¹: 0,75 — внутренняя кривая, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0. $C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³

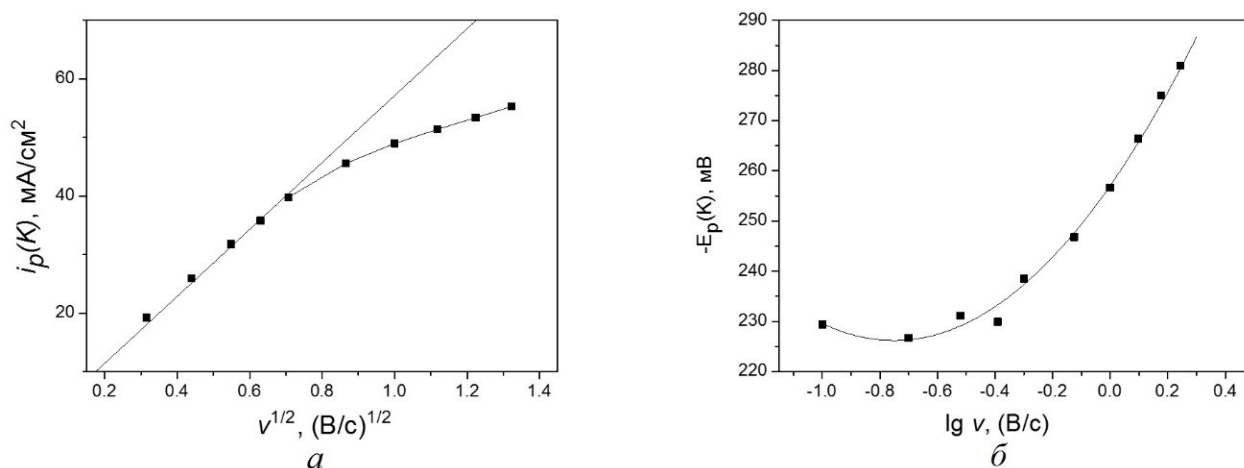


Рис. 2. Зависимость плотности тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti (IV) до Ti (III) от скорости поляризации при $T = 1023$ К. $C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³

Стандартные константы скорости переноса заряда определяли по методу Николсона [11], разработанному для квазиобратимых процессов. Поэтому находилась такая область скорости поляризации, в которой процесс (1) является квазиобратимым. Для этого были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис. 2). Согласно теории линейной вольтамперометрии [12], отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 2, а при $0,75 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1} \leq v \leq 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ указывает на квазиобратимость процесса (1), что подтверждается также криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2, б).

Ранее было установлено, что для расплава $(\text{NaCl} - \text{KCl})_{\text{экв.}} - \text{NaF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 область квазиобратимости находится в пределах скоростей поляризации $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1} < v \leq 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ [8], для расплава $\text{KCl} - \text{KF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 — $0,75 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1} < v \leq 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ [10].

Расчет стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) по методике Николсона [11] подробно описан в наших работах [8–10]. На рис. 3 представлены полученные значения k_s для редокс-пары $\text{Ti}(\text{IV}) / \text{Ti}(\text{III})$ в расплаве $\text{CsCl} - \text{CsF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 . Как видно из рисунка, стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары $\text{Ti}(\text{IV}) / \text{Ti}(\text{III})$ не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры, что обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [13].

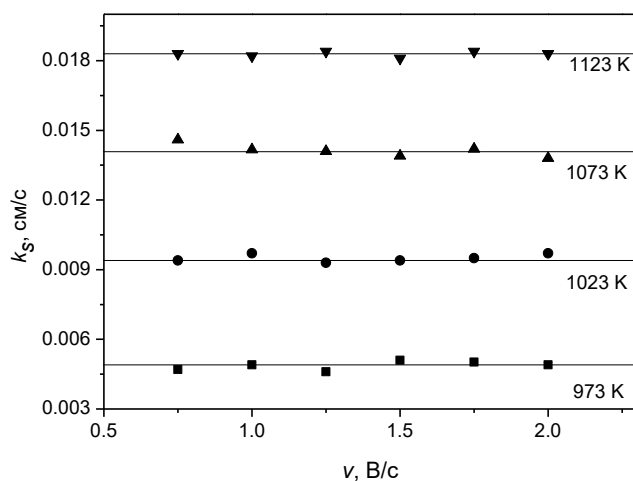


Рис. 3. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры для редокс-пары $\text{Ti}(\text{IV}) / \text{Ti}(\text{III})$ в расплаве $\text{CsCl} - \text{CsF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 при различных скоростях поляризации

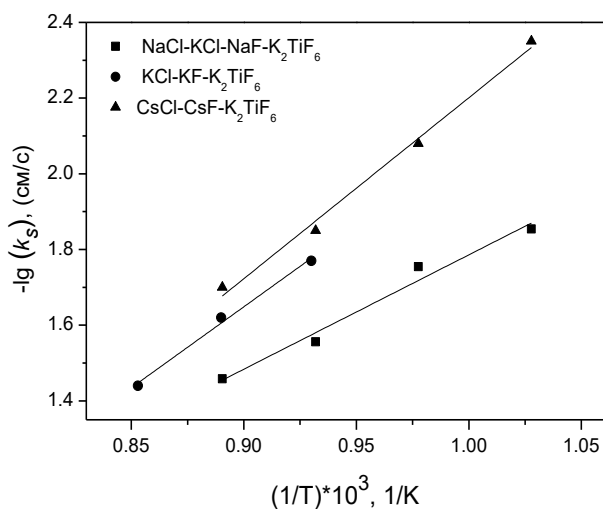


Рис. 4. Зависимость $\lg k_s$ от температуры

Температурная зависимость стандартной константы скорости переноса заряда для расплава CsCl — CsF (10 мас. %) — K₂TiF₆ представлена на рис. 4, она описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_s = (6,39 \pm 0,90) - (4600 \pm 910) / T \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,97$.

На этом же рисунке представлены зависимости k_s от температуры для расплавов NaCl — KCl — NaF и KCl — KF.

Как видно из рис. 4, значения k_s уменьшаются при переходе от расплава NaCl — KCl — NaF к расплавам KCl — KF и CsCl — CsF. Энергии активации, рассчитанные из температурных зависимостей, составили 64,41 [8], 79,97 [10] и 88,08 кДж · моль⁻¹ 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 [14].

Исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺ на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) показало, что при введении добавок фторида магния в исходный расплав наблюдается увеличение k_s , достигающее максимального значения при определенном отношении Mg²⁺ / Ti (IV) (рис. 5). Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами магния катионов цезия из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Дальнейшее уменьшение k_s происходит, по-видимому, из-за увеличения вязкости солевого расплава и уменьшения коэффициентов диффузии. Аналогичные зависимости получены для всех солевых систем с добавками щелочноземельных металлов (Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺), причем отношение Me²⁺ / Ti (IV), соответствующее максимальному значению k_s , тем меньше, чем выше ионный потенциал катиона щелочноземельного металла.

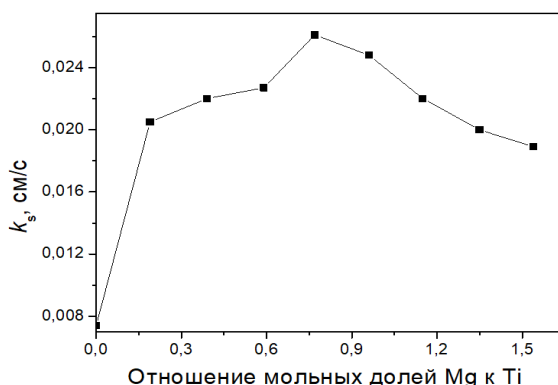


Рис. 5. Зависимость k_s от отношения мольных долей Mg²⁺ / Ti (IV) в расплаве CsCl — CsF (10 мас. %) — K₂TiF₆. Скорость поляризации 1,5 В · с⁻¹, T = 1073 К

Были получены температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда с добавками катионов щелочноземельных металлов, которые описываются следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(\text{Mg}^{2+})} = (0,3 \pm 0,07) - (1953 \pm 320) / T; \quad (4)$$

$$\lg k_{s(\text{Ca}^{2+})} = (0,42 \pm 0,09) - (2153 \pm 400) / T; \quad (5)$$

$$\lg k_{s(\text{Sr}^{2+})} = (0,53 \pm 0,12) - (2781 \pm 490) / T; \quad (6)$$

$$\lg k_{s(\text{Ba}^{2+})} = (0,73 \pm 0,17) - (3927 \pm 610) / T. \quad (7)$$

Энергии активации процесса переноса заряда, полученные из уравнений 4–7, представлены в таблице. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов существенно меньше энергии активации исходной системы и имеют тенденцию к уменьшению

при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом. Значения энергий активации для расплавов $(\text{NaCl} - \text{KCl})_{\text{экв.}} - \text{NaF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 и $\text{KCl} - \text{KF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 с добавками щелочноземельных металлов были получены в наших работах [9, 10].

Энергия активации переноса заряда в расплаве $\text{CsCl} - \text{CsF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6
 при введении в расплав катионов щелочноземельных металлов

| Катион | E_a , кДж / моль |
|------------------|--------------------|
| Mg^{2+} | 37 ± 7 |
| Ca^{2+} | 42 ± 9 |
| Sr^{2+} | 53 ± 9 |
| Ba^{2+} | 75 ± 11 |

На рисунке 6 показана зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для хлоридно-фторидных расплавов различного состава. Из рисунка видно, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала катиона добавки и имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$, уменьшаясь при переходе к расплавам $\text{KCl} - \text{KF}$ и $\text{CsCl} - \text{CsF}$.

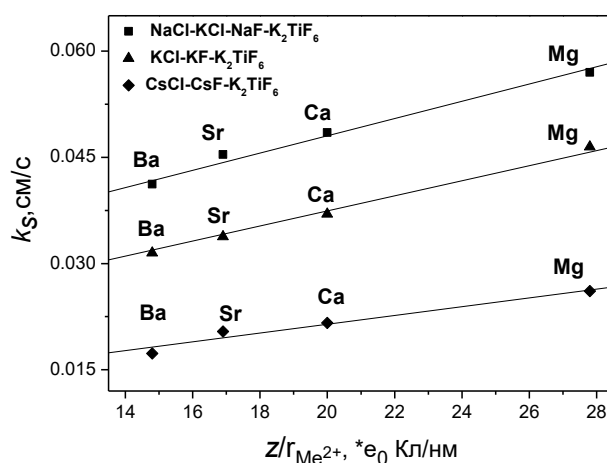


Рис. 6. Зависимость максимального значения стандартной константы скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов в расплавах $\text{CsCl} - \text{CsF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 , $\text{KCl} - \text{KF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 и $(\text{NaCl} - \text{KCl})_{\text{экв.}} - \text{NaF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 , $T = 1073 \text{ K}$

Таким образом, стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава $(\text{NaCl} - \text{KCl})_{\text{экв.}} - \text{NaF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 к расплавам $\text{KCl} - \text{KF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 и $\text{CsCl} - \text{CsF}$ (10 мас. %) — K_2TiF_6 как в системах без добавок, так и в системах с добавками катионов щелочноземельных металлов.

Список источников

1. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. Металлургия титана. Екатеринбург: УрФУ, 2015. 194 с.
2. Шаповал В. И., Заруцкий И. В., Малышев В. В., Ускова Н. Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах // Успехи химии. 1999. 68, № 11. С. 1015–1027.
3. Макаров С. Б., Балихин А. В. Электрохимическое восстановление ионов титана в хлоридных расплавах // Укр. хим. журн. 1984. 50, № 5. С. 498–500.

- Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures // *Electrochim. Acta*. 1998. 44. P. 421–431.
- Polyakova L. P., Stangrit P. T., Polyakov E. G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // *Electrochim. Acta*. 1986. V. 31. P. 159–161.
- Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 239, № 1–2. P. 203–208.
- Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. V. 359. P. 244–255.
- Ветрова Д. А., Казакова О. С., Кузнецов С. А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti (IV) / Ti (III) в расплаве NaCl — KCl — K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // *ЖПХ*. 2014. Т. 87, № 4. С. 446–450.
- 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.
- 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. V. 168, № 3. 036517.
- Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, № 11. P. 1351–1355.
- Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 4. P. 706–723.
- Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
- Кришталек Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982. 224 с.

References

- Lebedev V. A., Rogozhnikov D. A. *Metallurgiya titana* [Titanium Metallurgy]. Yekaterinburg, Ural'skij Federal'nyj Universitet, 2015, 194 p. (In Russ.).
- Shapoval V. I., Zaruckij I. V., Malyshev V. V., Uskova N. N. Sovremennye problemy elektrohimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnyh rasplavah [Current Problems of Titanium and Boron Electrochemistry, Synthesis of Titanium Diboride and its Intermetallides in Ionic Melts]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 1999, vol. 68, no. 11, pp. 1015–1027. (In Russ.).
- Makarov S. B., Balihin A. V. Elektrohimicheskoe vosstanovlenie ionov titana v khloridnyh rasplavah [Electrochemical reduction of titanium ions in chloride melts]. *Ukr. him. zhurn.* [Ukrainian Chemical Journal], 1984, vol. 50, no. 5, pp. 498–500. (In Russ.).
- Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 44, pp. 421–431.
- 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.
- Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, no. 1–2, pp. 203–208.
- 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.
- Vetrova D. A., Kazakova O. S., Kuznecov S. A. Izuchenie elektrohimicheskogo povedeniya redoks-pary Ti (IV) / Ti (III) v rasplave NaCl-KCl-K₂TiF₆ dlya optimizacii elektrorafinirovaniya titana i sinteza splavov na ego osnove [Study of electrochemical behavior of Ti (IV) / Ti (III) redox couple in NaCl — KCl — K₂TiF₆ melt for optimization of titanium electrorefining and synthesis of titanium-based alloys]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 87, no. 4, pp. 446–450. (In Russ.).
- Vetrova D. A., Kuznecov S. A. Vliyanie kationov shchelochnozemel'nyh metallov na kinetiku perenosa zaryada redoks-pary Ti (IV) / Ti (III) v hloridno-ftoridnom rasplave [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.).

10. 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.
11. 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.
12. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 4, pp. 706–723.
13. Damaskin B. B., Petrij O. A. *Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku* [Introduction to Electrochemical Kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola, 1975, 416 p. (In Russ.).
14. Krishtalik L. I. *Elektrodnye reakcii. Mekhanizm elementarnogo akta* [Electrode reactions. Mechanism of the elementary act]. Moscow, Nauka, 1982, 224 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. А. Ветрова — магистр;

С. А. Кузнецов — доктор химических наук.

Information about the authors

D. A. Vetrova — MSc;

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

Статья поступила в редакцию 11.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 11.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья

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

doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.009

РАСЧЁТ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ ЦИРКОН — ОКСИД ЦЕРИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Владимир Юрьевич Виноградов¹, Александр Михайлович Калинин²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Аннотация

Описан метод расчета состава композиции, включающей церийсодержащие твердые растворы на основе циркона (Zr, Ce) SiO₄ и цирконийсодержащие твердые растворы на основе оксида церия (Ce, Zr) O₂, по данным рентгеновской дифракции. Композиция получена прокаливанием при 1200–1600 °С механоактивированной смеси оксида циркония, гидратированного аморфного кремнезема и оксида церия при мольном отношении ZrO₂ : SiO₂ : CeO₂, равном 0,95 : 1,00 : 0,05. Содержание фаз в композиции и состав твердых растворов рассчитывались с использованием метода Ритвельда и правила Вегарда.

Ключевые слова:

циркон, оксид церия, твёрдые растворы, синтез, механоактивация

Original article

CALCULATION OF THE COMPOSITION OF ZIRCON — CERIUM OXIDE MIXTURE BASED ON X-RAY DIFFRACTION DATA

Vladimir Yu. Vinogradov¹, Alexander M. Kalinkin²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*vinogradov-vu@yandex.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Abstract

Based on X-ray diffraction data, a method is described for calculating the composition of a mixture containing cerium-containing solid solutions based on zircon (Zr, Ce) SiO₄ and zirconium-containing solid solutions based on cerium oxide (Ce, Zr) O₂. The mixture was prepared by calcining at 1200–1600 °C a mechanically activated mixture of zirconium oxide, hydrated amorphous silica and cerium oxide at a molar ratio of ZrO₂ : SiO₂ : CeO₂ equal to 0.95 : 1.00 : 0.05. The content of phases in the composition and the composition of solid solutions were calculated using the Rietveld method and Vegard's rule.

Keywords:

zircon, cerium oxide, solid solutions, synthesis, mechanical activation

Циркон — силикат циркония — благодаря своей структуре [1] и характеристикам [1–3] является перспективной матрицей для иммобилизации радиоактивных отходов. При исследовании аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu⁴⁺ (0,96 Å) и Ce⁴⁺ (0,97 Å) [4].

Точный количественный анализ состава исследуемой композиции даёт чёткое понимание о вхождении церия в структуру циркона. Такой анализ можно провести с помощью данных рентгеновской дифракции с применением метода Ритвельда. Хотя метод Ритвельда стал традиционным инструментом для количественного фазового анализа, есть несколько проблем, которые могут повлиять на результаты, внося случайную или систематическую погрешность. Случайная погрешность обычно вызвана недостаточной степенью измельчения образца, низким качеством данных и неадекватными методами отбора проб, тогда как систематическая погрешность в основном определяется микроабсорбцией, наличием аморфного компонента, преимущественной ориентацией и неадекватными структурными моделями [5].

Ранее твердофазным способом с применением механоактивации (МА) смеси оксида циркония и гидратированного аморфного кремнезема с добавкой оксида церия были синтезированы церийсодержащие твердые растворы на основе $ZrSiO_4$ [6]. Цель данной работы — улучшение количественного анализа состава многокомпонентной системы на основе циркона, содержащей церий, по данным рентгеновской дифракции посредством применения метода Ритвельда и учёта микроабсорбции.

Твердофазный синтез проводили с использованием следующих реактивов: ZrO_2 (бадделейт) «ч», $SiO_2 \cdot xH_2O$ «чда» (содержание H_2O — 15,98 мас. %) и CeO_2 (куб.). В исходной смеси ($SiO_2 \cdot xH_2O + ZrO_2 + CeO_2$), которую готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов, мольное отношение $Si : Zr : Ce$ составляло 1 : 0,95 : 0,05. Для проведения МА смесей применяли лабораторную центробежно-планетарную мельницу АГО–2С в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g. Механоактивированные смеси прокаливались при различных температурах в течение 3 ч. Более подробно методика эксперимента описана в [6]. Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku Miniflex–600 ($CuK\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью $2^\circ (2\theta)$ в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы механоактивированной смеси реагентов, прокаленной при различных температурах. Основу всех образцов составляет циркон с добавкой оксида церия (церианита), различие заключается лишь в соотношении фаз.

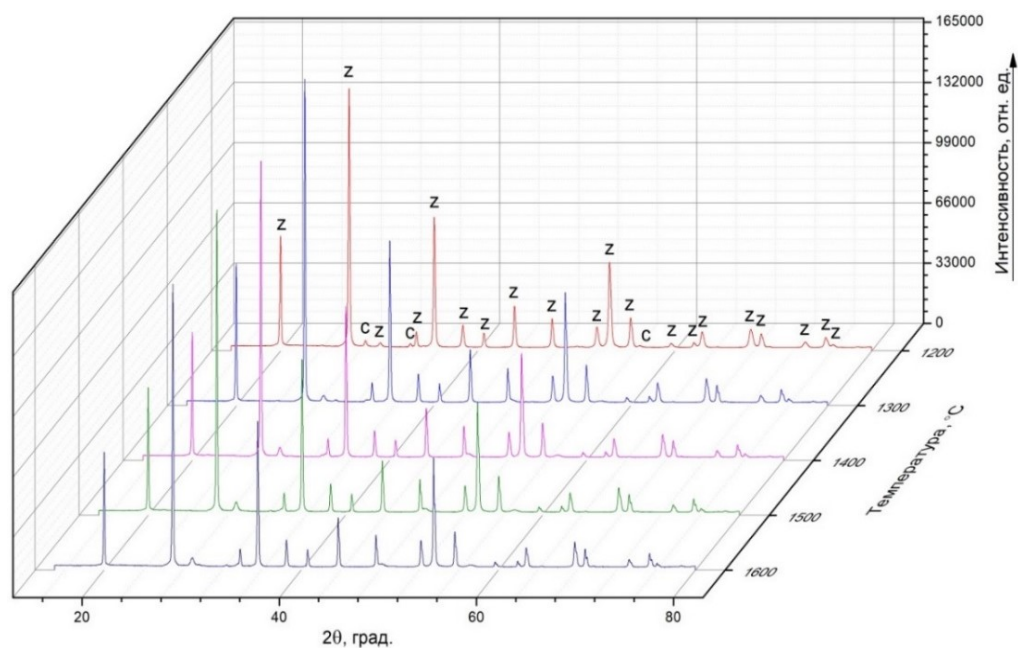


Рис. 1. Рентгенограммы смеси ($SiO_2 \cdot xH_2O + ZrO_2 + CeO_2$), механоактивированной в течение 10 мин, после термической обработки при + 1200 ... + 1600 °С. Твердые фазы: *z* — $ZrSiO_4$ (PDF N 00–006–0266); *c* — CeO_2 (куб.) (PDFN 00–067–0123)

Методика расчёта содержания фаз в композиции по параметрам кристаллической решетки

Первоначально из данных РФА из значения угла 2θ (2θ тета) основного пика циркона (200) и церианита (111) определяется межплоскостное расстояние по соотношению Брэгга — Вульфа [7]:

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

где d — межплоскостное расстояние; θ — угол дифракции; n — порядок дифракционного максимума; λ — длина волны ($\lambda = 0,154060$ нм). Далее по величине d можно рассчитать параметры a решеток твердых растворов на основе циркона и церианита. По известным параметрам решеток твердых растворов их состав вычисляется на основе правила Вегарда [8]:

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

$$a_{(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2} = (1 - y) \cdot a_{\text{CeO}_2} + y \cdot a_{\text{ZrO}_2}, \quad (3)$$

где $a_{(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4}$, a_{ZrSiO_4} и a_{CeSiO_4} , $a_{(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2}$, a_{ZrO_2} и a_{CeO_2} — параметры решетки a твердого раствора $(\text{Zr}, \text{Ce}) \text{SiO}_4$, ZrSiO_4 и CeSiO_4 , твердого раствора $(\text{Ce}, \text{Zr}) \text{O}_2$, ZrO_2 и CeO_2 соответственно. При этом были приняты следующие значения параметров a для крайних членов ряда: $a_{\text{ZrSiO}_4} = 0,66040$ нм (PDF № 00–006–0266), $a_{\text{CeSiO}_4} = 0,69564$ нм (PDF № 04–011–1984), $a_{\text{ZrO}_2} = 0,51280$ нм (PDF № 00–049–1642) и $a_{\text{CeO}_2} = 0,54230$ нм (PDF № 00–067–0123). Для вычисления составов твердых растворов по уравнениям (2) и (3) могут быть также взяты параметры решеток a твердых растворов, которые рассчитываются методом Ритвельда.

Для расчёта содержания церианита $(\text{Ce}, \text{Zr}) \text{O}_2$ в композиции с цирконом вводятся следующие параметры:

$$p = m(\text{ZrSiO}_4)/m(\text{CeSiO}_4); \quad (4)$$

$$q = m(\text{ZrO}_2)/m(\text{CeO}_2), \quad (5)$$

где $m(\text{ZrSiO}_4)$ и $m(\text{CeSiO}_4)$ — мольные содержания ZrSiO_4 и CeSiO_4 в составе твердого раствора $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ce}_x) \text{SiO}_4$ в расчете на 1 моль суммы оксидов ZrO_2 и CeO_2 в композиции; $m(\text{ZrO}_2)$ и $m(\text{CeO}_2)$ — мольные содержания ZrO_2 и CeO_2 в составе твердого раствора $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ в расчете на 1 моль суммы оксидов ZrO_2 и CeO_2 в композиции.

Следует отметить, что параметры p и q характеризуют составы твердых растворов $(\text{Zr}_{1-x}, \text{Ce}_x) \text{SiO}_4$ и $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ соответственно:

$$p = (1 - x)/x;$$

$$q = y/(1 - y).$$

Значения p и q определяются по данным рентгеновской дифракции с использованием правила Вегарда (уравнения (2) и (3)).

Поскольку сумма $m(\text{ZrSiO}_4)$, $m(\text{CeSiO}_4)$, $m(\text{ZrO}_2)$ и $m(\text{CeO}_2)$ равна 1, можно показать, что для указанного выше соотношения оксидов кремния, циркония и церия в композиции справедливы следующие соотношения:

$$m(\text{ZrSiO}_4) = p * m(\text{CeSiO}_4); \quad (6)$$

$$m(\text{CeO}_2) = 0,05 - m(\text{CeSiO}_4); \quad (7)$$

$$m(\text{ZrO}_2) = q * (0,05 - m(\text{CeSiO}_4)); \quad (8)$$

$$m(\text{CeSiO}_4) = (0,95 - 0,05 * q) / (p - q). \quad (9)$$

Для определения содержания фаз (каждого из двух твердых растворов) в композиции фактически надо решить систему четырех линейных уравнений (6)–(9) относительно четырех неизвестных — $m(\text{ZrSiO}_4)$, $m(\text{CeSiO}_4)$, $m(\text{ZrO}_2)$ и $m(\text{CeO}_2)$. В итоге, например, мольная доля церианита $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ в смеси с цирконом равна:

$$\frac{[m(\text{ZrO}_2) + m(\text{CeO}_2)]}{[m(\text{ZrO}_2) + m(\text{CeO}_2) + m(\text{ZrSiO}_4) + m(\text{CeSiO}_4)]}$$

С использованием соответствующих молярных масс легко вычислить массовое содержание церианита в композиции (таблица).

Расчёт содержания фаз в композиции по методу Ритвельда с учётом поправки на микроабсорбцию

Определение содержания церианита в смеси с цирконом по методу Ритвельда проводили по двум вариантам: обычный расчет и с поправкой на микроабсорбцию. Для учета поправки использовали следующие соотношения [5]:

$$w_z = \frac{w_z'/\tau_z}{w_z'/\tau_z + w_c'/\tau_c}; \quad (10)$$

$$w_c = \frac{w_c'/\tau_c}{w_z'/\tau_z + w_c'/\tau_c}, \quad (11)$$

где w_z и w_c — фактические массовые доли циркона и церианита в смеси соответственно ($w_z + w_c = 1$); w_z' и w_c' — массовые доли этих же компонентов, рассчитанные по Ритвельду без поправок; τ_z и τ_c — поправочные коэффициенты на микроабсорбцию для циркона и церианита соответственно.

Обозначим $\alpha = \tau_c / \tau_z$ (калибровочный коэффициент). Тогда уравнение (11) можно записать в виде:

$$w_c = \frac{w_c'}{\alpha w_z' + w_c'}. \quad (12)$$

Отсюда:

$$\alpha = w_c' \frac{1 - w_c}{w_z' \cdot w_c}. \quad (13)$$

Содержание (Ce, Zr) O₂ в композиции с цирконом, определенное различными методами

| Температура синтеза, °С | Наша методика | Расчет по Ритвельду с поправкой | Расчет по Ритвельду без поправки |
|-------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1200 | 0,90 | 1,12 | 0,98 |
| 1300 | 1,69 | 1,56 | 1,37 |
| 1400 | 2,60 | 2,64 | 2,32 |
| 1500 | 3,23 | 3,06 | 2,69 |
| 1600 | 3,34 | 3,12 | 2,74 |

Для определения α по уравнению (13) достаточно приготовить одну калибровочную смесь (ZrSiO₄ + CeO₂) с известным содержанием компонентов, снять рентгенограмму и рассчитать по Ритвельду величины w_z' и w_c' . С целью более точного определения калибровочного коэффициента нами было приготовлено путем точного взятия навесок на аналитических весах три двухкомпонентные смеси, содержащие 5, 10 и 15 мас. % CeO₂. Компонентами смесей являлись реактивный CeO₂ и ZrSiO₄, синтезированный твердофазным способом с применением механоактивации и прокаливания МА-смеси при 1400 °С [6]. Перед съемкой рентгенограмм смеси тщательно растирались в агатовой ступке. Взаимосвязь расчетных и фактических содержаний CeO₂ в калибровочных смесях представлена на рис. 2. Среднее значение калибровочного коэффициента для трех смесей составило $\bar{\alpha} = 0,875 \pm 0,034$.

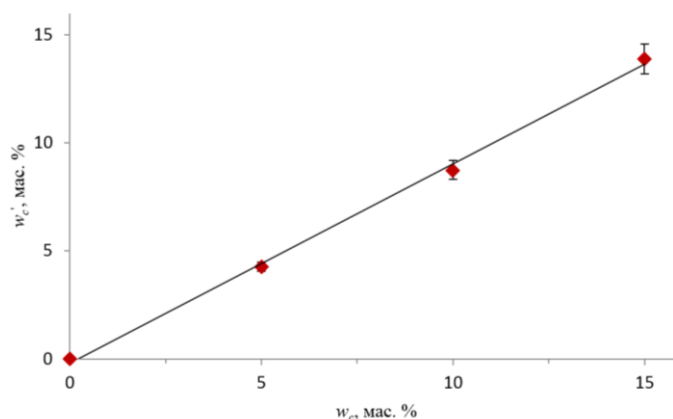


Рис. 2. Взаимосвязь содержания CeO₂ в калибровочных смесях по навескам (w_c) и рассчитанных данных этой же величины по Ритвельду (w_c')

В таблице и на рис. 3 приведены содержания $(\text{Ce}, \text{Zr}) \text{O}_2$ в смеси с $(\text{Zr}, \text{Ce}) \text{SiO}_4$ (в мас. %), определенные по нашей методике и рассчитанные по Ритвельду без учета и с учетом параметра α .

Из сравнения данных видно, что расчет по Ритвельду с поправкой на микроабсорбцию и по предложенной методике дают близкие результаты (рис. 3). Метод Ритвельда без поправки дает несколько заниженные результаты.

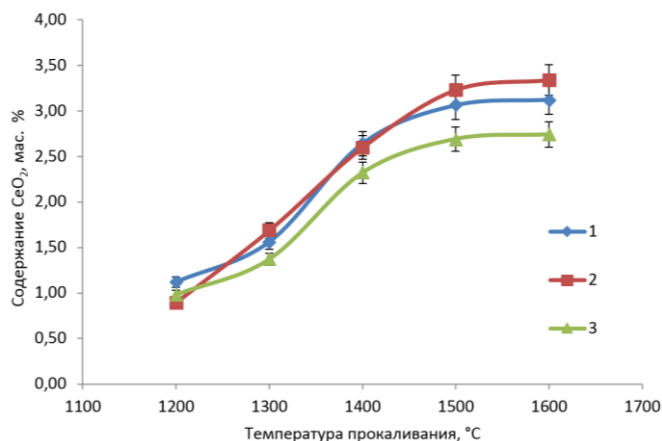


Рис. 3. Содержание $(\text{Ce}, \text{Zr}) \text{O}_2$ в смеси с $(\text{Zr}, \text{Ce}) \text{SiO}_4$ (в мас. %), рассчитанное:

1 — по методу Ритвельда с учётом поправочного коэффициента α ; 2 — по предложенной нами методике по параметрам кристаллических решеток; 3 — по методу Ритвельда без учёта поправочного коэффициента α

Из всех представленных материалов можно сделать следующие выводы.

1. Учет поправки на микроабсорбцию в методе Ритвельда важен для корректного количественного анализа изученной композиции.

2. Результаты, полученные как методом Ритвельда с использованием поправочного коэффициента, так и по параметрам кристаллических решеток исследуемых композиций, дают близкие результаты. Это позволяет их совместно использовать для более точного определения состава композиций на основе данных рентгеновской дифракции.

Список источников

1. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2003. V. 53, № 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. V. 13. P. 113–119.
3. Dense Zircon (ZrSiO_4) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. Aglietti, Y. Sakka // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 1793–1799.
4. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO_2 — ZrO_2 — SiO_2 System Synthesized by the Sol — gel Process / H. Tu, T. Duan, Y. Ding, X. Lu, Yo. Tang // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 8046–8050.
5. A multicomponent calibration approach to the microabsorption problem involving inorganic mixtures / L. Guo, M. Tjahjono, M. Scheyer, M. Garland // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 25–31.
6. Виноградов В. Ю., Калинин А. М., Кузнецов В. Я. Применение механоактивации для получения церийсодержащих твердых растворов на основе циркона // Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 66–71.
7. 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. V. 88, № 605. P. 428–438.
8. Denton A. R., Ashcroft N. W. Vegard's Law // Phys. Rev. 1991. V. 43, № 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 (ZrSiO₄) 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 CeO₂ — ZrO₂ — SiO₂ System Synthesized by the Sol-gel Process. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, pp. 8046–8050.
5. Guo L., Tjahjono M., Scheyer M., Garland M. A multicomponent calibration approach to the microabsorption problem involving inorganic mixtures. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 25–31.
6. Vinogradov V. Yu., Kalinkin A. M., Kuznecov V. Ya. Primenenie mekhanoaktivacii dlya polucheniya cerijsoderzhashchih tverdyh rastvorov na osnove cirkona [Application of mechanoactivation for obtaining zircon-based cerium-containing solid solutions] *Trudy KNC RAN. Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the KSC RAS. Chemistry and Material Science], issue 5, 2021, vol. 11, no. 2, pp. 66–71. (In Russ.).
7. 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.
8. Denton A. R., Ashcroft N. W. Vegard's Law. *Phys. Rev.*, 1991, vol. 43, no. 6, pp. 3161–3164.

Информация об авторах

В. Ю. Виноградов — инженер-исследователь;
А. М. Калинин — главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. Yu. Vinogradov — Research Engineer;
A. M. Kalinkin — Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 18.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 18.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 669-1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.010

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРЕБРА

Артём Дмитриевич Горбенко¹, Михаил Александрович Каплан², Сергей Викторович Конушкин³, Елена Олеговна Насакина⁴, Константин Владимирович Сергиенко⁵, Александр Сергеевич Баикин⁶, Александр Юрьевич Иванников⁷, Михаил Анатольевич Севостьянов⁸

^{1–8}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹artemgorbenk@yandex.ru

²mishakaplan@yandex.ru

³venev.55@mail.ru

⁴nacakina@mail.ru

⁵shulf@yandex.ru

⁶baikinas@mail.ru

⁷aivannikov@imet.ac.ru

⁸cmakp@mail.ru

Аннотация

Рассматривается способ приобретения медицинской нержавеющей сталью антибактериальных свойств с помощью микролегирования серебром. Испытания стали с массовыми долями серебра 0,2 и 0,5 % на бактерицидные свойства показали, что этого содержания достаточно для подавления роста и развития бактерий штамма *Pseudomonas marginalis*.

Ключевые слова:

антибактериальные свойства, серебро, медицинская сталь, *Pseudomonas marginalis*

Original article

ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF STAINLESS STEEL WITH THE ADDITION OF SILVER

Artem D. Gorbenko¹, Mikhail A. Kaplan², Sergey V. Konushkin³, Elena O. Nasakina⁴, Konstantin V. Sergienko⁵, Alexander S. Baikin⁶, Alexander Yu. Ivannikov⁷, Mikhail A. Sevostyanov⁸

^{1–8}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹artemgorbenk@yandex.ru

²mishakaplan@yandex.ru

³venev.55@mail.ru

⁴nacakina@mail.ru

⁵shulf@yandex.ru

⁶baikinas@mail.ru

⁷aivannikov@imet.ac.ru

⁸cmakp@mail.ru

Abstract

The article examines the method of acquiring antibacterial properties for medical stainless steel by micro-alloying it with silver. Tests of steel with mass fractions of silver 0.2 and 0.5 % for bactericidal properties showed that this content is sufficient to suppress the growth and development of *Pseudomonas marginalis* bacteria.

Keywords:

antibacterial properties, silver, medical steel, *Pseudomonas marginalis*

При проектировании имплантатов для человеческого тела в качестве материала для их изготовления в подавляющем большинстве случаев выбирают металлические сплавы из-за длительной практики их применения, воздействие которого многократно исследовалось, и из-за относительно низкой стоимости и доступности сырья. При этом металлы способны удовлетворить широкий спектр требований по свойствам материала медицинского изделия. Они могут разительно отличаться не только по механическим характеристикам, но и по характеру взаимодействия с телом пациента — параметру, находящемуся в зависимости от назначения и срока службы протеза. При этом обязательным для любого применяемого материала является стабильное поведение при контакте с агрессивной средой человеческого тела и нанесение прямого вреда здоровью пациента.

При создании имплантатов с коротким сроком службы, например фиксирующих кости конструкций, чаще всего используются коррозионностойкие медицинские стали [1, 2], которые отличаются устойчивостью к воздействию жидкостей человеческого тела, не воспринимаются им агрессивно и относительно доступны по сравнению с другими сплавами [3]. При этом, несмотря на подходящие свойства материала, при проведении операций есть риск бактериального заражения пациента [4], которое может повлечь за собой необходимость повторного вмешательства из-за течения болезни или чрезмерных коррозионных процессов, вызванных изменением состояния окружающей среды в ходе иммунного ответа.

Этот риск можно нивелировать различными способами: нанесением лекарств на поверхность изделия перед вживлением или применением покрытий, повышающих нужные свойства. При этом следует принимать во внимание проблему существования бактерий, способных противостоять воздействию современных лекарств [5], что наиболее характерно именно для медицинских учреждений. Борьба с подобными инфекциями становится тяжелым испытанием для и без того подорванного здоровья пациента. Поэтому модифицирование имплантатов с целью наделения их антибактериальными свойствами стало актуальным в настоящее время.

Серебро способно подавлять размножение бактерий в довольно широком диапазоне, что сохраняется и при использовании его в качестве компонента сплава [6]. Исходя из этого, объектом исследования были выбраны антибактериальные свойства медицинской нержавеющей аустенитной стали с добавлением серебра.

В ходе работы в вакуумных плавильных печах получены слитки коррозионностойких сталей с содержанием хрома 17 %, никеля 10 %, а также с другими легирующими элементами. Подробный химический состав полученных образцов приведен в таблице.

Химический состав коррозионностойких сталей

| № сплава | C | Cr | Ni | Ag | Si | Mn | Mo | P | S | N |
|----------|-------|-------|-------|-----|------|------|------|-------|-------|-------|
| 1 | 0,023 | 16,75 | 10,09 | 0 | 0,43 | 1,82 | 2,05 | 0,041 | 0,009 | 0,073 |
| 2 | 0,023 | 16,75 | 10,09 | 0,2 | 0,43 | 1,82 | 2,05 | 0,041 | 0,009 | 0,073 |
| 3 | 0,023 | 16,75 | 10,09 | 0,5 | 0,43 | 1,82 | 2,05 | 0,041 | 0,009 | 0,073 |

Для определения антибактериальной активности составов стали использовали трехсуточную бактерию рода *Pseudomonas*. Выросшие в пробирке колонии бактерии с помощью прокаленной на огне петли перенесли в пробирку со стерильной дистиллированной водой для создания бактериальной суспензии. После этого предварительно прокаленной на огне горелки пипеткой набрали 1 мл материала и перенесли его в чашку Петри на поверхность селективной среды, далее растерев по всей поверхности чашки. Затем на поверхность посева поместили образцы сплавов. В опыте использовали штамм бактерии *Pseudomonas marginalis*, посев осуществлялся на селективной среде Кинга В. Засеянные чашки (рис. 1) с изучаемыми материалами поместили в термостат при 28 °С на 24–72 ч. Чашки с питательным агаром со штаммом бактерии без испытываемого материала являлись контрольными.

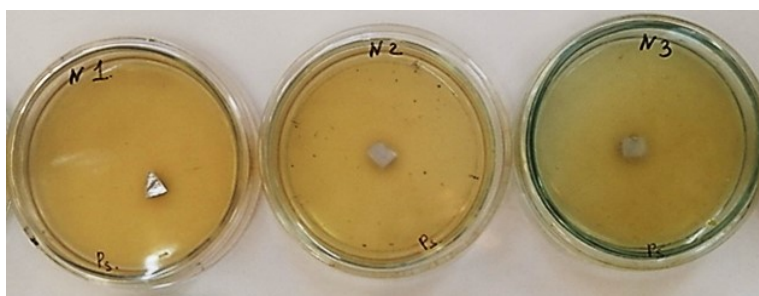


Рис. 1. Засеянные чашки Петри с изучаемыми сплавами

Оценивали антибактериальную активность сталей на посев по феномену задержки роста бактерий вокруг пластин. Диаметр зон задержки роста бактерий вокруг пластин определяли с помощью линейки.

По итогам эксперимента на чашках Петри в вариантах № 2 и 3 (рис. 2) можно увидеть антибактериальный эффект вокруг пластин по сравнению с контрольными чашками. На изображениях видно стерильную зону вокруг изучаемых пластинок, то есть подавление роста и развития штамма бактерий *Pseudomonas marginalis*.

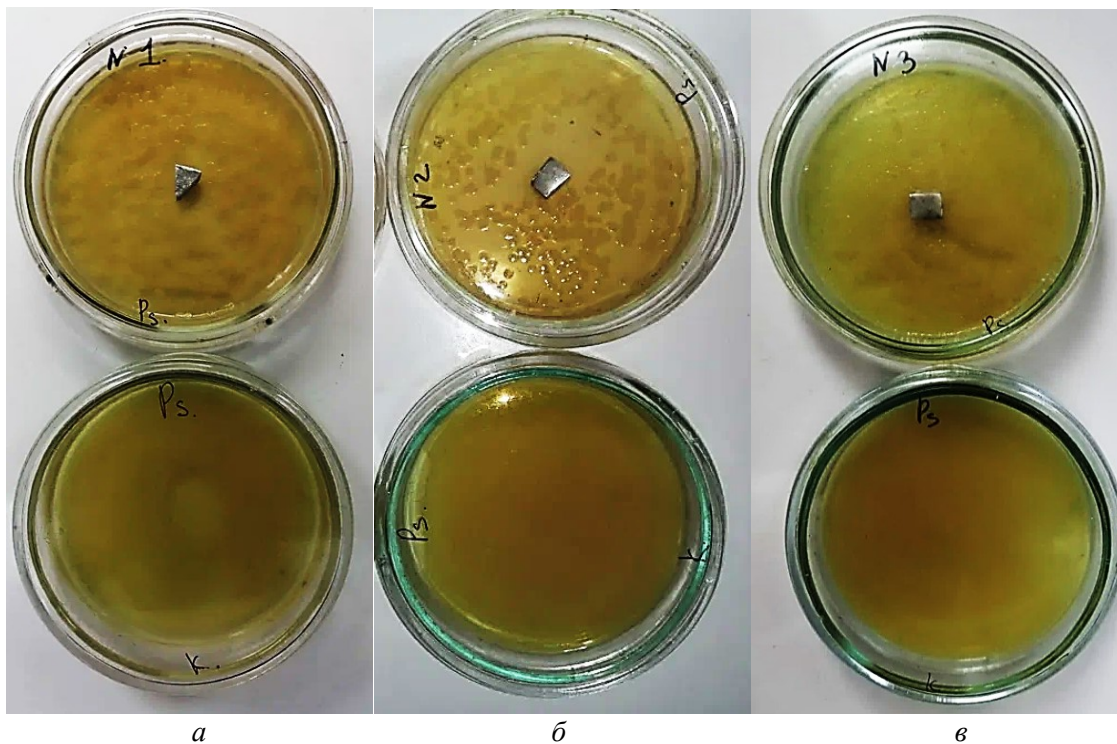


Рис. 2. Чашки Петри, контрольные и с образцами после инкубации:
a — сплав № 1; *б* — сплав № 2; *в* — сплав № 3

В ходе исследований получены результаты испытаний антибактериальных свойств аустенитной нержавеющей стали с различным содержанием серебра. Было обнаружено, что содержание серебра в 0,2 и 0,5 % по массе достаточно, чтобы материал подавлял рост и развитие вредоносных бактерий.

Список источников

1. Колмаков А. Г., Иванников А. Ю., Каплан М. А., Кирсанкин А. А., Севостьянов М. А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 65, № 9. С. 619–650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650
2. ГОСТ 30208–94. Инструменты хирургические. Металлические материалы. Ч. 1. Нержавеющая сталь. М.: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.
3. Биодegradация и коррозия биоматериалов // medbe.ru: сайт. URL: <https://medbe.ru/> (дата обращения: 15.01.2022).
4. Rogers B. A., Little N. J. Surgical site infection with methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* after primary total hip replacement. *J. Bone & Joint Surgery — British* 90. 2008. 1537–1538.
5. Rai M. K., Deshmukh S. D., Ingle A. P., Gade A. K. Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria, 11 February 2012.
6. Mirzaee M., Vaezi M., Palizdar Y. Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid // *Mater. Sci. Eng. C* 69. 2016. 675–684.

References

1. Kolmakov A. G., Ivannikov A. Yu., Kaplan M. A., Kirsankin A. A., Sevost'yanov M. A. Korroziionnostojkie stali v additivnom proizvodstve [Corrosion-resistant steels in additive manufacturing]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij Chernaya metallurgiya* [Proceedings of Higher Educational Institutions. Ferrous Metallurgy], 2021, vol. 65, no. 9, pp. 619–650. (In Russ.).
2. GOST 30208–94. Instrumenty khirurgicheskie. Metallicheskie materialy. Chast' 1. Nerzhaveyushhaya stal' [GOST 30208–94. Surgical instruments. Metallic materials. Part 1 Stainless steel]. Moscow, Izd-vo standartov, 2002, 7 p.
3. Biodegradaciya i korroziya biomaterialov [Biodegradation and corrosion of biomaterials]. (In Russ.). Available at: <https://medbe.ru/>.
4. Rogers B. A., Little N. J. Surgical site infection with methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* after primary total hip replacement. *J. Bone & Joint Surgery — British*, 2008, vol. 90, pp. 1537–1538.
5. Rai M. K., Deshmukh S. D., Ingle A. P., Gade A. K. Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *J. Applied Microbiology*, 2012, vol. 112 (5), pp. 841–52.
6. Mirzaee M., Vaezi M., Palizdar Y. Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid. *Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. C 69, pp. 675–684.

Информация об авторах

А. Д. Горбенко — инженер-исследователь;
М. А. Каплан — младший научный сотрудник;
С. В. Конушкин — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
Е. О. Насакина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
К. В. Сергиенко — младший научный сотрудник;
А. С. Баикин — кандидат технических наук, научный сотрудник;
А. Ю. Иванников — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Севостьянов — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. D. Gorbenko — Research Engineer;
M. A. Kaplan — Junior Researcher;
S. V. Konushkin — PhD (Engineering), Junior Researcher;
E. O. Nasakina — PhD (Engineering), Senior Researcher;
K. V. Sergienko — Junior Researcher;
A. S. Baikin — PhD (Engineering), Researcher;
A. Yu. Ivannikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;
M. A. Sevostyanov — PhD (Engineering), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 546.05; 54.057
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.011

ОЦЕНКА ПРИРОДНОГО АРМБРУСТЕРИТА В КАЧЕСТВЕ ПРОТОТИПА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВОГО СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ

**Дарья Владимировна Грязнова¹, Галина Олеговна Калашникова²,
Тарас Леонидович Паникоровский^{3, 4}, Маргарита Юрьевна Глазунова⁵,
Виктор Нестерович Яковенчук^{6, 7}, Аяя Валерьевна Базай^{8, 9}**

^{1, 2, 3, 6, 8}Центр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

⁴Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

^{5, 7, 9}Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹d.gryaznova@ksc.ru

²g.kalashnikova@ksc.ru

³t.panikorovskii@ksc.ru

⁵m.glazunova@ksc.ru

⁶yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

⁸a.bazai@ksc.ru

Аннотация

Представлены данные о сорбционных свойствах гетерофиллосиликата марганца — армбрустерита — по отношению к одновалентным катионам Cs⁺ и Rb⁺; приведены модели кристаллических структур для Cs-модифицированного минерала и его декатионизированной формы. Показаны результаты экспериментов по подбору необходимых условий для синтеза синтетического аналога армбрустерита.

Ключевые слова:

армбрустерит, гетерофиллосиликат, гидротермальный синтез, селективный сорбент, одновалентные катионы

Благодарности:

авторский коллектив выражает глубокую признательность руководителю Центра наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», члену-корреспонденту Российской академии наук, доктору технических наук А. И. Николаеву за ценные консультации и поддержку при выполнении работы. Работа выполнена при финансовой поддержке научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ FMEZ-2022-0019 Центра наноматериаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» («Синтез и изучение свойств материалов») и Российского научного фонда 21-77-10103 («Исследование кристаллической структуры модифицированного армбрустерита»).

Original article

EVALUATION OF NATURAL ARMBRUSTERITE AS A PROTOTYPE FOR A NEW SELECTIVE SORBENT OF MONOVALENT CATIONS

**Darya V. Gryaznova¹, Galina O. Kalashnikova², Taras L. Panikorovskii^{3, 4}, Margarita Yu. Glazunova⁵,
Victor N. Yakovenchuk^{6, 7}, Ayya V. Bazai⁸**

^{1, 2, 3, 6, 8}Nanomaterial Research Center of the Federal Research Centre “Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of the Federal Research
Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

^{5, 7, 9}Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹d.gryaznova@ksc.ru

²g.kalashnikova@ksc.ru

³t.panikorovskii@ksc.ru

⁵m.glazunova@ksc.ru

⁶yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

⁸a.bazai@ksc.ru

Abstract

In this contribution the sorption properties of the framework-layered silicate mineral armbrusterite to monovalent Cs⁺ and Rb⁺ cations were reported. The models of crystal structures for the Cs-modified mineral and its decationized form are also reported. The results of experiments on the selection of necessary conditions for the synthetic analogue armbrusterite synthesis are discussed.

Keywords:

armbrusterite, heterophyllosilicate, hydrothermal synthesis, selective sorbent, monovalent cations

Acknowledgments:

authors express their deep gratitude to A. I. Nikolayev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, for valuable advice and support during the work. This work was supported with the research and development projects FMEZ–2022–0019 (Synthesis and Study of Material Properties) and Russian Foundation for Scientific Research 21–77–10103 (Study of the Crystal Structure of Modified Armbrusterite).

Темпы промышленного роста в современном мире стремительно увеличивают пагубное влияние отходов различных отраслей производства на окружающую среду. В связи с этим необходим поиск новых решений по устранению экологических проблем. Для снижения концентраций загрязняющих веществ в побочных продуктах деятельности предприятий до уровня предельно допустимых концентраций широко применяют сорбционный метод очистки. Сорбционные технологии, используемые для извлечения токсичных и тяжелых металлов из газовых и жидких сред, являются достаточно эффективными при решении данных задач, особенно в области малых концентраций. Для этой цели перспективен путь разработки селективных природоподобных сорбентов. При поиске и создании новых основ для расширения списка сорбентов могут быть интересны соединения со слоистой кристаллической структурой типа гетерофиллосиликатов [1, 2].

В данной работе была изучена сорбционная способность природного минерала армбрустерита, $(K_5Na_6Mn^{3+}Mn^{2+}_{14}[Si_9O_{22}]_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O)$ по отношению к одновалентным катионам металлов Cs⁺ и Rb⁺. Эксперименты проводились на природном материале из личной коллекции ведущего научного сотрудника Геологического института Кольского научного центра Российской академии наук В. Н. Яковенчука [2]. Также была получена протонированная форма минерала и проведена серия опытов по гидротермальному синтезу аналога армбрустерита в более длительном временном диапазоне.

Основу кристаллической структуры минерала составляют сложные гетерополиэдрические пакеты. Каждый такой пакет состоит из двух одинаковых тетраэдрических слоёв $[Si_9O_{22}]^{8-}$, разделенных слоем октаэдров MnO_6 и NaO_6 (рис. 1) [2, 3]. Кристаллическая структура армбрустерита содержит двумерную сеть каналов, занятых внекаркасными катионами K⁺ и молекулами H₂O, что представляет интерес для изучения сорбционных свойств минерала (рис. 1) [4].

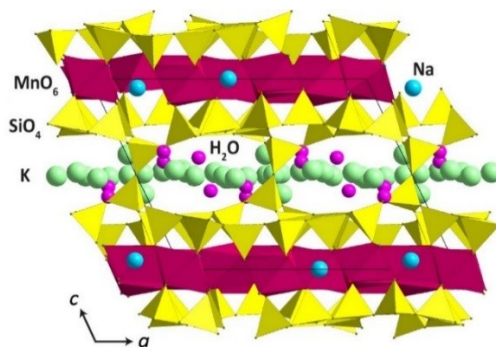


Рис. 1. Кристаллическая структура армбрустерита

Чтобы оценить перспективность использования материала по отношению к промышленным растворам с низким уровнем pH среды (сточные воды металлургических предприятий, коксохимических заводов, горно-рудных организаций [5]), ранее нами были проведены эксперименты по определению устойчивости минерала к агрессивным кислым средам [6], для этого были использованы растворы кислот HCl и HNO₃ с концентрацией 5 моль / л. Ранее нами было установлено, что образец значительно разрушается в таких растворах, поэтому было принято решение изменить

условия эксперимента и снизить концентрацию кислот в пять раз. Обработка природного материала в более мягких условиях была необходима для того, чтобы все-таки удалить из кристаллической структуры внекаркасные катионы и получить только основной каркас, который в последующем можно было бы модифицировать новыми, заранее выбранными элементами для структуры. Опыты проводили при комнатной температуре, периодическом перемешивании в течение трех суток. По истечению данного времени все кристаллы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

В результате эксперимента исходный материал немного изменил свою морфологию и внешне стал более рыхлым. По результатам рентгенофазового анализа образец полностью сохранил свою исходную кристалличность как в случае с HNO_3 , так и в случае с HCl . Изображения поверхности кристаллов армбрустерита после обработки кислотами представлены на рис. 2.

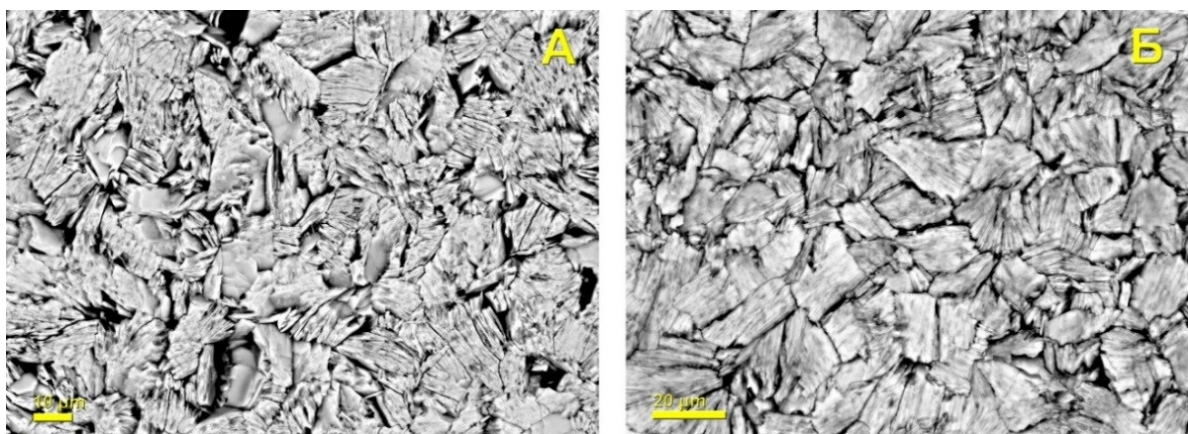


Рис. 2. Кристаллы природного армбрустерита после обработки растворами кислот (1 моль / л): а — HCl ; б — HNO_3 . Изображения во вторичных электронах

Таблица 1

Химический состав неполированных природных образцов, wt. %

| | Армбрустерит (исходный) | Армбрустерит + HCl (1 моль / л) |
|-------------------------|-------------------------|--|
| Na_2O | 1,35 | 0,32 |
| MgO | 0,12 | 0,04 |
| Al_2O_3 | 0,15 | 0,00 |
| SiO_2 | 42,85 | 75,91 |
| K_2O | 9,94 | 0,48 |
| CaO | 0,24 | 0,04 |
| TiO_2 | 0,20 | 0,10 |
| MnO | 27,89 | 13,36 |
| FeO | 0,86 | 0,33 |
| Сумма | 83,60 | 90,73 |

На основании полученных данных рентгенофазового анализа, химического состава при помощи системы микроанализа AZtechLive Advanced Ultim Max 100 на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 (Геологический институт Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук») и монокристалльных исследований при помощи дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy с Mo-трубкой и CCD-детектором (Центр коллективного пользования Кольского научного центра Российской академии наук (ЦКП КНЦ РАН)) было установлено, что в кислых средах минерал действительно способен терять свои внекаркасные катионы (табл. 1) и сохранять при этом свою исходную кристаллическую структуру (рис. 3).

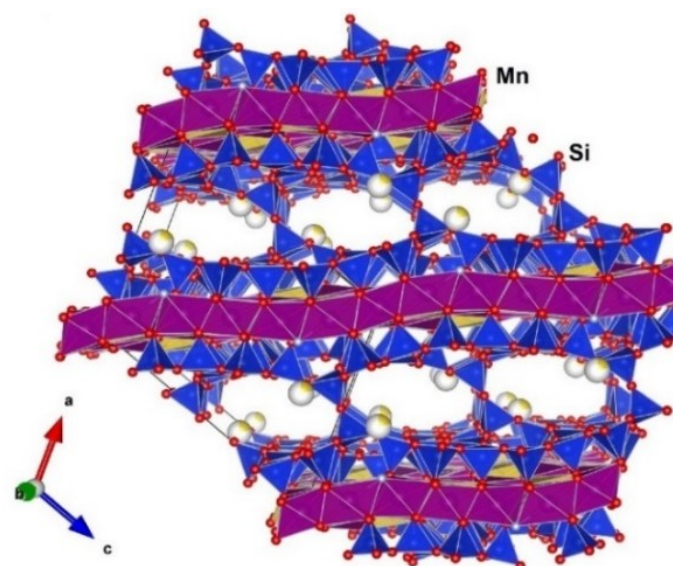


Рис. 3. Кристаллическая структура протонированного армбрустерита

Для проверки сорбционных свойств природного образца и его селективности по отношению к одновалентным катионам были проведены опыты с растворами солей различного состава, концентраций и валентностей катионов. Образцы минерала были обработаны следующими растворами: RbCl, SrCl₂, CuSO₄, CdCl₂ с концентрацией 0,1 моль / л и CsCl с концентрацией 0,01 моль / л. Эксперименты с природными образцами армбрустерита проводились в течение трех суток при комнатной температуре и периодическом перемешивании. По окончании эксперимента все образцы тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. После обработки образцы кристаллов армбрустерита не претерпели видимых изменений и сохранили свою морфологию. Результаты анализа характера распределения сорбируемых элементов в минерале подтвердили, что практически весь калий в составе армбрустерита замещается на цезий и рубидий. В образцах минерала, обработанных растворами солей двухвалентных катионов, идет незначительное замещение K⁺ на катионы Cu²⁺ и Sr²⁺ (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав неполированных образцов, wt. %

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 4,52 | 2,163 | 2,36 | 2,43 | 1,65 | 3,72 |
| SiO ₂ | 43,39 | 60,16 | 43,32 | 40,93 | 35,89 | 52,63 |
| K ₂ O | 14,20 | 0,34 | 0,00 | 5,93 | 7,90 | 7,17 |
| MnO | 22,76 | 23,65 | 24,13 | 25,01 | 24,13 | 25,61 |
| FeO | 0,80 | 0,70 | 0,77 | 0,57 | 0,77 | 0,85 |
| Cs ₂ O | – | 11,91 | – | – | – | – |
| Rb ₂ O | – | – | 9,74 | – | – | – |
| CuO | – | – | – | 1,0 | – | – |
| CdO | – | – | – | – | 1,35 | – |
| SrO | – | – | – | – | – | 1,96 |
| Total | 87,41 | 99,69 | 79,68 | 75,87 | 71,86 | 92,8 |

Примечание. 1 — исходный армбрустерит (Arm); 2 — Arm + CsCl (0,01 M); 3 — Arm + RbCl (0,1 M); 4 — Arm + CuSO₄ (0,1 M); 5 — Arm + CdSO₄ (0,1M); 6 — Arm + SrCl₂ (0,1 M).

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, одновалентные катионы способны практически полностью замещать собой калий, что говорит о том, что материал при дальнейшем его изучении будет интересен в плане селективной сорбции одновалентных катионов. При воздействии на материал солей двухвалентных катионов при комнатной температуре ~ 45 % калия выходит из структуры, лишь частично замещаясь на катионы Cu^{2+} , Cd^{2+} и Sr^{2+} (до 2 мас. %). Поэтому сорбция двухвалентных катионов данным минералом требует дальнейшего и более детального рассмотрения наряду с изменением температурного режима обработки кристаллов и времени контакта фаз.

Кристаллическая структура Cs-замещённой формы приведена на (рис. 4). Атомы цезия занимают три независимые позиции с заселённостью 0,65, 0,35 и 0,1 соответственно.

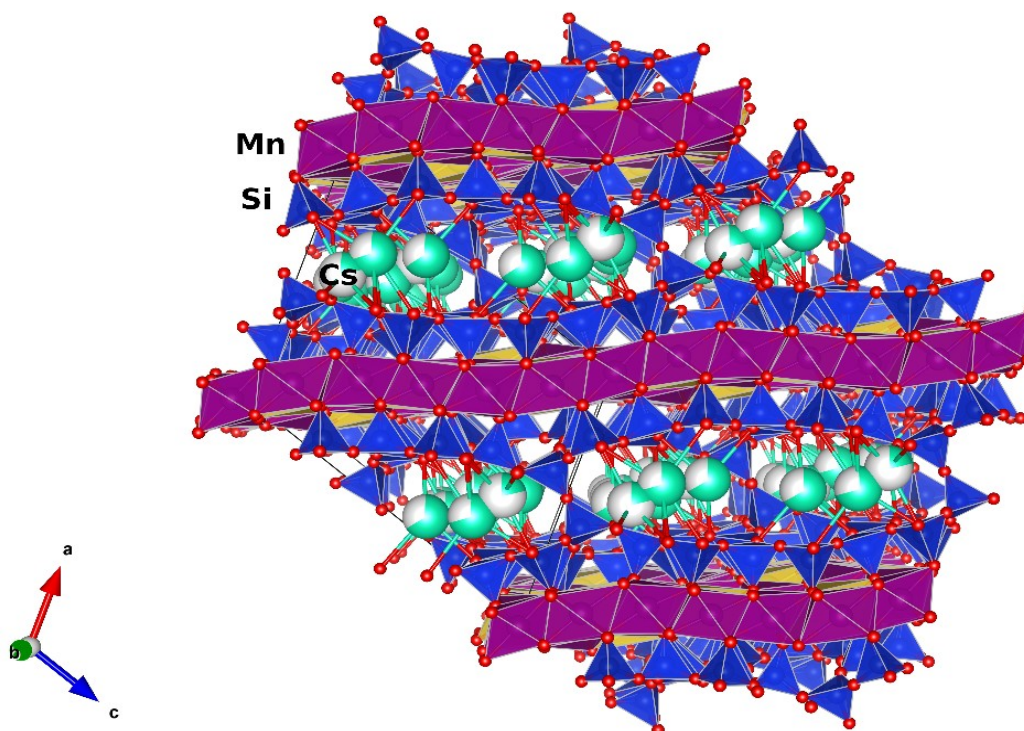


Рис. 4. Кристаллическая структура армбрустерита, модифицированного катионами Cs^+

В данной работе также проведены эксперименты по получению синтетического аналога минерала гидротермальным способом. Серия параллельных синтезов была проведена при температуре 200 °С без перемешивания реакционной смеси в автоклавах ТОРТ (Китай) с фторопластовыми вкладышами объемом 50 и 100 мл. Временной интервал синтезов составлял десять суток и по сравнению с предыдущими экспериментами, в которых продуктом являлся бернессит [6], был увеличен в пять раз. В качестве источников необходимых элементов для кристаллизации продукта были использованы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KOH и KCl класса чистоты «хч». Мольное отношение компонентов синтеза не изменялось и соответствовало $\text{Na}_2\text{O} : \text{MnO} : \text{K}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 4,57 : 1 : 2,36 : 158,57$, как и в случае получения бернессита. Продукт каждого синтеза представлял собой тонкокристаллический порошок в разных цветовых вариациях — от кремового до светло-розового. Синтезированный продукт главным образом состоит из отдельных хорошо раскристаллизованных призматических иголок (рис. 5). Рентгенофазовый анализ на порошковом дифрактометре MiniFlex 600 (Япония, ЦКП КНЦ РАН) подтвердил, что все синтетические продукты представляют собой синтетический аналог природного марганцевого минерала серандита $\text{Na}(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ [3].

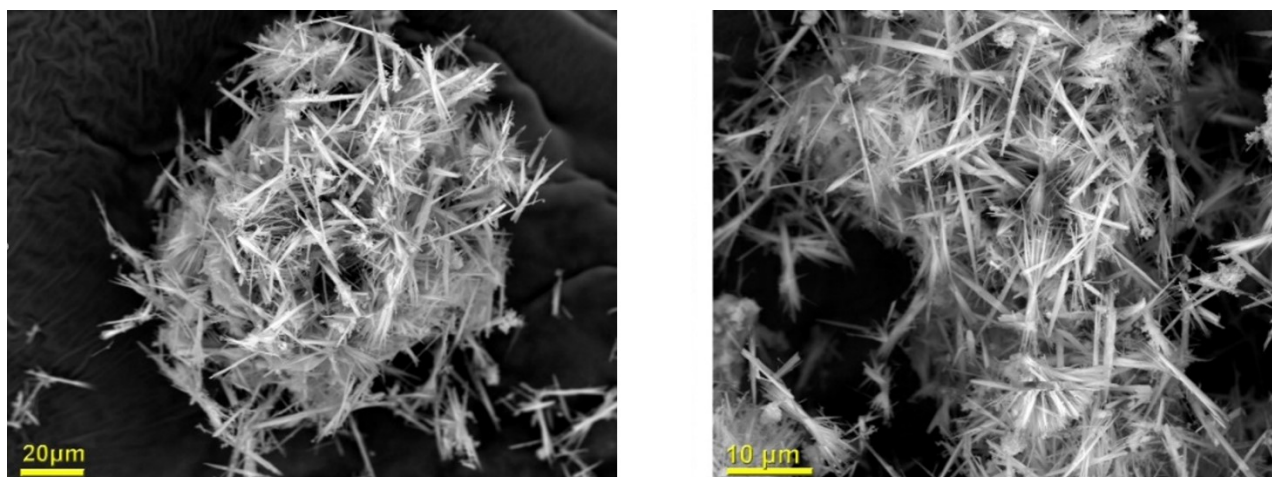


Рис. 5. Изображения во вторичных электронах розового кристаллического порошка (синтетического аналога серандита), полученного в процессе синтеза

Ранее сотрудникам Центра наноматериаловедения уже удавалось получать данное синтетическое соединение (2018 г., А. А. Антонов), но при более высокой температуре (250 °С) [6]. Поскольку в настоящих экспериментах температура была снижена на 50 °С, можно предположить, что ранее прогнозируемая температура образования самого армбрустерита также может быть значительно ниже расчетной 350 °С.

На основании того, что по сравнению с предыдущей работой авторов изменяемым параметром для синтеза было только время выдержки автоклавов, которое поспособствовало образованию соединения с более сложным составом и кристаллической структурой (бернессит $((\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{0,6}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}) \rightarrow$ серандит $(\text{Na}(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH}))$), для более полного понимания процесса синтеза при данных условиях запланировано продолжить эксперименты с увеличением временного диапазона эксперимента до сорока суток с шагом в десять дней.

Заключение

В работе подтверждено, что внекаркасные катионы калия могут быть полностью удалены из структуры природного армбрустерита в результате обработки кристаллов минерала разбавленными растворами кислот либо заменены в результате ионного обмена на одновалентные катионы Cs^+ и Rb^+ . Результатом сравнения сорбционных свойств минерала по отношению к одновалентным и двухвалентным катионам в одинаковых условиях является подтверждение предположения о наличии у минерала селективных свойств по отношению к одновалентным катионам щелочных и щелочноземельных металлов.

Выбранные условия гидротермального синтеза аналога минерала свидетельствуют о возможности получения хорошо раскристаллизованных Mn–Si-соединений, но требуют дальнейшей корректировки времени выдержки реакционной смеси и, возможно, повышения температурного режима синтеза.

Список источников

1. Кириллов И. С., Тихонов В. А. Перспективы извлечения соединений рубидия и цезия из карналлита // Сборник материалов Международной научно-практической конференции “Fundamental science and technology”. 2019. С. 43–47.
2. 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. P. 416–423.
3. Отчет ЦНМ по НИОКР № АААА-А18-118062690038–6. 2018. С. 14.
4. Воронина А. В., Куляева И. О., Гупта Д. К. Определение параметров селективной сорбции Cs природными и модифицированными ферроцианидами глауконитом и клиноптилолитом // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 35–40.

5. Рогожников Д. А., Шопперт А. А., Логинова И. В. Экологические проблемы металлургического производства: учеб. пособие. В 2 ч. Екатеринбург: Изд. УМЦ УПИ, 2017. Ч. 1. С. 224.
6. Грязнова Д. В., Калашникова Г. О. Армбрустерит как перспективный материал для современного материаловедения // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 77–82.

References

1. Kirillov I. S., Tikhonov V. A. Perspektivy izvlecheniya soedinenij rubidiya i ceziya iz karnallita [Prospects for extraction of rubidium and cesium compounds from carnallite]. *Sbornik materialov Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Fundamental science and technology"* [Reports of the International Scientific and Practical Conference "Fundamental science and technology"], 2019, pp. 43–47. (In Russ.).
2. 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.
3. Scientific Report of Nanomaterial Research Center of the KSC RAS, no. AAAA-A18-118062690038-6, 2018, p. 14. (In Russ.).
4. Voronina A. V., Kulyaeva I. O., Gupta D. K. Opredelenie parametrov selektivnoj sorbcii Cs prirodnymi i modifitsirovannymi ferrocianidami glaukonitom i klinoptilolitom [Determination of parameters of selective Cs sorption by natural and modified ferrocyanides by glauconite and clinoptilolite]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2018, vol. 60, no. 1, pp. 35–40. (In Russ.).
5. Rogozhnikov D. A., Schoppert A. A., Loginova I. V. *Ekologicheskie problemy metallurgicheskogo proizvodstva. V 2 ch.* [Ecological problems of metallurgical production]. Yekaterinburg, Izd. UMC UPI, 2017, chapter 1, p. 224. (In Russ.).
6. Gryaznova D. V., Kalashnikova G. O. Armbrusterit kak perspektivnyj material dlya sovremennogo materialovedeniya [Armbrusterite as a promising material for modern materials science]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie* [Reports of the Kola Science Center of RAS. Chemistry and Material Science], 2021, vol. 5, no. 2, pp. 77–82. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Грязнова — аспирант;

Г. О. Калашникова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Т. Л. Паниковровский — кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией;

М. Ю. Глазунова — инженер;

В. Н. Яковенчук — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник;

А. В. Базай — кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

D. V. Gryaznova — Postgraduate Student;

G. O. Kalashnikova — PhD (Engineering), Senior Researcher;

T. L. Panikorovskii — PhD (Geology), Head of Laboratory;

M. Yu. Glazunova — Engineer;

V. N. Yakovenchuk — PhD (Geology), Leading Researcher;

A. V. Bazai — PhD (Geology), Researcher.

Статья поступила в редакцию 28.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 28.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 544.77
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.012

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Екатерина Константиновна Дронова¹, Наталья Михайловна Мурашова²

^{1,2}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

¹*kate-dronova@yandex.ru*

²*namur_home@mail.ru*

Аннотация

Рассматривается применение экстрагентсодержащих микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия — бутанол — экстрагент (ди-(2-этилгексил) фосфорная или капроновая кислота) — керосин — вода для выщелачивания цветных металлов из образца окисленного кобальт-медного концентрата.

Ключевые слова:

микроэмульсия, додецилсульфат натрия, цветные металлы, экстрагент, выщелачивание

Original article

LEACHING OF NON-FERROUS METALS FROM ORE RAW MATERIALS USING SODIUM DODECYL SULFATE MICROEMULSIONS

Ekaterina K. Dronova¹, Natalya M. Murashova²

^{1,2}*D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

¹*kate-dronova@yandex.ru*

²*namur_home@mail.ru*

Abstract

The article discusses the use of extractant-containing microemulsions in the systemsodium dodecyl sulfate — butanol — extractant (di-(2-ethylhexyl)phosphoric or capronic acid) — kerosene — water for leaching of non-ferrous metals from a sample of oxide cobalt-copper concentrate.

Keywords:

microemulsion, sodium dodecyl sulfate, non-ferrous metals, extractant, leaching

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ, число научных публикаций по этой тематике растет по экспоненте [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов сырья с помощью микроэмульсий. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твердой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом — экстрагентсодержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья [2, 3].

Микроэмульсии — это термодинамически стабильные, оптически изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Благодаря малому размеру капель, микроэмульсии обладают большой удельной поверхностью. Извлекаемое вещество может распределяться не только в объём, но и на поверхность капель микроэмульсии, при этом возможно возрастание степени извлечения целевого компонента. Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители.

Данным требованиям может соответствовать микроэмульсия SDS, имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ — алифатических спиртов, например бутанола-1. При исследовании микроэмульсионного выщелачивания на модельной системе с CuO было предложено использовать обратные микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия (ДСН) — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, где в качестве экстрагентов применялись ди-(2-этилгексил)фосфорная (Д2ЭГФК) и капроновая кислоты [3].

Целью данной работы была оценка возможности применения микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания металлов из окисленного кобальт-медного концентрата. В качестве экстрагентов для извлечения металлов выбрали Д2ЭГФК и капроновую кислоту.

На начальном этапе было определено содержание металлов в окисленном кобальт-медном концентрате. Для этого проба была предварительно измельчена до размера частиц не более 0,08 мм. Далее навеску анализируемой пробы массой 0,5 г поместили в термостойкую пластиковую пробирку вместимостью 15 см³, с помощью пипетки приливали 1 см³ концентрированной царской водки. Вращательными движениями колбы осторожно перемешивали. Пробирку закрывали пластиковой крышкой и выдерживали 1,5 ч. Далее пробирку ставили на электроплитку при температуре 180 °С. Через 1 ч пробу снимали с плиты и охлаждали до комнатной температуры. Полученный раствор доводили до объема 10 см³ деионизированной водой и перемешивали. Затем определяли содержание металлов с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5900. Результаты представлены в таблице.

Концентрация металлов в окисленном кобальт-медном концентрате

| Co, г / кг | Cu, г / кг | Fe, г / кг | Mn, г / кг | Ni, г / кг |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| 91,2 | 11,89 | 113,29 | 48,52 | 42,92 |

Выщелачивание с Д2ЭГФК проводили в закрытой колбе при температуре 80 °С при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1 : 50 (объем жидкой фазы составлял 80 мл) при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об · мин⁻¹ на магнитной мешалке ІСТ Basic и при ультразвуковом воздействии мощностью 26,2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13–0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии объемом 2 мл, в которых определяли содержание металлов. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 8000 об · мин⁻¹ в течение 15 мин в центрифуге ОПН–8. Металлы реэкстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством 1 М раствора кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее суток при комнатной температуре. Далее водную фазу разбавляли в десять раз дистиллированной водой и определяли содержание металлов с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5900. Выщелачивание проводилось два раза, в первый раз — 1 ч, пробы отбирались каждые 15 мин, во второй — 5 ч, пробы отбирались каждый час.

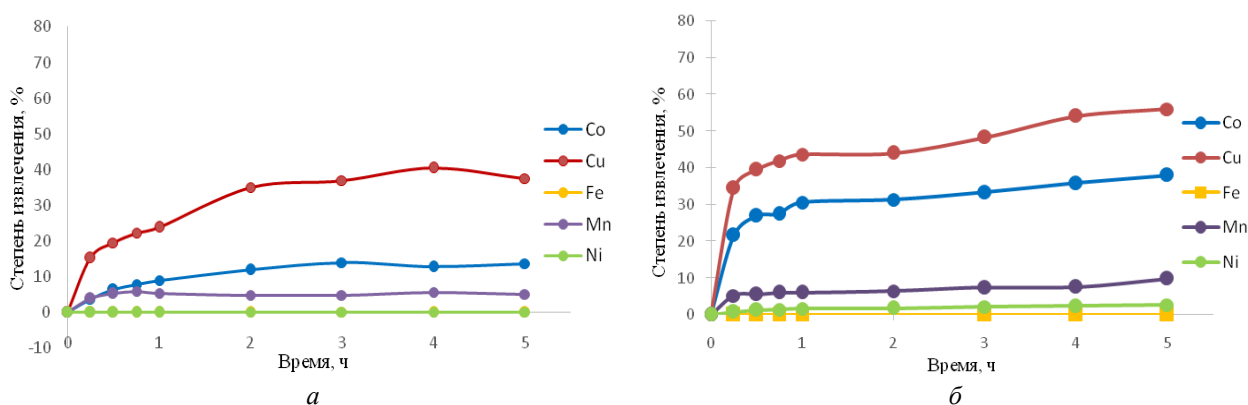


Рис. 1. Степени извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 0,25 моль / л Д2ЭГФК: *а* — реэкстракция произведена с помощью 1 М HNO₃; *б* — реэкстракция произведена с помощью 1 М HCl

По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа. Остальное время концентрация металлов в микроэмульсии практически не изменяется или изменяется незначительно. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Fe}$ для обоих случаев. Как видно из графиков, использование соляной кислоты более эффективно для выщелачивания металлов, так как степень выщелачивания Cu и Co на 20 % выше при использовании 1 М HCl .

Выщелачивание с капроновой кислотой проводили при таких же условиях, что и выщелачивание меди. Концентрация экстрагента в микроэмульсии составила 2 моль / л. Выщелачивание проводилось 5 ч. Пробы отбирались каждый час.

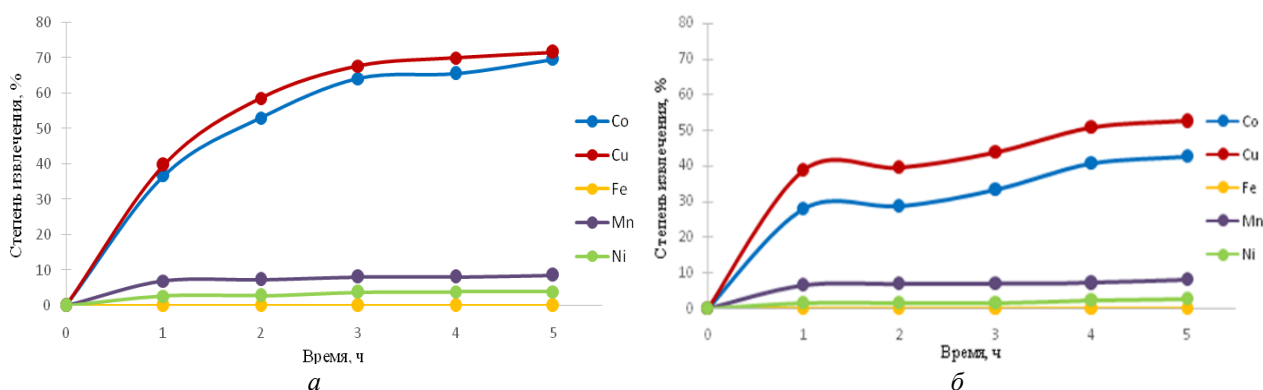


Рис. 2. Степени извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 2 моль / л капроновой кислоты: а — реэкстракция произведена с помощью 1 М HNO_3 ; б — реэкстракция произведена с помощью 1 М HCl

Активное выщелачивание, как и в случае с Д2ЭГФК, идет первые два часа. Остальное время концентрация металлов в микроэмульсии практически не изменяется или изменяется незначительно. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Fe}$ для обоих экстрагентов. Как видно из графиков, использование соляной кислоты более эффективно для последующей реэкстракции металлов, так как степень извлечения Cu и Co была на 20 % выше при использовании 1 М HCl .

Таким образом, наиболее высокая концентрация металлов в микроэмульсии через 5 ч выщелачивания достигается при использовании микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей в качестве экстрагента капроновую кислоту с концентрацией 2,0 моль / л, и при последующей реэкстракции металлов с помощью 1,0 М раствора HCl . При этих условиях степень извлечения меди и кобальта составляла более 65 %, а степень извлечения железа — не более 0,01 %. Для меди полученные результаты сопоставимы с полученными ранее данными [2] по выщелачиванию металлов из такого же концентрата с помощью обратной микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия — Д2ЭГФК — керосин — вода. Извлечение кобальта с помощью предложенной микроэмульсии идет существенно лучше, чем с помощью описанной ранее микроэмульсии, его степень извлечения за 5 ч выщелачивания составляет 69,6 %, а для микроэмульсии в системе ди-(2-этилгексил)фосфат натрия — Д2ЭГФК — керосин — вода степень извлечения была менее 10 % [2].

Микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащие капроновую кислоту, могут быть рекомендованы для выщелачивания металлов из рудного сырья в связи с высокой эффективностью, селективностью извлечения Cu и Co относительно Fe и дешевизной экстрагента (капроновой кислоты).

Список источников

1. Мурашова Н. М., Полякова А. С., Юртов Е. В. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. 2017. № 3 (73). С. 46–54.
2. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 278–284.
3. Полякова А. С., Мурашова Н. М., Юртов Е. В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 2. С. 249–256.

References

1. Murashova N. M., Polyakova A. S., Yurtov E. V. Analiz dinamiki nauchnyh publikacij v oblastyah, svyazannyh s nanotekhnologiej i ekstrakciej [Analysis of the dynamics of scientific publications in areas related to nanotechnology and extraction]. *Nanoindustriya* [Nanoindustry], 2017, no. 3 (73), pp. 46–54. (In Russ.).
2. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 175, pp. 278–284.
3. Polyakova A. S., Murashova N. M., Yurtov E. V. Mikroemul'sii v sistemah dodecilsulfat natriya — butanol-1 — ekstragent — kerosin — voda dlya izvlecheniya cvetnyh metallov iz oksidnogo syr'ya [Microemulsions in the systems sodium dodecyl sulfate — butanol-1 — extractant — kerosene — water for extraction of non-ferrous metals from oxide raw materials]. *Zhurnal prikladnoj khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, vol. 93, no. 2, pp. 249–256. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. К. Дронова — аспирант;

Н. М. Мурашова — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

E. K. Dronova — Postgraduate Student;

N. M. Murashova — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 18.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 18.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 54.057 : 661.882 : 546.185
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.013

СИНТЕЗ ФОСФАТОВ ТИТАНА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО ТВЕРДОГО ПРЕКУРСОРА

Полина Евгеньевна Евстропова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты,
Россия, polinaevstropova@yandex.ru*

Аннотация

Разработан новый недорогой и простой способ синтеза функциональных материалов на основе фосфата титана заданного состава. Синтез основан на гетерогенном взаимодействии фосфорной кислоты с твердым прекурсором $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Детально изучено влияние условий синтеза на состав фосфата титана методами ЯМР, ИК-Фурье, РФА, ДТА и установлен механизм образования TiP. Найдены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие получение чистой фазы $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TiHP).

Ключевые слова:

титановая соль, прекурсор, фосфат титана, синтез

Original article

SYNTHESIS OF TITANIUM PHOSPHATES FROM UNCONVENTIONAL SOLID PRECURSOR

Polina E. Evstropova

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, polinaevstropova@yandex.ru*

Abstract

A new low-cost and simple synthesis of titanium phosphate functional materials of desired composition has been developed. The synthesis is based on the heterogeneous interaction between phosphoric acid and the solid $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursor. The influence of the synthesis conditions on the titanium phosphate composition has been thoroughly studied using NMR, FT-IR spectroscopy, XRD, DTA techniques and mechanism of TiP formation has been established. Optimal synthesis conditions to provide obtaining of a pure $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TiHP) phase have been found.

Keywords:

titanium salt, precursor, titanium phosphate, synthesis

В настоящее время достаточно подробно исследованы физико-химические свойства фосфатов титана (TiP) как перспективных неорганических ионообменников и прекурсоров для катализаторов, полупроводников, биосенсоров, материалов катодных электродов в литиевых батареях. Сложность состояния титана (IV) в растворе и склонность к полимеризации вызывают разнообразие структуры и свойств TiP, которые существенным образом зависят от природы титансодержащего прекурсора и методов синтеза [1]. Как правило, синтез титанофосфатного прекурсора осуществляется методом осаждения из хлоридных или сульфатных растворов титана (IV) введением ортофосфорной кислоты [2], обработкой свежесозданного гидроксида титана (IV) ортофосфорной кислотой [3], золь — гель методом из растворов с низкой концентрацией реагентов [4].

Основной интерес представляют кислые фосфаты титана, имеющие в своем составе дигидрофосфатные группы. Наличие H_2PO_4^- определяет возможность их использования в сорбционных процессах при низких значениях pH. Среди обширного класса фосфатов титана на сегодняшний день известно всего два соединения, имеющих в своем составе только дигидрофосфатные группы: $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5–7] и $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TiHP) [8, 9]. Эти соединения имеют слоистую структуру, поэтому в их межслоевые пространства можно внедрять различные частицы, придавая им новые свойства, способствующие расширению их применения. Как правило, синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения, большого расхода реагентов, высоких температур, использования автоклавного оборудования и органических темплатов. Несмотря на высокие эксплуатационные характеристики, эти материалы не нашли применения в промышленности в связи со сложностью синтеза, а следовательно, высокой ценой конечных продуктов. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют новые, менее затратные варианты их получения.

Одним из альтернативных источников титана при синтезе его фосфатов может служить комплексная соль сульфата титанила и аммония состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — СТА, продукт переработки титаносодержащего сырья и техногенных отходов. Следует отметить, что данные по использованию такого прекурсора отсутствуют как в отечественной, так и в зарубежной литературе.

В рамках данных исследований показана возможность получения фосфатов титана с использованием в качестве прекурсора титановой соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА). СТА был получен из сфенового концентрата — техногенного отхода обогащения апатитонепелиновых руд. Для удаления примесей из титановой соли, которые могут перейти в конечный продукт и влиять на его функциональные свойства, ее подвергали перекристаллизации.

Синтез фосфатов титана проводили следующим образом: заданное количество титановой соли загружали в 10, 20 или 30-й раствор ортофосфорной кислоты при постоянном перемешивании и выдерживали в течение часа. Мольное соотношение $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ составляло 1 : 1 и 1 : 1,5. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием. Затем твердое вещество промывали водой и сушили при 60 °С. Промывку на первом этапе осуществляли 5 %-й H_3PO_4 и водой для удаления маточного раствора, а затем 0,1 М HCl .

Данные химического анализа (табл. 1) показали, что чем выше концентрация и расход фосфорной кислоты на синтез TiP , тем больше фосфатных групп в конечном продукте. Соотношение твердое вещество : жидкость колебалось от 1 : 3 до 1 : 0,7 в зависимости от концентрации и расхода фосфорной кислоты. Независимо от условий синтеза в осадках присутствует NH_4^+ , количество которого с увеличением кислотности среды уменьшается от 3,95 до 0,87 % мас.

Таблица 1

Химический состав конечных продуктов, полученных при взаимодействии СТА с фосфорной кислотой

| Условия синтеза, $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$, моль | Состав твердой фазы, % | | | | | | | |
|---|---------------------------------|------------------------|-----------------|---|------------------------------------|------------------------|-----------------|---|
| | до обработки 0,1 М HCl | | | | после обработки 0,1 М HCl | | | |
| | TiO_2 | P_2O_5 | NH_4^+ | $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$, моль | TiO_2 | P_2O_5 | NH_4^+ | $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$, моль |
| <i>10 %-я H_3PO_4</i> | | | | | | | | |
| 1 : 1 | 37,80 | 36,88 | 3,95 | 1 : 0,56 | 39,40 | 38,46 | 0,20 | 1 : 0,55 |
| 1 : 1,5 | 36,92 | 37,36 | 2,69 | 1 : 0,58 | 38,79 | 37,86 | 0,18 | 1 : 0,55 |
| <i>20 %-я H_3PO_4</i> | | | | | | | | |
| 1 : 1 | 33,34 | 35,51 | 2,79 | 1 : 0,60 | 38,42 | 36,85 | 0,17 | 1 : 0,54 |
| 1 : 1,5 | 32,68 | 37,72 | 1,95 | 1:0,65 | 37,86 | 35,47 | 0,14 | 1 : 0,53 |
| <i>30 %-я H_3PO_4</i> | | | | | | | | |
| 1 : 1 | 30,81 | 36,10 | 1,59 | 1 : 0,66 | 37,40 | 34,52 | 0,12 | 1 : 0,51 |
| 1 : 1,5 | 28,75 | 35,05 | 0,86 | 1 : 0,70 | 36,55 | 32,44 | 0,10 | 1 : 0,50 |

При кислотной промывке осадка, полученного гетерогенным взаимодействием СТА с 10 %-й H_3PO_4 , образуется твердая фаза, содержащая 80 % $\text{TiO}(\text{OH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и 20 % $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, известного как α -фаза фосфата титана. Более полный переход дифосфатного соединения в монофосфат титана для твердых фаз, полученных при увеличении концентрации фосфорной кислоты и ее расхода ($\text{P}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2$), вероятно, обусловлен большей гидратацией образующихся соединений. Кислотная промывка осадка, полученного гетерогенным взаимодействием СТА с 30 %-й H_3PO_4 при расходе $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1,5$, обеспечивает образование твердой фазы, содержащей только $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Особый интерес представляет фосфаты титана, полученные с использованием 10 и 30 %-й ортофосфорной кислоты, поскольку получают чистые фазы.

Для образца, полученного при использовании 10 %-й ортофосфорной кислоты, характерен широкий эндотермический пик (рис. 1) при 132–135 °С, обусловленный удалением физически адсорбированной и координационно связанной воды. Потери массы в области, соответствующей повышению температуры до 280 °С, составляет 16–20 %. В этой области, наряду с удалением воды, происходят процессы

конденсации гидроксильных и гидрофосфатных групп, а также удаление аммиака. Выше 280 °С изменение массы образца не превышает 2–2,5 %. ТГА-кривые характеризуются наличием двух экзотермических пиков в области изменения температур 640–650 °С и 720–730 °С, соответствующих трансформации фосфатов титана в фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и $(TiO)_2P_2O_7$ в соответствии с уравнениями (1) и (2):

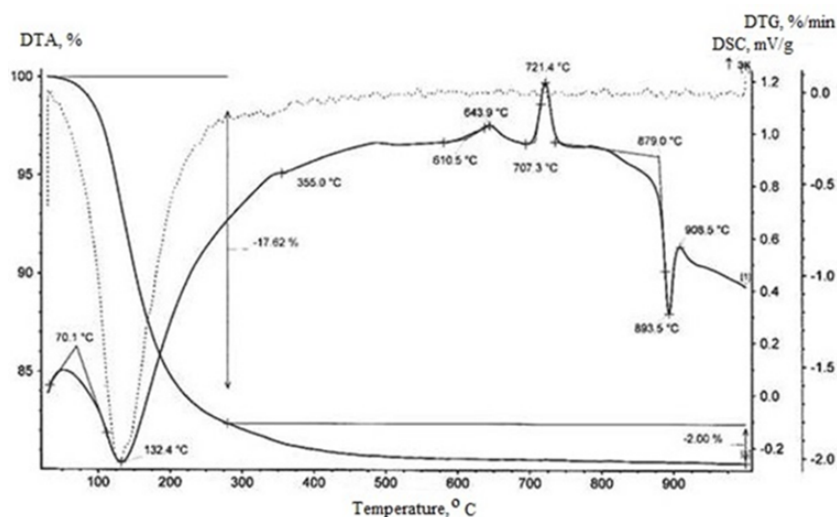
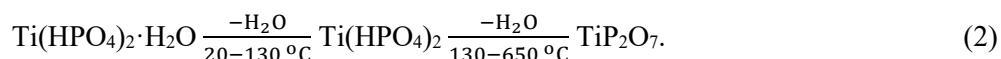


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТА термического разложения конечного продукта, полученного с использованием 10 %-й H_3PO_4

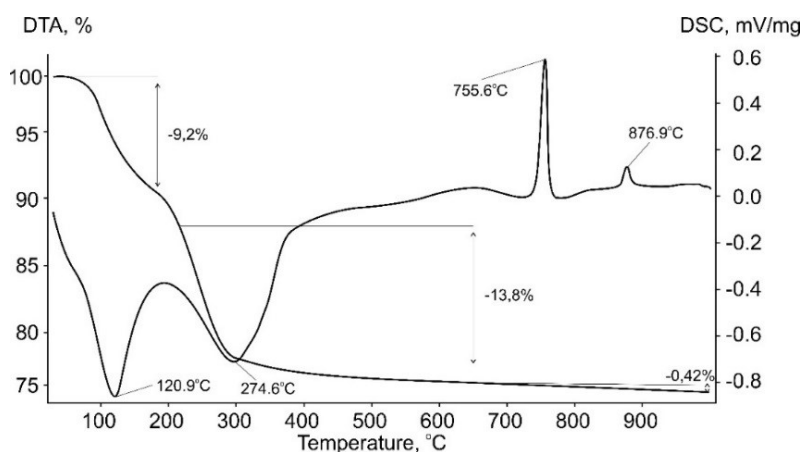
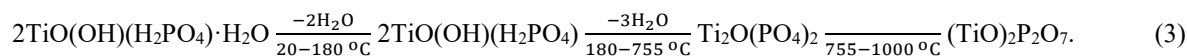


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТА термического разложения конечного продукта, полученного с использованием 30 %-й H_3PO_4

Состав прокаленного продукта, полученного при использовании 10 %-й H_3PO_4 , соответствует 48,4 % TiO_2 и 51,6 % P_2O_5 . Потери воды в процессе термоллиза исходного продукта составляют 19,62 %.

Термогравиметрическая кривая образца, полученного с использованием 30 %-й ортофосфорной кислоты, представлена на рис. 2. Потери массы 9,2 и 13,8 % наблюдаются в областях 25–180 °С и 180–650 °С соответственно. Широкий эндотермический пик возникает в интервале температур от 60 до 180 °С из-за потери молекул адсорбированной и координированной воды. В интервале температур 180–650 °С протекает несколько параллельных процессов конденсации гидроксо- и гидрофосфатных

групп. При температуре выше 650 °С потеря массы составляет менее 0,5 %. Два экзотермических пика разной интенсивности, обнаруженные при 755 и 877 °С, соответствуют превращению фосфата титана в фазы $Ti_2O(PO_4)_2$ и $(TiO)_2P_2O_7$ по процессу термоллиза:



Состав твердой фазы, прокаленной при 900 °С, составляет 52,9 % TiO_2 и 47,1 % P_2O_5 . По данным термогравиметрии общая потеря массы составляет 19,9 %. РФА-анализ прокаленного до 750 °С продукта (рис. 3) подтвердил наличие чистой фазы $Ti_2O(PO_4)_2$. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что непрокаленное твердое вещество представляет собой $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$.

Согласно данным рентгенофазового анализа, снижение концентрации H_3PO_4 приводит к получению смеси фаз. При термообработке титановой соли (СТА) 10%-й ортофосфорной кислотой были получены фазы $(TiO)_2P_2O_7$ и TiP_2O_7 .

Согласно исследованиям текстурных характеристик полученных осадков БЭТ-методом, они относятся к мезопористым материалам.

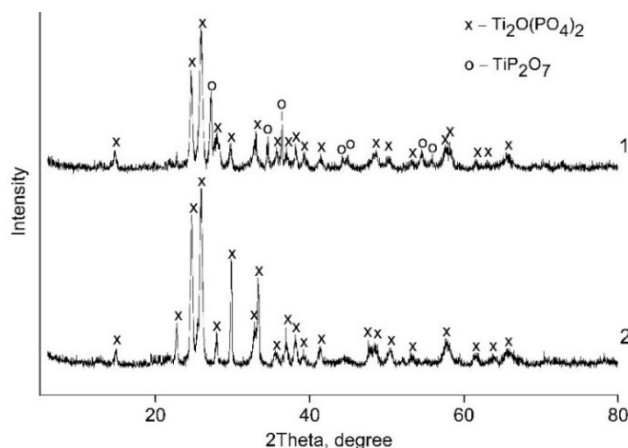


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных с использованием 30 %-й H_3PO_4 , промытых H_2O (1) и 0,1 М HCl (2)

Таблица 2

Поверхностные свойства синтезированных образцов, обработанных 0,1 М HCl

| Образец | $S_{уд.}, м^2 / г$ | $V_{пор.}, см^3 / г$ | $D_{ср.}, нм$ |
|-------------|--------------------|----------------------|---------------|
| TiHP-10-1 | 59,7 | 0,140 | 10,2 |
| TiHP-10-1,5 | 62,3 | 0,142 | 10,2 |
| TiHP-20-1 | 75,5 | 0,271 | 8,6 |
| TiHP-20-1,5 | 81,9 | 0,274 | 8,1 |
| TiHP-30-1 | 114,3 | 0,292 | 7,6 |
| TiHP-30-1,5 | 126,1 | 0,315 | 7,7 |

Изучение поверхностных свойств образцов показало (табл. 2), что обработка HCl существенно влияет на поверхностные свойства синтезированных образцов: как площадь поверхности (59–127 $м^2 / г$), так и общий объем пор (0,14–0,32 $см^3 / г$) значительно уменьшаются по сравнению с необработанными образцами за счет внутренней реорганизации структуры соединения. Следует отметить, что увеличение концентрации H_3PO_4 в синтезе приводит к увеличению площади поверхности и общего объема пор как для обработанных, так и для необработанных твердых тел. Это явление связано с постепенным уменьшением доли фазы α -TiP в образующемся твердом веществе и увеличением доли $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$, имеющей большую площадь поверхности по сравнению с α -TiP. Общий объем пор конечного твердого образца TiHP в два раза больше, чем у $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$, что позволяет прогнозировать лучшие ионообменные свойства первого.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы TiHP представляют собой агломераты 7–10 мкм, сформированные из плоских частиц размером 100–200 нм, ориентированных в одном направлении (рис. 4).

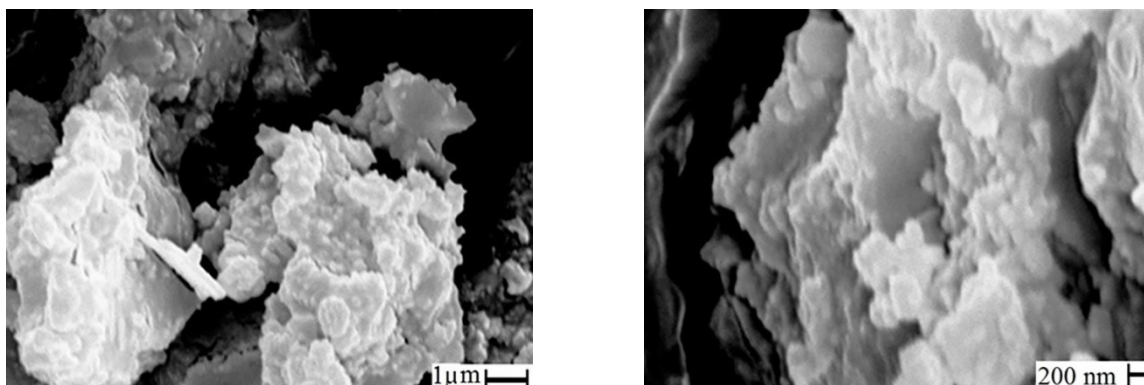


Рис. 4. SEM-изображения синтезированного TiHP

Заключение

Разработан новый недорогой и простой метод синтеза фосфата титана из твердого прекурсора. Показано, что при гетерогенном взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с фосфорной кислотой в оптимальных условиях синтеза образуются фосфаты титана состава $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (TiHP). Применение кристаллического титанилсульфата аммония позволяет значительно сократить количество стадий синтеза, количество стоков и расход реагентов по сравнению с известными методами синтеза.

Список источников

1. Clearfield A. // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 125.
2. Димова Л. М. Неорганические ионообменники. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2012. 62 с.
3. Локшин Э. П., Иваненко В. И., Удалова И. А., Калинин В. Т. // *Радиохимия.* 2003. Т. 45, № 4. С. 357.
4. Hogarth S. S., Muir A. K., Whittaker J. C. et al. // *Solid State Ionics.* 2007. V. 177. P. 3389.
5. Berezniński Y., Jaroniec M., Bortun A., Poojary D., Clearfield A. // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 191. P. 442.
6. Takahashi H., Oi T., Hosoe M. // *J. Mater. Chem.* 2002. N. 12. P. 2513.
7. Kőrösi L., Papp S., Dékány I. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 4356.
8. Li Y., Whittingham M. // *Solid State Ionics.* 1993. V. 63–65. P. 391.
9. Trublet M., Maslova M., Rusanova D., Antzutkin O. // *Materials Chemistry and Physics.* 2016. V. 183. P. 467.

References

1. Clearfield A. Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 1988, vol. 88, pp. 125–148.
2. Dimova, L. M. *Neorganicheskie ionoobmenniki* [Inorganic ion exchangers]. Irkutsk, Izdatel'stvo IGU, 2012, 62 p. (In Russ.).
3. Lokshin E. P., Ivanenko V. I., Udalova I. A., Kalinnikov V. T. Fiziko-khimicheskoe obosnovanie ispol'zovaniya TiOHPO_4 dlya oчитки zhidkih radioaktivnyh othodov [Physical and chemical substantiation of the use of TiOHPO_4 for the treatment of liquid radioactive waste]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], 2003, vol. 45, no. 4, pp. 357–361. (In Russ.).
4. Hogarth S., Muir A. K., Whittaker J. C. Proton conduction mechanism and the stability of sol — gel titanium phosphates. *Solid State Ionics*, 2007, vol. 177, pp. 3389–3394.

5. Berezniński Y., Jaroniec M., Bortun A., Poojary D., Clearfield A. Surface and Structural Properties of Novel Titanium Phosphates. *Journal of colloid and Interface Science*, 1997, vol. 191, pp. 442–448.
6. Takahashi H., Oi T., Hosoe M. Characterization of semicrystalline titanium (IV) phosphates and their selectivity of cations and lithium isotopes. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, no. 12, pp. 2513–2518.
7. Korosi L., Papp S., Dekany I. A layered titanium phosphate $Ti_2O_3(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ with rectangular morphology: Synthesis, structure, and cysteamine intercalation. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, pp. 4356–4363.
8. Li Y., Whittingham M. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate. *Solid State Ionics*, 1993, vol. 63–65, pp. 391–395.
9. Trublet M., Maslova M., Rusanova D., Antzutkin O. Mild syntheses and surface characterization of amorphous $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$ ion-exchanger. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 183, pp. 467–475.

Информация об авторе

П. Е. Евстропова — аспирант, инженер-исследователь.

Information about the author

P. E. Evstropova — Postgraduate, Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 17.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 17.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 669.015.2 + 669.223
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.014

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССВИНЦЕВАНИЯ ОБЖИГОВЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПЫЛЕЙ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ»

Николай Викторович Ерошенко¹, Наталья Станиславовна Арешина², Александр Георгиевич Касиков³

¹Кольская горно-металлургическая компания, Мончегорск, Россия, EroshenkoNV@kolagmk.ru

^{2,3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²n.areshina@ksc.ru

³a.kasikov@ksc.ru

Аннотация

Рассмотрена проблема снижения потерь серебра при проведении обессвинцевания тонкой обжиговой пыли никелевого производства Кольской ГМК. Показано, что повышение степени извлечения серебра достигается путем использования в качестве сульфатсодержащих реагентов растворов сульфата натрия или очищенных от селена и теллура фильтратов водного выщелачивания пыли на стадии осаждения сульфата свинца. Это обеспечивает последующее разделение серебра и свинца сульфитным выщелачиванием и получение селективных концентратов.

Ключевые слова:

обжиговая пыль, выщелачивание, свинец, серебро, селен, теллур

Original article

IMPROVEMENT OF THE DELEADING ROASTING NICKEL DUST TECHNOLOGY OF THE JOINT STOCK COMPANY “KOLA MINING AND METALLURGICAL COMPANY”

Nikolay V. Eroshenko¹, Natalya S. Areshina², Alexander G. Kasikov²

¹Kola Mining and Metallurgical Company, EroshenkoNV@kolagmk.ru

^{2,3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²n.areshina@ksc.ru

³a.kasikov@ksc.ru

Abstract

The article deals with the problem of reducing the loss of silver during the deleading of fine kiln dust from the nickel production of the Kola MMC. It has been shown that an increase in the degree of silver recovery is achieved by using sodium sulfate solutions or filtrates of water leaching of dust purified from selenium and tellurium as sulfate-containing reagents at the stage of lead sulfate precipitation. This ensures the subsequent separation of silver and lead by sulfite leaching and the production of selective concentrates.

Keywords:

roasting dust, leaching, lead, silver, selenium, tellurium

Промышленная установка по обессвинцеванию пылей от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя (КС) введена в эксплуатацию в 2018 г., что обусловлено необходимостью исключения оборота тонких пылей для обеспечения стабильно высоких показателей качества катодного никеля. К настоящему времени проведенная оптимизация технологии и работы оборудования позволяет производить достаточно богатый свинцовистый кек [1] и раствор, пригодный для использования в цехах электролиза никеля (ЦЭН), а также свободный от свинца твердый остаток, который может быть направлен на пирометаллургическую переработку в рафинировочный цех (РЦ) (рис. 1).

По мере эксплуатации установки выявлены проблемы, требующие дополнительной оптимизации некоторых операций действующей схемы.

Результаты опробования текущих пылей вторых и третьих полей фильтров УГТ-40 в 2021 г. показали довольно широкие колебания содержания в них свинца, никеля, меди и серебра (табл. 1). Отмечено повышенное содержание свинца в пылях вторых полей, которые ранее не подлежали переработке, что обусловлено изменениями в составе перерабатываемого сырья и некоторых параметров работы металлургического и газоочистного оборудования. Вовлечение в переработку текущих пылей способствовало повышению количества поступающего в схему серебра, которое, как показано ранее, по мере переработки пыли перераспределяется по промежуточным продуктам технологии [2].

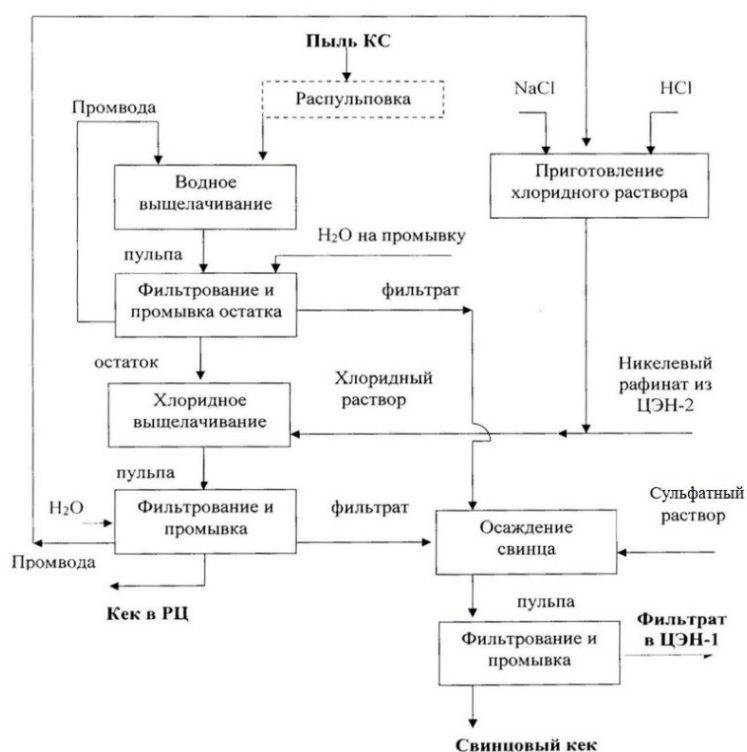


Рис. 1. Схема переработки пылей от обжига никелевого концентрата в печи КС

Таблица 1

Содержание регламентируемых элементов в текущих пылях

| | Содержание элементов, мас. % | | | |
|--------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Pb | Ni | Cu | Ag |
| Регламент | 0,3–0,5 | 28–35 | 1,2–1,4 | 0,1–0,15 |
| Пыли вторых полей | 0,57–0,80 | 48,7–58,3 | 3,57–3,86 | 0,18–0,36 |
| Пыли третьих полей | 0,19–0,66 | 41,4–63,6 | 2,78–4,18 | 0,10–1,35 |

Извлечение серебра в раствор на операции хлоридного выщелачивания в зависимости от кислотности реакционной смеси составляет 17–32 % [2], остальная часть присутствует в пылях в форме ассоциированных с оксидом никеля (II) самостоятельных фаз субмикронных размеров [3].

Установлено, что предотвратить переход серебра в хлоридный раствор не представляется возможным, а далее, за счет соосаждения на сульфате свинца [4], этот элемент в значительной степени переходит в свинцовистый кек. В полученных на установке партиях свинцовистого кека содержание серебра составляло 4,0–11,0 мас. %, что не позволяет реализовать кек в виде товарного продукта и приводит к потерям этого элемента.

С целью извлечения серебра из кеков в лабораторных условиях исследована возможность выщелачивания с применением насыщенного раствора Na_2SO_3 . Данный реагент был выбран в связи с его широким применением для переработки других серебросодержащих продуктов [5–7].

Определены оптимальные условия выщелачивания: температура 35–40 °С, соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 10 — 1 : 20, концентрация SO_3^{2-} — 125 г / л. В лабораторных испытаниях достигнута степень извлечения серебра более 90 %, которая, однако, не всегда воспроизводилась при одинаковых условиях проведения экспериментов.

Анализ проб свинцовистого кека с применением методов масс-спектрометрии показал наличие ряда примесей, в частности халькогенидов (табл. 2), которые способны оказывать отрицательное влияние на извлечение серебра.

Таблица 2

Содержание элементов в пробах свинцовистого кека

| Номер пробы | Содержание элементов, мас. % | | | | | | |
|-------------|------------------------------|------|------|------|-------|------|------|
| | Pb | Ni | Cu | Fe | Ag | Te | Se |
| 1 | 53,72 | 0,91 | 0,07 | 1,30 | 9,52 | 0,50 | 0,06 |
| 2 | 55,07 | 1,04 | 0,06 | 0,91 | 10,31 | 0,55 | 0,07 |

Присутствие примесных элементов в кеке обусловлено применением для осаждения сульфата свинца фильтрата водного выщелачивания пылей, который, как показал анализ, содержит халькогены (табл. 3), в большей степени — теллур, степень извлечения которого при водном выщелачивании составляет более 50 %. Очевидно, что халькогены в той или иной степени соосаждаются со свинцовистым кеком, что в итоге приводит к снижению степени извлечения серебра в сульфитный раствор.

Таблица 3

Содержание элементов в растворах водного и сульфитного выщелачивания

| | Содержание элементов, мг / л | | |
|----|------------------------------|-------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Ni | 51300 | 0,008 | 0,0003 |
| Cu | 3939 | 0,074 | < 0,01 |
| Co | 1262 | 11,2 | 0,07 |
| Ag | 0,86 | 1115 | 1318 |
| Pb | 8,40 | 0,85 | 0,39 |
| Te | 736,0 | 59,0 | 2,05 |
| Se | 42,41 | 16,60 | 4,53 |

Примечание. 1 — раствор водного выщелачивания пыли; 2 — сульфитный раствор переработки кека без отмывки; 3 — сульфитный раствор переработки кека с отмывкой.

Эксперименты показали, что предварительная отмывка кека при температуре 80 °С в течение 1 ч независимо от температуры и Т : Ж позволяет повысить степень извлечения серебра в раствор и снизить содержание примесей в фильтрате сульфитного выщелачивания, который далее используется для осаждения серебросодержащего концентрата (таблицы 3, 4).

Таблица 4

Влияние отмывки кека и соотношения Т : Ж на степень извлечения серебра

| Кек | Температура 20 ± 1 °С | | Температура 35 ± 1 °С | | |
|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| | <i>E</i> , % | <i>E</i> , % | <i>E</i> , % | <i>E</i> , % | <i>E</i> , % |
| | при Т : Ж = 1 : 5 | при Т : Ж = 1 : 10 | при Т : Ж = 1 : 5 | при Т : Ж = 1 : 10 | при Т : Ж = 1 : 20 |
| Без отмывки | 62,1 | 69,3 | 68,2 | 81,5 | 84,2 |
| После отмывки | 63,8 | 72,5 | 71,8 | 85,6 | 89,6 |

Предотвратить присутствие нежелательных примесей в свинцовистом кеке возможно путем замены фильтрата водного выщелачивания, который используется в качестве сульфатсодержащего реагента для осаждения свинцовистого кека, на раствор, не содержащий селен и теллур. В частности, может быть использован раствор сульфата натрия, производимого на АО «Кольская ГМК», или раствор водного выщелачивания, прошедший предварительную очистку методами сорбции или цементации.

После опробования широкого спектра ионообменных материалов марки Purolite в статических условиях для извлечения теллура и селена предложен хелатообразующий ионит Purolite S910, который отличается высокой избирательностью по отношению к этим элементам. Достаточно высокая степень извлечения методом цементации достигнута на медь- или никельсодержащем реагенте (табл. 5).

Таблица 5

Извлечение элементов при очистке раствора водного выщелачивания

| Процесс | Извлечение, % | |
|---------------------------------|---------------|-----------|
| | Se | Te |
| Сорбция на ионите Purolite S910 | 91,0–92,0 | 98,4–99,4 |
| Цементация на Ni порошке | 72,6–74,1 | 90,3–91,8 |
| Цементация на Cu порошке | 90,0–90,5 | 85,3–86,1 |

В ходе лабораторных испытаний из сульфитного раствора выщелачивания путем осаждения раствором сульфида натрия получен концентрат, содержащий 84,1 мас. % серебра.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность усовершенствования технологии обесвинцевания обжиговых пылей печей КС с целью снижения потерь серебра и получения свободного от серебра сульфата свинца, а также дополнительного серебросодержащего концентрата.

Список источников

1. Тюкин Д. П., Касиков А. Г., Арешина Н. С., Волчек К. М. Промышленные испытания технологии извлечения свинца из пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя // Цветные металлы. 2018. № 10. С. 35–40.
2. Арешина Н. С., Касиков А. Г., Тюкин Д. П., Волчек К. М. Извлечение серебра при переработке пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя // Цветные металлы. 2021. № 5. С. 30–35.
3. Велюжинец Г. А. Пылегазовые потоки и рациональные направления их оптимизации при переработке сульфидных медно-никелевых руд (на примере ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»»: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2015. 20 с.
4. Миронкина Н. В., Рюмин А. И., Соркинова Г. А. Соосаждение благородных металлов в сульфат свинца // Цветные металлы. 2009. № 7. С. 48–49.
5. Donga Z., Jianga T., Xua B. etc. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 393. P. 1–15.
6. Аллабергенов Р. Д., Ахмедов Р. К., Ходжаев О. Ф. Комплексная переработка отходов цветной металлургии. Т.: Университет, 2013. 50 с.
7. Минеев Г. Г., Панченко А. Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1994. 241 с.

References

1. Tjukin D. P., Kasikov A. G., Areshina N. S., Volchek K. M. Promyshlennye ispytaniya tehnologii izvlechenija svinca iz pyli ot obzhiga nikel'evogo koncentrata v pechah kipjashhego sloja [Industrial tests of lead extraction technology from dust from nickel concentrate firing in fluidized bed furnaces]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous Metals], 2018, no. 10, pp. 35–40. (In Russ.).
2. Areshina N. S., Kasikov A. G., Tjukin D. P., Volchek K. M. Izvlechenie serebra pri pererabotke pyli ot obzhiga nikel'evogo koncentrata v pechah kipjashhego sloja [Extraction of silver during the processing of dust from the firing of nickel concentrate in fluidized bed furnaces]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous Metals], 2021, no. 5, pp. 30–35. (In Russ.).
3. Veljuzhinec G. A. *Pylegazovye potoki i racional'nye napravlenija ih optimizacii pri pererabotke sul'fidnyh medno-nikelevyh rud (na primere ZF OAO "GMK "Noril'skij nikel'")*: avtoref. ... dis. kand. tehn. nauk [Dust and gas flows and rational directions of their optimization in the processing of copper-nickel sulfide ores (on the example of the ZF of OJSC MMC Norilsk Nickel. PhD (Engineering) abstract of dis.]. Saint Peterburg, 2015, 20 p.
4. Mironkina N. V., Rjumin A. I., Sorkinova G. A. Soosazhdenie blagorodnyh metallov v sul'fat svinca [Co-deposition of noble metals into lead sulfate]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous Metals], 2009, no. 7, pp. 48–49. (In Russ.).

5. Donga Z., Jianga T., Xua B. etc. Comprehensive recoveries of selenium, copper, gold, silver and lead from a copper anode slime with a clean and economical hydrometallurgical process. *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 393, pp. 1–15.
6. Allabergenov R. D., Ahmedov R. K., Hodzhaev O. F. *Kompleksnaja pererabotka othodov cvetnoj metallurgii* [Complex processing of non-ferrous metallurgy waste]. Tashkent, Universitet, 2013, 50 p. (In Russ.).
7. Mineev G. G., Panchenko A. F. *Rastvoriteli zolota i srebra v gidrometallurgii* [Solvents of gold and silver in hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgija, 1994, 241 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. В. Ерошенко — главный специалист;
Н. С. Арешина — кандидат технических наук;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

N. V. Eroshenko — Chief Specialist;
N. S. Areshina — PhD (Engineering);
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья

УДК 66.091 : 548.55 : 546.34'882

doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.015

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРИИ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Илья Николаевич Ефремов¹, Ирина Викторовна Бирюкова², Оксана Эдуардовна Кравченко³, Михаил Николаевич Палатников⁴

^{1, 2, 3, 4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹*i.efremov@ksc.ru*

²*i.biryukova@ksc.ru*

³*o.kravchenko@ksc.ru*

⁴*m.palatnikov@ksc.ru*

Аннотация

Разработаны новые технологические подходы к получению монокристаллов ниобата лития двойного легирования $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Проведены исследования оптического качества и акустических характеристик монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$.

Ключевые слова:

кристалл, ниобат лития, легирование, плотность микродефектов, пьезомодуль, монодоменизация

Original article

OBTAINING A SERIES OF $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ SINGLE CRYSTALS WITH DIFFERENT ZINC CONTENT AND INVESTIGATION OF THEIR OPTICAL AND PIEZOACOUSTIC PROPERTIES

Ilya N. Efremov¹, Irina V. Biryukova², Oksana E. Kravchenko³, Mikhail N. Palatnikov⁴

^{1, 2, 3, 4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹*i.efremov@ksc.ru*

²*i.biryukova@ksc.ru*

³*o.kravchenko@ksc.ru*

⁴*m.palatnikov@ksc.ru*

Abstract

New technological approaches to the production of lithium niobate single crystals of double doping $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ have been developed. The studies of the optical quality and acoustic characteristics of $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ single crystals have been carried out.

Keywords:

crystal, lithium niobate, doping, density of microdefects, piezomodule, monodomenization

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) являются уникальным материалом по совокупности своих электрооптических, пьезоэлектрических, пироэлектрических и нелинейных свойств и по возможности их широкого применения в науке и технике. Однако оптическое повреждение номинально чистого ниобата лития лазерным излучением, а также оптические неоднородности, возникающие в процессе его получения, ограничивают его использование в оптических устройствах. В связи с этим одной из актуальных задач является поиск эффективных способов изменения структуры кристаллов с целью улучшения их электрооптических и нелинейно-оптических свойств и повышения стойкости к оптическому повреждению. Одним из таких способов является легирование кристаллов LiNbO_3 нефоторефрактивными примесями (Zn , Mg и др.), позволяющее улучшать их оптические свойства и значительно расширить область применения. Известно, что значительно уменьшить фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития конгруэнтного состава можно путем легирования катионами Zn^{+2} и Mg^{+2} [1–3]. Уменьшение фоторефракции на два порядка может быть достигнуто при высоких концентрациях легирующих нефоторефрактивных катионов. В этом случае происходит практически полное замещение структурных дефектов Nb_{Li} катионами Zn^{+2} при концентрациях выше 6,8 мол. %, а катионами Mg^{+2} — при концентрациях выше 5,5 мол. %.

Легирование кристаллов ниобата лития редкоземельными элементами (РЗЭ) также представляет значительный интерес, такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на активных ионах РЗЭ и возможностью самоудвоения частоты лазерного излучения [4]. В частности, кристаллы ниобата лития, легированного эрбием (LiNbO_3), играют важную роль в оптических приложениях, например, используются в качестве активного материала для реализации лазерных источников оптического излучения и усилителей сигнала в волоконно-оптических линиях связи. В ранних работах включение эрбия в ниобат лития достигалось в основном методом локального легирования, таким как ионная имплантация, термическая диффузия из тонких пленок, ионный обмен. Локальное легирование имеет много недостатков, поскольку оно может быть реализовано только в областях, близких к поверхности, максимально достижимое содержание эрбия при этом ограничено. Легирование ниобата лития при выращивании монокристаллов методом Чохральского позволяет достичь значительно более высоких уровней содержания легирующей примеси при сохранении высокого качества кристаллов [5]. В то же время известно, что оптические свойства легированных кристаллов сильно зависят не только от вида примеси, но и от ее концентрации, влияющей на количество собственных дефектов и механизм вхождения примеси в решётку кристалла [6].

Целью данной работы является исследование условий получения серии монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn} : \text{Er}$ с постоянным содержанием эрбия и различным содержанием цинка, исследование их оптических и акустических свойств.

При получении серии монокристаллов ниобата лития, легированного эрбием и цинком, использовался комбинированный метод легирования: первый компонент, эрбий, вводился на стадии получения шихты, второй компонент, цинк, вводился непосредственно перед выращиванием монокристалла в виде оксида.

Методом твердофазного синтеза — грануляции из смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ — была получена легированная шихта $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ конгруэнтного состава, которая являлась основой для выращивания монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Концентрацией эрбия в шихте по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляла 0,93 мас. %.

Цинк добавлялся к сплаву и шихте $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ в виде оксида ZnO марки «ОсЧ», предварительно прошедшего термическую обработку при 650 °С в течение 5 ч. Потери веса при прокаливании составляли 2,4 %. Первый монокристалл был выращен из шихты $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ без добавления оксида цинка. Далее была получена серия из четырех монокристаллов ниобата лития, легированных эрбием и цинком (рис. 1). Легирование производили от меньшей концентрации Zn в расплаве (2,4 мас. %) к большей (до 3,16 мас. % Zn) с шагом легирования 0,3 мас. %. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ диаметром 30 мм были выращены в направлении [001] методом Чохральского из платиновых тиглей диаметром 80 мм в воздушной атмосфере на установке индукционного типа «Кристалл-2», оснащенной тиристорным генератором. Конструкция теплового узла обеспечивала температурный градиент на границе раздела фаз 3 град / мм и протяженную изотермическую область с температурой 1210 °С в зоне послеростового отжига монокристалла.

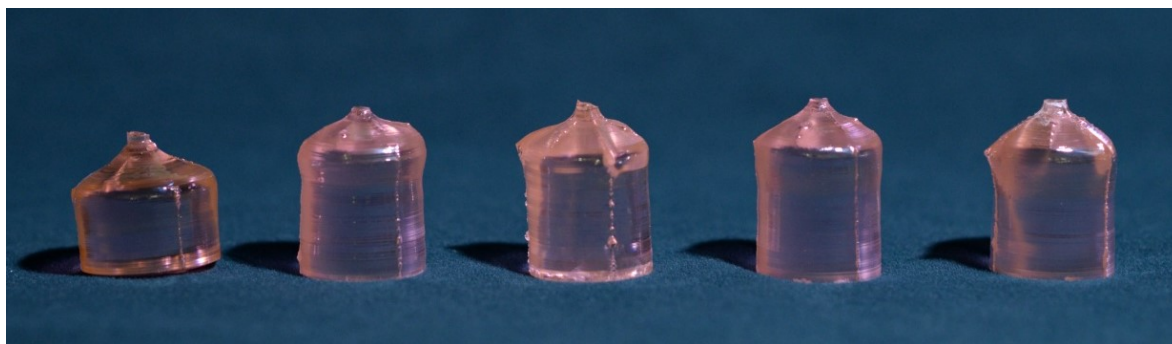


Рис. 1. Монокристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

Технологические режимы выращивания подбирали исходя из условий плоского фронта кристаллизации: скорость перемещения составляла 0,8 мм / ч, скорость вращения — 14 об / мин. Отрыв монокристалла от расплава производили в течение 60 мин путем постепенного увеличения мощности ВЧ-нагревателя при сохранении постоянной скорости перемещения вплоть до его самопроизвольного отрыва. Затем кристалл перемещали в изотермическую зону. Охлаждение монокристалла до момента отключения установки производилось в автоматическом режиме со скоростью 50 град / ч. Масса полной загрузки составляла 1480 г. При выращивании кристаллов расходовалось не более 8 % расплава. Габариты полученных монокристаллов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Габариты и вес выращенных монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

| Номер кристалла | Вес, г | Диаметр, мм | Длина цилиндрической части, мм |
|-----------------|--------|-------------|--------------------------------|
| 1 | 122,8 | 30 | 30 |
| 2 | 126,1 | 30 | 32 |
| 3 | 124,1 | 30 | 32 |
| 4 | 130,5 | 30 | 35 |

С целью снятия термоупругих напряжений монокристаллы подвергали дополнительной высокотемпературной обработке при $T = 1240$ °С в течение 15 ч в отжиговой печи ПВК–1.4–25. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 °С.

Для определения концентраций легирующих примесей в кристалле срезали пластины толщиной 0,8 мм с верхней (конусной) и нижней (торцевой) цилиндрических частей були. Содержание эрбия определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе «Спектроскан МАКС–GV», цинка — методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ANALYST 400. Концентрации легирующих примесей в монокристаллах серии $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрации легирующих примесей в монокристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

| Номер кристалла | Концентрация Er, мас. % | | Концентрация Zn, мас. % | |
|-----------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | конус | торец | конус | торец |
| 1 | 0,62 | 0,61 | 1,79 | 1,79 |
| 2 | 0,61 | 0,62 | 1,97 | 1,98 |
| 3 | 0,58 | 0,58 | 2,08 | 2,10 |
| 4 | 0,57 | 0,57 | 2,08 | 2,09 |

Результаты измерений показали высокую степень химической однородности выращенных монокристаллов для всего исследуемого диапазона концентраций: различия концентраций примесей (Er, Zn) в конусной и торцевой частях кристаллов не превышают 0,02 мас. %, что находится в пределах ошибки измерения.

С целью формирования монокристаллического состояния выращенных кристаллов был проведен высокотемпературный электродиффузионный отжиг (ВТЭДО, монокристаллизация) образцов на установке «Лантан» путем приложения постоянного электрического тока при охлаждении образцов в температурном интервале 1232,5–742 °С. Контроль результатов монокристаллизации полученных кристаллов осуществлялся методом исследования статического пьезоэлектрического эффекта. Подробно структура установки и методика измерений описаны в [7].

На рисунке 2 приведены зависимости $Q_p(F)$ для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Каждая из представленных зависимостей получена в серии из трёх измерений, причём в каждой серии относительный разброс измеренных значений поляризационного заряда Q_p не превышал 5 %. Выращенный кристалл в исходном состоянии (кривая 0) практически не обладает пьезоэлектрическим эффектом, наблюдается лишь слабая линейная зависимость $Q_p(F)$, поэтому величина пьезомодуля $d_{333} \approx 0$. Последующая монокристаллизация полученных образцов приводит к появлению отчетливого пьезоэлектрического эффекта (зависимости 1–4). Это обусловлено появлением устойчивой униполярности кристаллов ниобата лития.

Результаты измерений статического пьезоэлектрического эффекта показали, что величина пьезомодуля первого кристалла из серии — с наименьшим содержанием цинка (1,79 мас. %) — соответствует справочным значениям [8], и данный кристалл можно считать монокристаллическим. Также из зависимостей, представленных на рис. 2, видно, что величина пьезомодуля d_{333} каждого последующего кристалла снижается по мере увеличения в них концентрации цинка. Из чего можно сделать вывод, что получение монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ с более высокой степенью униполярности для образцов с большим содержанием цинка ($1,97 \div 2,1$ мас. %) требует корректировки температурного диапазона приложения электрического поля и режимов ВТЭДО.

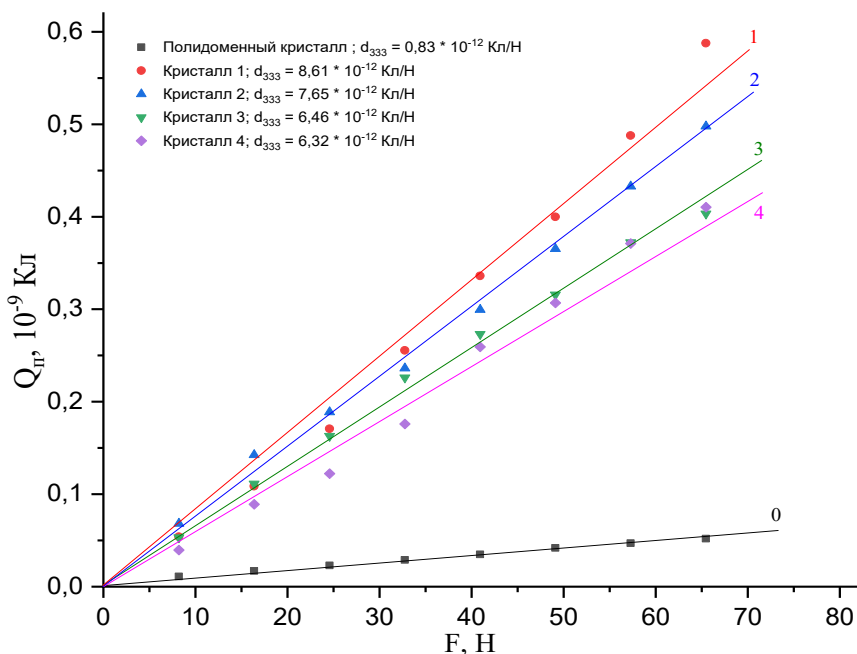


Рис. 2. Зависимости $Q_p(F)$ для $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

Оптическое качество монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ оценивали по количеству центров рассеяния, обусловленных дефектами структуры и внутренними напряжениями, возникающими в процессе роста и последующей технологической обработки, а также присутствием примесных катионов. Описание установки и методика измерений приведены в [9]. Результаты расчета плотности микродефектов в полученных образцах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета плотности микродефектов в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$

| Кристалл | Количество рядов | Суммарное количество центров рассеяния | Среднее количество центров рассеяния в ряду | Плотность микродефектов, см^{-3} |
|----------|------------------|--|---|---|
| 1 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 25 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 25 | 0 | 0 | 0 |

Результаты экспресс-оценки оптического качества полученных образцов выявили полное отсутствие как протяженных оптических дефектов, так и центров рассеяния во всех четырех исследуемых кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$.

Выводы

Для получения серии кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ с постоянным содержанием эрбия и различным содержанием цинка была разработана технологическая схема комбинированного введения примесей путем последовательного применения методов твердофазного и прямого легирования при введении Er и Zn соответственно.

Методом твердофазного синтеза — грануляции смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ — была получена легированная шихта $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$ конгруэнтного состава, второй легирующий компонент, цинк, вводился непосредственно в шихту перед выращиванием кристалла в виде оксида ZnO. Определены оптимальные условия выращивания методом Чохральского из расплава кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$ с различным содержанием цинка. Осуществлен выбор режимов высокотемпературного отжига и ВТЭДО кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Путем измерения пьезомодуля d_{333} статическим методом произведен контроль результатов монодоменизации кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Поведена оценка оптического качества полученных образцов по количеству центров рассеяния в объеме кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$. Результаты исследований распределения легирующих примесей вдоль оси роста кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Er} : \text{Zn}$, отсутствие макро- и микродефектов в их объеме свидетельствуют об их высокой химической и оптической однородности.

Список источников

1. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Теплякова Н. А., Габаин А. А., Ефремов И. Н. Структурная однородность фоторефрактивных кристаллов LiNbO_3 (0.03–4.5 мол. % ZnO) // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120, № 4. С. 668–674.
2. Сидоров Н. В., Теплякова Н. А., Палатников М. Н. Влияние способа легирования на композиционную однородность и оптические свойства монокристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, № 1. С. 184–191.
3. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2017. 241 с.
4. Алёшина Л. А., Кадетова А. В., Сидорова О. В. Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2–2. С. 493–498.
5. Petris A., Heidari Bateni S., Vlad V. I., Alonzo M., Pettazzi F., Argiolas N., Bazzan M., Sada C., Wolfersberger D. and Fazio E. The r_{33} electro-optic coefficient of Er : LiNbO_3 // Journal of Optics. 2009. 12 (1), November.
6. Палатников М. Н., Кадетова А. В., Алёшина Л. А., Сидорова О. В., Жилин И. Е. Характер дефектов, возникающих в кристаллах ниобата лития при легировании // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1–3. С. 119–126.
7. Палатников М. Н., Сандлер В. А., Сидоров Н. В., Ефремов И. Н., Макарова О. В. Методы контроля степени униполярности крупногабаритных кристаллов LiNbO_3 // Приборы и техника эксперимента. 2020. № 3. С. 104–108.
8. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В., Шаскольская М. П. Акустические кристаллы: справочник / под ред. М. П. Шаскольской. М., Наука, 1982. 632 с.
9. Маслбоева С. М., Ефремов И. Н., Бирюкова И. В., Палатников М. Н. Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 11. С. 1208–1214.

References

1. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Teplyakova N. A., Gabain A. A., Efremov I. N. Strukturnaya odnorodnost' fotorefraktivnykh kristallov LiNbO_3 (0.03–4.5 mol. % ZnO) [Structural homogeneity of photorefractive crystals LiNbO_3 (0.03–4.5 mol % ZnO)]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2016, vol. 120, no. 4, pp. 668–674. (In Russ.).
2. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Vliyanie sposoba legirovaniya na kompozitsionnuyu odnorodnost' i opticheskie svoystva monokristallov $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ [Influence of the alloying method on the composite homogeneity and optical properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ single crystals]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2022, vol. 130, no. 1, pp. 184–191. (In Russ.).

3. 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 heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, Izd-vo KNC RAN, 2017, 241 p. (In Russ.).
4. Alyoshina L. A., Kadetova A. V., Sidorova O. V. Strukturnye osobennosti legirovannykh kristallov niobata litiya [Structural features of doped lithium niobate crystals]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center RAS], 2018, vol. 9, no. 2–2, pp. 493–498. (In Russ.).
5. Petris A., Heidari Bateni S., Vlad V. I., Alonzo M., Pettazzi F., Argiolas N., Bazzan M., Sada C., Wolfersberger D., Fazio E. The r33 electro-optic coefficient of Er : LiNbO₃. *Journal of Optics*, 2009, 12 (1), 015205.
6. Palatnikov M. N., Kadetova A. V., Alyoshina L. A., Sidorova O. V., Zhilin I. E. Kharakter defektov, vznikayushchih v kristallakh niobata litiya pri legirovanii [Nature of defects in lithium niobate crystals during doping]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center RAS], 2019, vol. 10, no. 1–3, pp. 119–126. (In Russ.).
7. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Efremov I. N., Makarova O. V. Metody kontrolya stepeni unipolyarnosti krupnogabaritnykh kristallov LiNbO₃ [Methods for Controlling the Unipolarity Degree of Large-Scale LiNbO₃ Crystals]. *Pribory i tekhnika eksperimenta* [Instruments and Experimental Technique], 2020, no. 3, pp. 104–108. (In Russ.).
8. Blistanov A. A., Bondarenko V. S., Perelomova N. V., Shaskol'skaya M. P. *Akusticheskie kristally* [Acoustic Crystals]. Moscow, Nauka, 1982, 632 p. (In Russ.).
9. Masloboeva S. M., Efremov I. N., Biryukova I. V., Palatnikov M. N. Poluchenie i issledovanie monokristalla niobata litiya, legirovannogo borom [Preparation and study of boron-doped lithium niobate single crystal]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, vol. 56, no. 11, pp. 1208–1214. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Н. Ефремов — младший научный сотрудник;

И. В. Бирюкова — кандидат технических наук;

О. Э. Кравченко — ведущий инженер;

М. Н. Палатников — доктор технических наук.

Information about the authors

I. N. Efremov — Junior Researcher;

I. V. Biryukova — PhD (Engineering);

O. E. Kravchenko — Leading Engineer;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering).

Статья поступила в редакцию 24.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 24.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 678.046.6
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.016

ГИДРОЛИЗАТЫ КОЛЛАГЕНА ИЗ ПЛАВАТЕЛЬНОГО ПУЗЫРЯ СЕВЕРНЫХ РЫБ: ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Анна Ильинична Исакова¹, Наталия Николаевна Петрова², Светлана Федоровна Артахина³

^{1, 2, 3}Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, Якутск, Россия

¹isa.a1@mail.ru

²pnn2002@mail.ru

³isf1990@mail.ru

Аннотация

Собраны данные по исследованию гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря северных видов рыб с помощью щелочно-солевого гидролиза. Приведены данные по молекулярной массе, среднему размеру частиц, структуре, микробиологическим показателям, наличию тяжелых металлов. Полученный гидролизат коллагена был опробован в медицинских целях, в также в технической сфере для модификации резин.

Ключевые слова:

гидролизат коллагена, плавательные пузыри, биологически активные системы, резина

Original article

COLLAGEN HYDROLYSATES OBTAINED FROM THE SWIM BLADDER OF NORTHERN FISH: PREPARATION AND APPLICATION

Anna I. Isakova¹, Natalia N. Petrova², Svetlana F. Artakhinova³

^{1, 2, 3}M. K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

¹isa.a1@mail.ru

²pnn2002@mail.ru

³isf1990@mail.ru

Abstract

This article contains data on the study of collagen hydrolyzate obtained from the swim bladder of northern fish species by alkaline-salt hydrolysis. Data on molecular weight, average particle size, structure, microbiological parameters, and heavy metals are given. The obtained collagen hydrolyzate was tested in a number of medical applications, as well as in the technical field for the modification of rubbers.

Keywords:

collagen hydrolyzate, swimming bladders, biologically active systems, rubber

В настоящее время гидролизованные белки широко используются в индустрии массового питания, медицине, ветеринарии и микробиологической промышленности. Их применяют также в качестве биологически активных добавок (БАД) к пище, специальных пищевых и кормовых ингредиентов. Они высоко ценятся в детской диетологии, применяются в рационах животных, в первую очередь, в качестве компонентов стартерных кормов молодняка. Широко используются в качестве основы питательных сред для культивирования клеток тканей и бактерий, в качестве незаменимого компонента питательных сред для выращивания микроорганизмов и их защитных сред, а также в качестве кровеостанавливающих губок, компонентов искусственной кожи и других средств доставки лекарственных препаратов. [1, 2]. Коллаген и его гидролизаты задействуют не только для производства медицинских изделий, БАДов и пищевых продуктов, но и в технических сферах: например, для модификации полимерных материалов в целях приближения свойств синтетических эластомеров к свойствам натурального каучука, а также для замены различных ингредиентов полимерных композиций в целях разработки экологически чистых материалов. Широкий спектр областей применения белковых продуктов вызывает значительный интерес у производителей и заставляет изыскивать новые источники сырья.

Коллаген представляет собой фибриллярный белок соединительной ткани и обладает рядом положительных свойств: отсутствием токсичности и канцерогенных свойств, слабой антигенностью, высокой механической прочностью и устойчивостью к тканевым ферментам, способностью образовывать комплексы с биологически активными веществами (гепарином, хондроитинсульфатом), стимуляцией регенерации собственных тканей организма [3]. Будучи введенным в синтетический каучук марки СКИ–3, направленным образом меняет свойства материала, улучшает когезионную прочность, клейкость, сопротивление раздиру и приближает синтетический каучук по комплексу свойств к натуральному каучуку.

Нами был найден новый экологически чистый источник коллагена для получения на его основе биodeградируемого, гипоаллергенного гидролизата. В качестве сырья были использованы плавательные пузыри северных видов рыб — отходы производства рыбоперерабатывающих компаний Республики Саха (Якутия). Отходы состояли из плавательных пузырей сиговых и других видов рыб. Уникальность северных видов рыб определяется богатым аминокислотным составом соединительной ткани, высокой концентрацией биологически активных веществ, поскольку эти факторы позволяют всему живому лучше адаптироваться к суровым условиям существования на Севере. Вначале исследований нами был использован плавательный пузырь осетра, однако, несмотря на уникальность и эффективность полученных продуктов, исследования пока не дали ожидаемого экономического эффекта. Если в случае использования осетра сырьевая база является ограниченной, то для остальных промысловых рыб таких проблем не существует. Могут быть использованы отходы сиговых рыб (омуля, сига, чира и др.), широко распространенных в Республике Саха (Якутия). Следует еще раз подчеркнуть, что данный вид сырья является отходом, который промышленным образом не перерабатывается. С этой точки зрения поиск новых областей применения гидролизатов коллагена, полученных из плавательных пузырей северных рыб, является актуальной и важной задачей.

Целью работы является разработка технологий гидролиза коллагена из плавательного пузыря северных рыб и изыскание рациональных путей применения полученного продукта в различных отраслях. Коллаген, входящий в состав разных видов рыб, имеет свои особенности химического состава, которые позволяют варьировать в определенных пределах состав и свойства получаемых на их основе материалов. Все это требует всестороннего изучения. Поскольку коллаген является высокомолекулярным полимером, в фармацевтической и косметической промышленности он в чистом виде не используется. Для лучшего проникновения в организм человека (фармацевтические препараты, мази, кремы) необходимо снизить молекулярную массу полипептидных цепей, то есть необходимо разработать оптимальную технологию гидролиза исходного сырья. Лишь с использованием метода расщепления молекулы коллагена образуется «активный» гидролизованный коллаген, который максимально усваивается организмом. Благодаря данному методу появляется максимально сбалансированный комплекс аминокислот, которые участвуют в развитии и восстановлении тканей.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований являлся коллаген из плавательного пузыря сиговых рыб. Плавательный пузырь подвергали щелочно-солевому гидролизу с последующей сублимационной сушкой. Полученный гидролизат исследовали различными методами, а также тестировали в медицинских экспериментах *in vivo* на подопытных крысах линии Wister. Кроме того, гидролизат коллагена был введен в эластомерные материалы на основе эпихлоргидринового каучука HydrinT6000, бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС–18, БНКС–28, полиизопренового каучука марки СКИ–3.

В ходе работы были исследованы молекулярная масса, размеры, структура, микробиологические показатели гидролизата коллагена, а также содержание тяжелых металлов самих плавательных пузырей. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом. Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Вискозиметрические измерения проводили на аппарате Laudaproline PVL 15 с капиллярным вискозиметром Уббелоде с диаметром 0,005 мм при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Размер частиц гидролизата определяли методом динамического рассеяния света, измерения проводили при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ на анализаторе частиц субмикронного диапазона NanosizerZS (Великобритания) с углом детектирования в 173 ° и 13 ° . В анализаторе используется гелий-неоновый

лазер мощностью 4 мВт, работающий на длине волны 633 нм. Структуру гидролизата коллагена исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM–7800F.

Наличие тяжелых металлов в плавательных пузырях определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре «Спектр 5–3». Также на базе Якутской республиканской ветеринарно-испытательной лаборатории были исследованы микробиологические показатели гидролизата коллагена.

Обсуждение результатов

Гидролизат коллагена получали из плавательных пузырей северных видов рыб, которые почти полностью состоят из коллагена [4]. Реакция щелочно-солевого гидролиза плавательных пузырей сводится к селективному разрушению, в основном к разрыхлению волокнистых структур, разрыву межмолекулярных связей, сохраняющих трехспиральную структуру исходного коллагена. Ход процесса описан в работе [5]. На рис. 1 представлены электронные микрофотографии плавательного пузыря омуля и гидролизата коллагена, полученного из него.

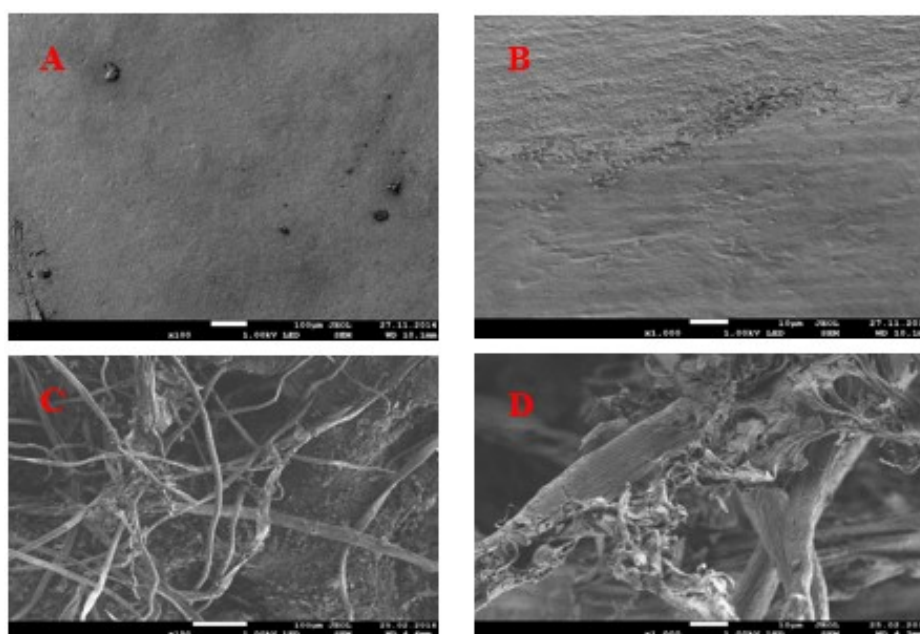


Рис. 1. Электронные микрофотографии плавательного пузыря омуля при разрешении $\times 150$ (A) и $\times 10000$ (B), а также гидролизата коллагена, полученного из него, при разрешении $\times 150$ (C) и $\times 1000$ (D)

На фотографиях при увеличении 150 и 1000 различимы фрагменты разрыхленной структуры, отдельные волокна коллагена, хаотично расположенные нити.

Результаты исследований показали, что молекулярная масса гидролизата коллагена, полученного из омуля, составляет 17521 г / моль, а средний размер частиц коллагена в водной суспензии — 65,62 нм (рис. 2), то есть в суспензии коллагена присутствуют частицы нанодиапазона, что в дальнейшем может быть использовано для получения медицинских препаратов, косметологических средств, а также нанонаполнителей для полимерных материалов. Можно предположить высокую проницаемость гидролизатов коллагена через биологические барьеры кожи, высокую усвояемость организмом человека при потреблении в качестве БАД вследствие малых размеров, что открывает широкие перспективы для применения в различных областях.

При использовании гидролизата коллагена в медицинской и фармацевтической отраслях нужно быть уверенным, что он не содержит вредных веществ. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии было исследовано содержание свинца, кадмия, ртути, мышьяка, цинка, меди, ртути, марганца в плавательном пузыре омуля. Показано, что содержание этих элементов не превышает

предельно допустимых концентраций (ПДК). На последующих стадиях переработки для достижения безопасности продукта при контакте с организмом человека проводили диализ для удаления реагентов, используемых для гидролиза. Также на базе Якутской республиканской ветеринарно-испытательной лаборатории были исследованы микробиологические показатели полученного гидролизата коллагена (табл. 1), которые подтвердили его безопасность.

Содержание тяжелых металлов в плавательном пузыре были определены на спектрофотометре «Спектр 5–3» методом атомно-абсорбционного анализа. Результаты приведены в табл. 2.

Полученный гидролизат коллагена был опробован в экспериментах *in vivo* при лечении ран и обморожений по методике, изложенной в [6]. Продолжительность эксперимента составляла 14 сут. По сравнению с контрольной группой для ран, обработанных пленками и порошком из плавательного пузыря, в первые сутки изменения площади были несколько меньше, но заживление ран происходило на 2-е сут раньше, а также несколько уменьшались сроки образования грануляционной ткани.

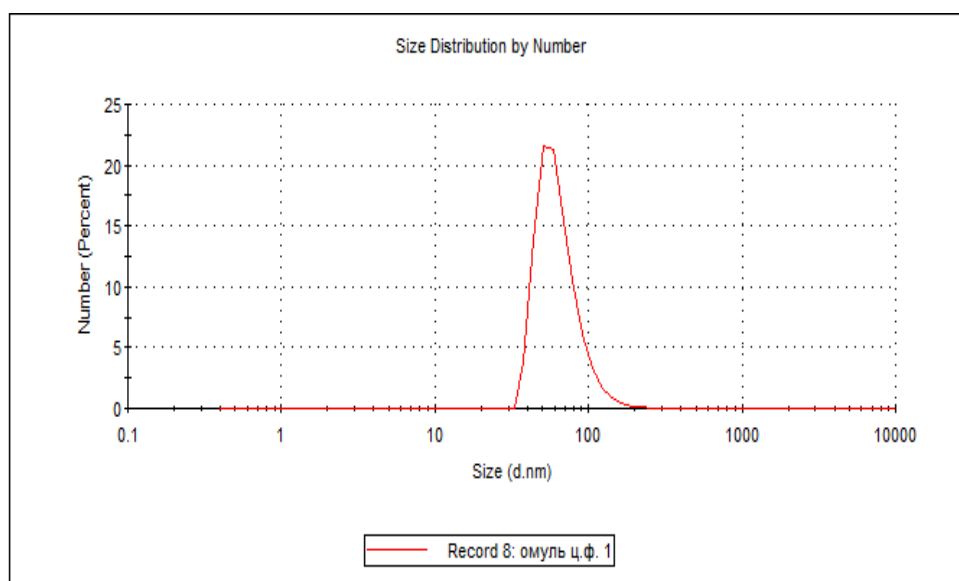


Рис. 2. Распределение частиц гидролизата коллагена в суспензии, полученной из плавательного пузыря омуля

Таблица 1

Микробиологические показатели гидролизата коллагена, полученного из плавательных пузырей северных видов рыб

| Показатель | Нормативные документы на методы исследований | Значение по нормативным документам | Фактические параметры |
|--|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Патогенные микроорганизмы, в том числе сальмонеллы | ГОСТ 31659–2012 | В образце массой 25 г не допускаются | Не обнаружены |
| КМАФАнМ*, КОЕ / г | ГОСТ 10444.15–94 | Не более $1 \cdot 10^4$ | $1,6 \cdot 10^3$ |
| БГКП** (колиформы) | ГОСТ 31747–2012 | В 0,1 г не допускаются | Не обнаружены |
| <i>E. coli</i> | ГОСТ 3072–2001 | То же | То же |
| <i>Staphylococcus aureus</i> | ГОСТ 31746–2012 | » | » |

* Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов.

** Бактерии группы кишечной палочки.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в плавательном пузыре северных видов рыб, мкг / кг

| Материал в сыром виде | Pb | Cd | Hg | As | Zn | Cu | Fe | Mn |
|-----------------------|----------------|--------------|----------------------|--------------------|-------------------|--------------|---------------|----------------|
| ПДК | 1,0 | 0,2 | 0,3 | 1,0 | 40,0 | 10,0 | – | – |
| Плавательный пузырь | 0,22 ± 0,01 | Не обнаружен | 0,00290 ± 0,00005 | 0,0072 ± 0,0003 | 17,868 ± 0,002 | 3,6 ± 0,1 | 22,3 ± 0,4 | 0,32 ± 0,07 |

Таким образом, гидролизат, полученный из плавательных пузырей северных видов рыб, которые являются новым малоисследованным источником сырья, может быть перспективным материалом для получения различных изделий и лекарственных средств для медицины, фармации, косметологии. Препараты на основе гидролизованного коллагена могут поддержать работоспособность иммунной системы, вывести токсины, замедлить процессы старения, восстановить ткани при больших нагрузках и пр. Разработанный гидролизат коллагена может применяться в качестве трансдермальных лекарственных препаратов для лечения ожогов, обморожений, а также в качестве лекарственных препаратов и косметических средств, БАД, предназначенной для корма крупного рогатого скота, домашних животных. Он может быть использован как исходный материал для получения искусственной кожи и костной ткани. Перспективные направления использования коллагена из северных пород рыб — создание «чернил» для биологических 3D-принтеров (биоразлагаемые контейнеры для стволовых клеток), таргетная доставка лекарственных препаратов.

Другая перспективная сфера применения гидролизата коллагена связана с его использованием в технической сфере. Гидролизаты из плавательного пузыря северных рыб были опробованы нами при производстве резинотехнических изделий уплотнительного назначения. Модификация резиновых смесей на основе эпихлоргидринового каучука марки HydrinT6000 (Япония) 3 мас. ч. гидролизата коллагена, введенными на 100 мас. ч. каучука, приводит к увеличению сопротивления раздиру на 12,8 % по сравнению с исходной резиной, не содержащей гидролизата. Физико-механические свойства при этом сохраняются на исходном уровне. Для резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков марок БНКС–18, БНКС–28, содержащих 3 мас. ч. гидролизата коллагена, значение остаточной деформации сжатия снижается на 17 и 20 % соответственно по сравнению с исходным материалом, что является положительным эффектом. При добавлении 3 мас. ч. гидролизата коллагена в резиновую смесь на основе БНКС–18 условная прочность при разрыве полученных материалов увеличивается на 30 %. Данный показатель незначительно снижается при модификации БНКС–26. Исследования морозостойкости резин на основе БНКС–18, которую оценивали по коэффициенту эластического восстановления после сжатия, показали, что введение гидролизата коллагена в рецептуру резин положительно влияет на их низкотемпературные свойства. Также при введении гидролизата коллагена наблюдается существенное увеличение скорости вулканизации в главном периоде: для резиновой смеси на основе БНКС–18 на 216 %, для БНКС–28 на 359 %, для ЭПХГ на 83 %. То есть подобное влияние позволит в будущем сократить продолжительность вулканизации резинотехнических изделий.

Таким образом, плавательные пузыри промысловых рыб как вид сырья обладают высокой экологичностью, при этом они являются отходами переработки. В экспериментах *in vivo* по применению пленок из коллагена из плавательного пузыря северных видов рыб в качестве медицинских средств для заживления ран подопытных животных установлено, что сокращается площадь раны, несколько уменьшаются сроки ее заживления, пленки не вызывают раздражающего действия и оказывают стимулирующее влияние на процессы заживления ран. При модификации резин на основе полярных каучуков гидролизат коллагена является полифункциональной добавкой, его можно рассматривать в качестве вторичного вулканизирующего агента, ускорителя вулканизации.

Список источников

1. Пат. 2612155 С1 Рос. Федерация, МПК А 23 J 1 / 00. Способ получения белковых гидролизатов / Пономарев В. В., Бикбов Т. М., Хабибулина Н. В.; заявитель и патентообладатель В. В. Пономарев. № 2015150716/2015-11-26 ; заявл. 26.11.2015 ; опубл. 02.03.2017, Бюл. № 7. 16 с.
2. Югай А. В. К вопросу актуальности использования нетрадиционных видов рыб на примере бычков семейства Cottidae // Известия ТИНРО (Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра). 2009. Т. 156. С. 341–347.
3. Хилькин А. М., Шехтер А. Б., Истранов Л. П., Леманев В. Л. Коллаген и его применение в медицине. М.: Медицина, 1976. 256 с.
4. Гармаева Д. К., Иванова С. В., Никифоров П. В., Аржакова Л. И. Результаты планиметрического анализа заживления кожных ран при аппликации тканевым клеем // Мат-лы III Межрег. науч.-практич. конф. с междунар. уч-м «Экология и здоровье человека на Севере». Якутск, 2012. С. 42–45.
5. Иванова С. Ф., Петрова Н. Н. Исследование коллагена из плавательного пузыря осетровых (Acipenseridae) и сиговых (Corogenidae) пород рыб // Вестник СВФУ. Серия 49. Технические науки. 2015. № 5. С. 51–59.
6. Гармаева Д. К., Петрова Н. Н., Иванова С. Ф., Никифоров П. В., Аржакова Л. И. Экспериментальный опыт применения биологического клея на основе местного сырья для заживления кожных ран // Якутский медицинский журнал. 2013. № 1 (41). С. 39–43.

References

1. Ponomarev V. V., Bikbov T. M., Khabibulina N. V. Sposob polucheniya belkovykh gidrolizatov [Method of protein hydrolysates obtaining]. Patent RF, no. 2612155 C1, 2017.
2. Yugaj A. V. K voprosu aktual'nosti ispol'zovaniya netradicionnykh vidov ryb na primere bychkov semejstva Cottidae [On the relevance of the use of non-traditional fish species on the example of gobies of the Cottidae family]. *Izvestiya Tikhookeanskogo nauchno-issledovatel'skogo rybohozyajstvennogo centra* [Proceedings of the Pacific Fisheries Research Center], 2009, vol. 156, pp. 341–347. (In Russ.).
3. Khil'kin A. M., Shekhter A. B., Istranov L. P., Lemenev V. L. *Kollagen i ego primeneniye v medicine* [Collagen and its application in medicine]. Moscow, Meditsina, 1976, 256 p. (In Russ.).
4. Garmaeva D. K., Ivanova S. V., Nikiforov P. V., Arzhakova L. I. Rezul'taty planimetriceskogo analiza zazhivleniya kozhnykh ran pri aplikacii tkanevym kleem [Results of planimetric analysis of skin wound healing with tissue glue application]. *Materialy III Mezhhregional'noj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Ekologiya i zdorov'e cheloveka na Severe"* [Proceedings of the III Interregional scientific-practical conference with international participation "Ecology and Human Health in the North"]. Yakutsk, 2012, pp. 42–45. (In Russ.).
5. Ivanova S. F., Petrova N. N. Issledovanie kollagena iz plavatel'nogo puzyrya osetrovyyh (Acipenseridae) i sigovyh (Corogenidae) porod ryb [Study of collagen from the swim bladder of sturgeon (Acipenseridae) and whitefish (Corogenidae) fish species]. *Vestnik SVFU. Seriya 49, Tekhnicheskie nauki* [Bulletin of of the North-Eastern Federal University. Series 49. Technical Sciences], 2015, no. 5, pp. 51–59. (In Russ.).
6. Garmaeva D. K., Petrova N. N., Ivanova S. F., Nikiforov P. V., Arzhakova L. I. Eksperimental'nyj opyt primeneniya biologicheskogo kleya na osnove mestnogo syr'ya dlya zazhivleniya kozhnykh ran [Experimental experience of using biological glue based on local raw materials for skin wound healing]. *Yakutskij Medicinskij zhurnal* [Yakutsk Medical Journal], 2013, no. 1 (41), pp. 39–43. (In Russ.).

Информация об авторах

А. И. Исакова — магистрант второго курса группы М–ХМ–20;

Н. Н. Петрова — доктор химических наук, доцент, профессор — заведующий Химическим отделением Института естественных наук;

С. Ф. Артахинова — старший преподаватель Химического отделения Института естественных наук.

Information about the authors

A. I. Isakova — Second Year Master Student of the M–XM–20 group, Institute of Natural Sciences;

N. N. Petrova — Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Professor the Head of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences;

S. F. Artakhinova — Senior Lecturer of the Chemical Department of the Institute of Natural Sciences.

Статья поступила в редакцию 19.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 19.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 530.182, 543.422.8
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.017

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

**Михаил Николаевич Палатников¹, Александра Владимировна Кадетова²,
Ольга Владимировна Сидорова³, Софья Владимировна Петрова⁴**

^{1, 2}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

^{3, 4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²ttyc9@mail.ru

³solvak@yandex.ru

⁴sonjapetrova61@gmail.com

Аннотация

Были выполнены расчёты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} методом, разработанным на основе теории диэлектриков Филлипсона и Ван-Ветхена и модели зарядовой связи Левина, для кристаллов ниобата лития, легированных цинком (3,43–5,84 мол. %). В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ на концентрационных зависимостях нелинейно-оптических коэффициентов наблюдаются несколько областей, имеющих максимумы и минимумы, наиболее заметные изменения нелинейно-оптических коэффициентов наблюдаются при пороговых концентрациях оксида цинка в расплаве. Легирование цинком увеличивает эффективность преобразования излучения второй гармоники, такие материалы более перспективны для применения в нелинейной оптике, чем номинально чистый кристалл ниобата лития.

Ключевые слова:

ниобат лития, нелинейно-оптическая восприимчивость, дефекты, структурные характеристики

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20–33–90038.

Original article

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH ZINC

Mikhail N. Palatnikov¹, Alexandra V. Kadetova², Olga V. Sidorova³, Sofya V. Petrova⁴

^{1, 2}. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{3, 4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

²ttyc9@mail.ru

³solvak@yandex.ru

⁴sonjapetrova61@gmail.com

Abstract

The coefficients of the second order nonlinear optical d_{ij} tensor were calculated by the method developed on the basis of the dielectrics theory of Phillipson and Van Wetchen and the Levin charge coupling model for lithium niobate crystals doped with zinc (3.43–5.84 mol %). In $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals, the concentration dependences of the nonlinear optical coefficients showed several regions with maxima and minima; the most noticeable changes in the nonlinear optical coefficients were observed at threshold concentrations of zinc oxide in the melt. Doping with zinc increases the conversion efficiency of the second harmonic radiation, such the crystals are more promising for use in nonlinear optics than a nominally pure lithium niobate crystal.

Keywords:

lithium niobate, nonlinear optical susceptibility, defect structure, structural characteristics

Acknowledgments:

the research was supported by Russian Foundation for Basic Research within the scientific project No. 20–33–90038.

Кристаллы ниобата лития — нелинейно-оптические материалы, в которых под воздействием оптического излучения высокой интенсивности происходит эффективное преобразование второй гармоники, а также возможна генерация суммарной частоты, разностной частоты и параметрическая генерация. Было показано, что нелинейные свойства таких материалов зависят от их дефектной структуры и для улучшения

характеристик кристаллов их легируют различными примесями, что влияет на структурное состояние и, как следствие, на формирование присущих свойств [1, 2]. Авторами работы [3] было показано, что в кристаллах, легированных цинком, значительно подавляется эффект фоторефракции и такие материалы перспективны для использования в нелинейной оптике.

В данной работе проводилась теоретическая оценка эффективности преобразования второй гармоники в кристаллах, легированных цинком (3,43–5,84 мол. %), а также анализ поведения нелинейно-оптических (НЛО) восприимчивостей исследуемых кристаллов от концентраций цинка в кристалле.

Кристаллы ниобата лития, легированные цинком (3,43–5,84 мол. %), выращивались методом Чохральского. Легирующая примесь добавлялась в форме оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. Образцы для исследований были предоставлены Лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. Подробно методика приготовления шихты и выращивания кристаллов разного состава описана в работах [4, 5].

Расчёты коэффициентов нелинейного оптического тензора второго порядка d_{ij} проводились методом, разработанным на основе теории диэлектриков Филлипсона и Ван-Ветхена и модели зарядовой связи Левина [6, 7] с использованием данных о кристаллографической структуре (расстоянии между атомами в кислородном многограннике, периодах и объёме элементарной ячейки). Структурные исследования для данных кристаллов приведены в работе [8].

Было показано, что нелинейно-оптические свойства зависят от длин связей Nb–O, Li–O в соответствующих октаэдрах и суммарное значение восприимчивости может быть рассчитано как сумма вкладов χ^μ для связей различных типов [7]:

$$\chi = \sum_{\mu} F^{\mu} \chi^{\mu} = \sum_{\mu} N_b^{\mu} \chi_b^{\mu}, \quad (1)$$

где χ^μ — суммарная макроскопическая восприимчивость, которую имеет кристалл, в котором все связи типа μ ; F^μ — доля связей типа μ в данном кристалле; χ_b^μ — восприимчивость одной связи типа μ ; N_b^μ — число связей на кубический сантиметр.

Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла d_{ij} , определяющая интенсивность второй оптической гармоники, описывается тензором третьего ранга и рассчитывается по формуле:

$$d_{ij} = \sum_{\mu} \left\{ \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu(0,5)} \left(\frac{(Z_A^{\mu})^* + n(Z_B^{\mu})^*}{(Z_A^{\mu})^* - n(Z_B^{\mu})^*} \right) f_i^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} + \frac{G_{ij}^{\mu} N_b^{\mu} s(2s-1) \left[\frac{r_0^{\mu}}{r_0^{\mu} - r_c^{\mu}} \right]^2 f_c^{\mu} (\chi_b^{\mu})^2 \rho^{\mu}}{d^{\mu} q^{\mu}} \right\}, \quad (2)$$

где G_{ij}^{μ} — геометрический вклад связей типа μ , различие в размерах атомов $\rho^{\mu} = (r_A^{\mu} - r_B^{\mu}) / (r_A^{\mu} + r_B^{\mu})$; r_A^{μ} и r_B^{μ} — ковалентные радиусы атомов A и B ; r_0^{μ} — средние значения радиусов атомов A и B , Å; r_c^{μ} — радиус ядра и $r_c^{\mu} = 0,35r_0^{\mu}$; q^{μ} — заряд μ -й связи; Z_A^{μ} , Z_B^{μ} — число эффективных валентных электронов.

Ниобат лития LiNbO_3 (точечная группа симметрии $3m$) имеет три независимых нелинейных коэффициента $d_{311} \approx d_{131}$, d_{333} , d_{222} , допускаемых симметрией кристаллической решетки и условиями симметрии Клейнмана. Подробное описание методики расчёта для кристаллов ниобата лития как номинально чистого состава, так и легированных различными примесями приведено в работах [9, 10].

При расчёте d_{ij} для легированных кристаллов необходимо учитывать модель расположения примеси, искажения структуры при внедрении примеси, валентность и эффективный радиус примесного атома. В работе [8] было показано, что атомы Zn^{2+} занимают вакантные позиции лития в структуре, при замещении лития цинком появляются вакансии для сохранения условия электронейтральности кристалла. Для облегчения расчётов формулу кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ записываем как $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x/2\text{NbO}_3$, формально мы будем рассматривать наши кристаллы как бинарную смесь $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ и $(x/2)(\text{ZnNb}_2\text{O}_6)$. Проводим расчёты для LiNbO_3 и ZnNb_2O_6 отдельно, а затем комбинируем полученные результаты. Это оправдывается очень близкими ионными радиусами катионов Li^+ и Zn^{2+} . Граф структурной единицы ZnNb_2O_6 будет сложнее, чем для номинально чистого кристалла (рис. 1).

Каждое из двух соединений, образующих легированный кристалл, раскладывается на сумму одиночных связей, что приводит к следующим уравнениям валентности связей:

$$\text{LiNbO}_3 = \frac{1}{2}\text{LiO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2}\text{LiO}(s)_{3/2} + \frac{1}{2}\text{NbO}(l)_{3/2} + \frac{1}{2}\text{NbO}(s)_{3/2};$$

$$\text{ZnNb}_2\text{O}_6 = \frac{1}{2}\text{ZnO}(l)_2 + \frac{1}{2}\text{ZnO}(s)_2 + \frac{1}{2}\text{NbO}(l)_2 + \frac{1}{2}\text{NbO}(s)_2,$$

где l — длинные связи; s — короткие связи между катионом и кислородом в октаэдре.

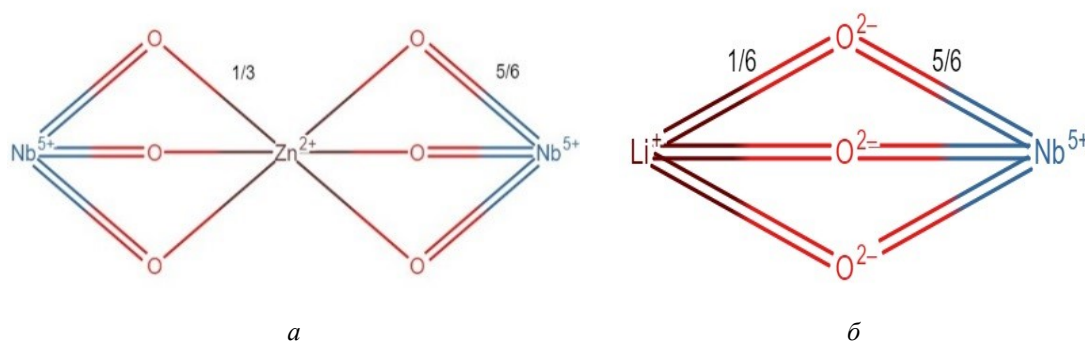


Рис. 1. Граф связей:

a — номинально чистый кристалл ниобата лития; b — кристалл ниобата лития, легированный цинком (ZnNb_2O_6)

В таблице приведены расчётные данные для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (3,43 мол. %). Для кристалла, состав которого близок к стехиометрическому, величины d_{ij} равны $d_{31} = -6,2698 \cdot 10^{-9}$ см / статВ, $d_{33} = 55,1022 \cdot 10^{-9}$ см / статВ, $d_{22} = 8,85323 \cdot 10^{-9}$ см / статВ. В кристалле, легированном цинком 3,43 мол. %, рассчитанные значения коэффициентов d_{ij} превышают таковые значения для кристалла стехиометрического состава. При внедрении цинка в позицию лития эффект преобразования возрастает, суммарное значение d_{ij} , с учётом возникших связей $\text{Zn}_{\text{Li}}\text{O}$, увеличивается.

Параметры химических связей, линейные и нелинейные оптические восприимчивости для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (3,43 мол. %), $\lambda = 1064$ нм

| Параметр связи μ | Химические связи в $(1-x)(\text{LiNbO}_3)$ | | | | Химические связи в $(x/2)(\text{ZnNb}_2\text{O}_6)$ | | | | |
|---|--|----------|----------|---|---|----------|----------|----------|--|
| | Li–O (l) | Li–O (s) | Nb–O (l) | Nb–O (s) | Zn–O (l) | Zn–O (s) | Nb–O (l) | Nb–O (s) | |
| d_{ij} , Å | 2,3299 | 2,1441 | 2,0849 | 1,832 | 2,3198 | 2,148 | 2,0849 | 1,832 | |
| f_c^μ | 0,6206 | 0,636 | 0,2056 | 0,2124 | 0,4492 | 0,4621 | 0,2256 | 0,2363 | |
| χ^μ | 3,3434 | 2,896 | 5,371 | 4,2812 | 4,0961 | 3,6085 | 4,5271 | 3,6599 | |
| q^μ/e | 0,1513 | 0,1688 | 0,5195 | 0,6274 | 0,2553 | 0,2828 | 0,5951 | 0,707 | |
| G_{22}^μ | -0,0431 | 0,0034 | -0,0588 | 0,0833 | -0,0436 | 0,0034 | -0,0588 | 0,0833 | |
| d_{22}^μ | 9,5201 | -0,5485 | 2,5491 | -2,3006 | 9,4531 | -0,5628 | 1,8714 | -1,8019 | |
| $\sum d_{22} 9,22 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | $\sum d_{22} 8,96 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | | |
| G_{31}^μ | 0,1703 | -0,1314 | -0,1872 | 0,1893 | 0,1711 | -0,1336 | -0,1872 | 0,1893 | |
| d_{31}^μ | -37,6166 | 21,8398 | 8,1292 | -5,2282 | -37,0968 | 22,7833 | 5,9681 | -4,0948 | |
| $\sum d_{31} -12,88 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | $\sum d_{31} -12,44 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | | |
| G_{33}^μ | 0,3902 | -0,0234 | -0,2792 | 0,1375 | 0,3857 | -0,0249 | -0,2792 | 0,1375 | |
| d_{33}^μ | -86,1892 | 3,8893 | 12,1244 | -3,7976 | -83,6033 | 4,2463 | 8,9012 | -2,9743 | |
| $\sum d_{33} -73,97 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | $\sum d_{33} -73,43 \cdot 10^{-9}$ см / статВ | | | | | |

Коэффициенты восприимчивости длинных и коротких связей одного типа, имеющие противоположные знаки геометрического фактора, «гасят» друг друга, что приводит к уменьшению суммарной восприимчивости по направлению.

Полученные результаты показывают, что вклад группы Li–O в эффективность генерации излучения второй гармоники больше, чем вклад группы Nb–O. Однако в линейные свойства вклад связей Nb–O больше, чем Li–O.

На рисунке 2 представлены концентрационные зависимости суммарных коэффициентов НЛО восприимчивостей для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (3,43–5,84 мол. %).

В кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ на кривых $d_{ij}(C)$ наблюдаются несколько областей, имеющих максимумы и минимумы, области соответствуют пороговым концентрациям в расплаве [8].

Значение коэффициентов d_{33} в разы превышают соответствующие значения коэффициентов d_{22} и d_{31} , это связано с величиной и знаком соответствующих геометрических факторов (G_{22} , G_{31}). Для удобства зависимости НЛО коэффициентов d_{33} построены в масштабе $d_{33} / 10$ (см. рис. 2).

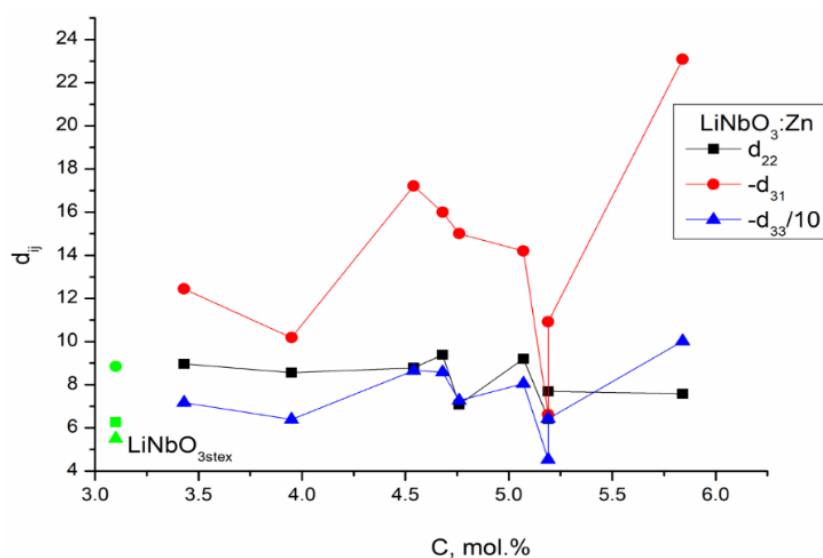


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов нелинейной восприимчивости для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (3,43–5,84 мол. %), полученных методом гомогенного легирования, и для кристалла стехиометрического состава

Полученные данные показывают, что в легированных цинком кристаллах увеличивается эффективность преобразования излучения второй гармоники, и они являются более подходящими для применения в нелинейной оптике, чем кристаллы номинально чистого состава.

Список источников

1. Xiangke He, Dongfeng Xue, Kenji Kitamura. Defects and domain engineering of lithium niobate crystals // *Materials Science and Engineering*. 2005. V. 120. P. 27–31.
2. Maaider K., Masaf N. and Khalil A. Stoichiometry-related defect structure in lithium niobate and lithium tantalite // *Indian Journal of Physics*. 2021. V. 95. P. 275–280.
3. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3\langle\text{Zn}\rangle$ / М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, О. В. Макарова, В. В. Ефремов, О. Э. Кравченко, В. И. Скиба, Н. В. Сидоров, И. Н. Ефремов // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
4. Палатников М. Н. и др. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: Изд-во 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. V. 291. P. 390–397.
6. Levine B. F. d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities // *Phys. Rev. B*. 1973. 7 (6). 2600. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2591>

- Phillips J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals // *Rev. Mod. Phys.* 1970. V. 42. P. 317. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.42.317>
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V. et al. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. V. 100 (8). P. 3703–3711. <http://doi:10.1111/jace.14851>
- Xue D., Betzler K., Hesse H. Second order nonlinear optical properties of In-doped lithium niobate // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 89. P. 849. <https://dx.doi.org/10.1063/1.1336563>
- Zhang S. Y. Investigation of chemical bonds on complex crystals // *Chin. J. Chem. Phys.* 1991. V. 4. P. 109.

References

- Xiangke He, Dongfeng Xue, Kenji Kitamura Defects and domain engineering of lithium niobate crystals. *Materials Science and Engineering*, 2005, vol. 120, pp. 27–31.
- Maaider K., Masaif N., Khalil A. Stoichiometry-related defect structure in lithium niobate and lithium tantalite. *Indian Journal of Physics*, 2021, vol. 95, pp. 275–280.
- Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Vyrashchivanie sil'no legirovannykh kristallov LiNbO₃ <Zn> [Cultivation of heavily doped LiNbO₃ <Zn> crystals]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2015, vol. 51, no. 4, pp. 428–432. (In Russ.).
- Palatnikov M. N. *Fundamental'nye aspekty tekhnologii sil'no legirovannykh kristallov niobata litiya* [Fundamental aspects of the technology of heavily doped lithium niobate crystals]. Apatity, Izdatelstvo KNC RAN, 2017, 241 p. (In Russ.).
- Palatnikov M. N. Growth and Concentration Dependencies of Rare-Earth Doped Lithium Niobate Single Crystals. *J. Cryst. Growth*, 2006, vol. 291, pp. 390–397.
- Levine B. F. d-Electron Effects on Bond Susceptibilities and Ionicities. *Phys. Rev. B*, 1973, no. 7 (6), pp. 2591–2600. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2591>
- Phillips J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Rev. Mod. Phys.*, 1970, vol. 42, pp. 317–356. <http://doi.org/10.1103/RevModPhys.42.317>
- Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V., Aleshina L. A., Kadetova A. V. Concentration threshold effect on properties of zinc-doped lithium niobate crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100 (8), pp. 3703–3711. <http://doi:10.1111/jace.14851>
- Xue D., Betzler K., Hesse H. Second order nonlinear optical properties of In-doped lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, pp. 849–854. <https://dx.doi.org/10.1063/1.1336563>
- Zhang S. Y. Investigation of chemical bonds on complex crystals. *Chin. J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 4, pp. 109–115.

Информация об авторах

А. В. Кадетова — аспирант;
М. Н. Палатников — доктор технических наук;
О. В. Сидорова — кандидат физико-математических наук;
С. В. Петрова — студентка.

Information about the authors

A. V. Kadetova — Postgraduate Student;
M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering);
O. V. Sidorova — PhD (Physics & Mathematics);
S. V. Petrova — Student.

Статья поступила в редакцию 26.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 26.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 546.47,33
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.018

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА ЦИНКА В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Константин Олегович Камалов¹, Фарсил Ибрагимович Ахмаров², Степан Андреевич Чикишев³

^{1, 2, 3}Вятский государственный университет, Киров, Россия

¹usr00705@vyatsu.ru

²usr00014@vyatsu.ru

³stud115420@vyatsu.ru

Аннотация

Исследование растворов, полученных в процессе выщелачивания цинксодержащего сырья, позволяет решить экологические проблемы, связанные с необходимостью более полной переработки сырья и ликвидации как новых, так и накопившихся ранее отходов, а также дополнительно получить ценные компоненты. Целью настоящей работы явилось исследование растворимости оксида цинка в растворах гидроксида натрия в различном интервале температур и концентраций.

Ключевые слова:

оксид цинка, гидроксид натрия, раствор цинката натрия

Original article

INVESTIGATION OF THE SOLUBILITY OF ZINC OXIDE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

Konstantin O. Kamalov¹, Farsil I. Akhmarov², Stepan A. Chikishev³

^{1, 2, 3}Vyatka State University, Kirov, Russia

¹usr00705@vyatsu.ru

²usr00014@vyatsu.ru

³stud115420@vyatsu.ru

Abstract

The study of solutions obtained during the leaching of zinc-containing raw materials makes it possible to solve environmental problems associated with the need for more complete processing of raw materials and the elimination of both new and previously accumulated waste, as well as additionally obtain valuable components. The purpose of this work was to study the solubility of zinc oxide in sodium hydroxide solutions at different ranges of temperature and concentrations.

Keywords:

zinc oxide, sodium hydroxide, sodium zincate solution

Одной из стадий гидрометаллургического цикла с целью более полного извлечения ценных компонентов из цинксодержащих материалов является щелочное выщелачивание. Определенный теоретический и практический интерес представляет получение оксида цинка из производственных отходов выщелачиванием растворами гидроокисей натрия и калия с дальнейшим разложением цинкатного раствора [1]. В растворах щелочи оксид цинка образует цинкатные растворы, характерной особенностью которых является их малая устойчивость во времени. Это явление, называемое «старением», выражается в том, что оксид цинка, растворяясь в щелочи, образует в первый момент малоустойчивые растворы, содержащие избыток цинка, который со временем выпадает в осадок в форме оксида или гидроксида цинка [2]. На диаграмме $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$ имеется относительно небольшое поле устойчивых при 30 °С растворов цинката натрия. Любой раствор, состав которого окажется вне устойчивого поля, подвержен разложению, то есть со временем из раствора выделяется осадок и образуется устойчивый раствор. Поле устойчивых растворов цинката натрия ограничено изотермами растворимости ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, существующих в донной фазе [3]. В зависимости от концентрации щелочи и оксида цинка в растворе эти соединения могут выпасть в осадок при «старении» цинкатного раствора. При этом получают перенасыщенные окисью цинка растворы. На основании указанных диаграмм предлагается готовить растворы цинкатов методом насыщения концентрированной щелочи окисью цинка при нагревании. Эти растворы легко стабилизируются при прибавлении к ним небольших количеств раствора щелочи с таким расчетом, чтобы состав полученной смеси ввести в поле устойчивых растворов.

В связи с вышеизложенным, становится актуальным вопрос повышения растворимости оксида цинка в растворах гидроксида натрия. Целью исследований являлось изучение растворимости оксида цинка в растворах гидроксида натрия в более широком интервале температур. Нами была изучена растворимость оксида цинка в интервале температур 60–100 °С концентраций гидроксида натрия от 11,2 до 50,1 % мас. с отбором проб в интервале времени от 10 до 120 мин.

Кинетика процесса выщелачивания шлаков изучалась на растворении оксида цинка в растворах гидроксида натрия. Эксперименты проводились в реакторе, снабженном механической мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником и термометром. Реактор термостатировался, вследствие чего поддерживалась температура с точностью $\pm 0,1$ °С. В экспериментах использовались исходные вещества квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.». Растворение проводилось при различных соотношениях масс оксида цинка и раствора гидроксида натрия (Т : Ж). Жидкая фаза через определенные промежутки времени анализировались на содержание цинка по методике [4] комплексонометрически с индикатором эриохромом черным Т при pH = 9–10.

В таблице 1 приведены результаты экспериментов по исследованию кинетики растворения оксида цинка в растворе гидроксида натрия.

Таблица 1

Кинетика растворения оксида цинка в растворе гидроксида натрия

| Концентрация NaOH, % | Т : Ж | °С | Концентрация цинка в растворе, г / л | | | | |
|----------------------|--------|-----|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | Время отбора пробы, мин | | | | |
| | | | 10 | 30 | 60 | 90 | 120 |
| 11,2 | 1 : 15 | 60 | 10,2 | 10,0 | 9,3 | 9,7 | 9,8 |
| 11,2 | 1 : 15 | 80 | 9,9 | 10,1 | 10,3 | 10,3 | 10,1 |
| 11,2 | 1 : 15 | 100 | 9,0 | 9,8 | 9,9 | 9,8 | 9,9 |
| 20 | 1 : 15 | 60 | 32,5 | 36,5 | 32,0 | 36,5 | 36,9 |
| 20 | 1 : 10 | 60 | 33,0 | 31,7 | 37,1 | 34,4 | 36,0 |
| 20 | 1 : 5 | 60 | 28,0 | 30,1 | 29,0 | 30,5 | 30,5 |
| 29,8 | 1 : 15 | 60 | 75,5 | 79,6 | 79,8 | 80,9 | 83,3 |
| 29,8 | 1 : 10 | 60 | 79,3 | 86,5 | 87,7 | 84,7 | 84,3 |
| 29,8 | 1 : 5 | 60 | 85,4 | 86,5 | 87,1 | 87,1 | 87,9 |
| 36,6 | 1 : 15 | 60 | 65,01 | 65,8 | 70,2 | 70,2 | 68,9 |
| 36,10 | 1 : 10 | 60 | 91,0 | 91,6 | 93,7 | 93,8 | 93,8 |
| 36,6 | 1 : 5 | 60 | 107,3 | 127,2 | 127,0 | 124,0 | 124,6 |
| 39,7 | 1 : 15 | 60 | 59,3 | 62,6 | 63,6 | 63,6 | 62,8 |
| 39,7 | 1 : 10 | 60 | 60,9 | 62,6 | 63,6 | 63,7 | 65,2 |
| 39,7 | 1 : 5 | 60 | 93,1 | 95,3 | 97,6 | 96,9 | 96,3 |
| 44,9 | 1 : 17 | 60 | 86,8 | 88,6 | 90,7 | 92,4 | 92,2 |
| 44,9 | 1 : 5 | 60 | 84,5 | 84,4 | 84,2 | 84,7 | 84,5 |
| 50,1 | 1 : 7 | 60 | 86,2 | 99,9 | 121,1 | 125,3 | 128,1 |
| 50,1 | 1 : 5 | 60 | 85,9 | 87,1 | 88,6 | 89,1 | 89,3 |
| 50,1 | 1 : 3 | 60 | 82,7 | 83,0 | 85,4 | 86,3 | 87,6 |

Из таблицы 1 видно, что растворимость оксида цинка в растворе щелочи не зависит от температуры. Так, при изменении температуры от 60 до 100 °С при одинаковом соотношении масс твердой и жидкой фаз и концентрации щелочи 11,2 % содержание цинка в растворе колеблется в пределах 9–10 г / л. Растворение оксида цинка в растворах щелочи низкой концентрации происходит в течение первых 10 мин.

При дальнейшем увеличении времени растворения содержание цинка в растворе увеличивается незначительно. В растворах щелочи средней концентрации не достигается насыщение раствора цинком в первые 10 мин. Однако перемешивание в течение 2 ч также не приводит к насыщению раствора

цинком. Максимальное растворение оксида цинка достигнуто при концентрации щелочи 36,5 %. Вероятно, при дальнейшем увеличении концентрации щелочи скорость «старения» цинкатного раствора превышает скорость растворения оксида цинка. Содержание цинка в растворе при средних и высоких концентрациях щелочи колеблется от 80 до 100 г / л.

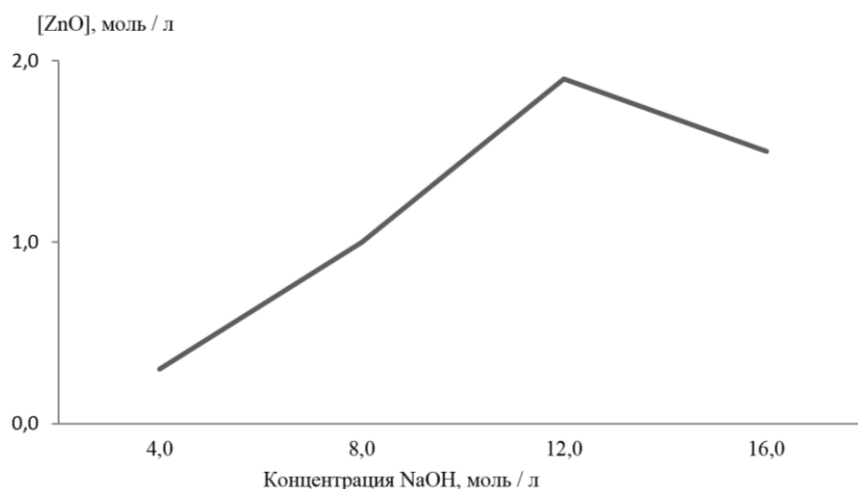
В таблице 2 приведены значения растворимости оксида цинка (моль / л) в растворе гидроксида натрия различной концентрации при 60 °С.

Таблица 2

Содержание оксида цинка в растворе щелочи NaOH различной концентрации

| Количество цинка в растворе, г / л | Содержание оксида цинка в растворе, моль / л | Концентрация NaOH | | Щелочной модуль |
|------------------------------------|--|-------------------|----------|-----------------|
| | | % | моль / л | |
| 9,8 | 0,150 | 11,2 | 3,15 | 10,5 |
| 36,9 | 0,564 | 20,0 | 6,12 | 5,4 |
| 87,9 | 1,345 | 29,8 | 9,85 | 3,66 |
| 124,6 | 1,906 | 36,6 | 12,81 | 3,36 |
| 96,3 | 1,473 | 39,7 | 14,17 | 4,81 |
| 84,6 | 1,293 | 44,9 | 16,6 | 6,42 |
| 87,6 | 1,34 | 50,17 | 19,31 | 7,2 |

На рисунке приведена зависимость содержания оксида цинка в растворе гидроксида натрия при температуре 60 °С.



Содержание цинка (в пересчете на оксид) в растворе NaOH

В интервале концентраций гидроксида натрия 11,2–50,1 % мас. при температурах 60–100 °С растворение основной массы оксида цинка происходит в начальные 10 мин. Скорость растворения высокодисперсного оксида цинка настолько велика, что концентрация цинка в растворе приближается к области насыщения независимо от температуры в пределах 60–100 °С. В связи с тем что температура не оказывает существенного влияния на растворимость, растворение оксида цинка необходимо осуществлять при температурах не выше 60 °С. Однако при температуре ниже 40 °С происходит рост вязкости растворов гидроксида и цинката натрия средней и высокой концентрации, поэтому растворение необходимо осуществлять в интервале температур 40–60 °С.

Основным фактором, влияющим на насыщение раствора оксидом цинка, является концентрация щелочи. Наименьший расход щелочи при максимальном растворении оксида цинка наблюдается при концентрации NaOH 29–35 %. Такие концентрации могут быть рекомендованы для приготовления цинкатных растворов из оксида цинка.

Список источников

1. Николаева Н. С., Иванов В. В., Шубин А. А., Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. № 3. С. 153–173.
2. Изучение условий растворимости окиси цинка в растворах едкого натра / Г. Н. Сосновский, П. Ген, Т. В. Гумейко и др. // Физико-химические исследования в гидрометаллургии цветных металлов: сб. ст. Иркутск, 1975. С. 154–159.
3. Сочеванов В. Г. Метод получения устойчивых растворов цинката натрия и калия // ЖОХ. 1952. Т. 22, № 7. С. 1073–1078.
4. ГОСТ 10398–2016. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения основного вещества: принят 28.06.2016; действует с 01.01.2018.

References

1. Nikolaeva N. S., Ivanov V. V., Shubin A. A. Sintez vysokodispersnyh form oksida cinka: himicheskoe osazhdenie i termoliz [Synthesis of highly dispersed forms of zinc oxide: chemical precipitation and thermolysis]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of the Siberian Federal University. Chemistry], 2010, no. 3, pp. 153–173. (In Russ.).
2. Sosnovskij G. N., Gen P., Gumejko T. V. et al. Izuchenie uslovij rastvorimosti okisi cinka v rastvorah edkogo natra [Study of conditions of solubility of zinc oxide in caustic soda solutions]. *Fiziko-himicheskie issledovaniya v gidrometallurgii cvetnyh metallov: sbornik statej* [Physico-chemical research in hydrometallurgy of non-ferrous metals: collection of articles]. Irkutsk, 1975, pp. 154–159. (In Russ.).
3. Sochevanov V. G. Metod polucheniya ustojchivyh rastvorov cinkata natriya i kaliya [Method for obtaining stable solutions of sodium and potassium zincate]. *Zhurnal obshchej khimii* [Journal of General Chemistry], 1952, vol. 22, no. 7, pp. 1073–1078. (In Russ.).
4. GOST 10398–2016. Reaktivy i osobo chistye veshchestva. Kompleksonometricheskij metod opredeleniya osnovnogo veshchestva [GOST 10398–2016. Reagents and particularly pure substances. Complexometric method for the determination of the main substance].

Информация об авторах

К. О. Камалов — старший преподаватель;
Ф. И. Ахмаров — кандидат технических наук;
С. А. Чикишев — студент.

Information about the authors

K. O. Kamalov — Senior Lecturer;
F. I. Akhmarov — PhD (Engineering);
S. A. Chikishev — Student.

Статья поступила в редакцию 16.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 16.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 622.765.061
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.019

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ С НИТРИЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

**Юлия Сергеевна Каменева¹, Елена Владимировна Черноусенко²,
Галина Викторовна Митрофанова³**

^{1, 2, 3}Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹Dgeremi@mail.ru

²chern@goi.kolasc.net.ru

Аннотация

В качестве возможных реагентов-собирателей для флотационного извлечения никеля и меди исследованы неионогенные органические реагенты Tecflote, отличающиеся структурой алкильных радикалов и числом функциональных групп. Методом беспенной флотации на пробе руды, обогащенной халькопиритом, показана эффективность их действия по отношению к извлекаемым сульфидам никеля и меди. Применение реагентов Tecflote в цикле рудной флотации обеспечило получение близких показателей по извлечению ценных металлов к показателям с традиционными реагентами.

Ключевые слова:

медно-никелевые руды, флотация, собиратели, халькопирит, пентландит

Original article

THE APPLICATION OF COLLECTORS WITH NITRILE FUNCTIONAL GROUPING FOR FLOTATION OF COPPER-NICKEL ORES

Yuliya S. Kameneva¹, Elena V. Chernousenko², Galina V. Mitrofanova³

^{1, 2, 3}Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹Dgeremi@mail.ru

²chern@goi.kolasc.net.ru

Abstract

Non-ionic organic Tecflote reagents, having different-structure alkyl radicals and different numbers of functional groups, are investigated as potential flotation collectors for flotation recovery of nickel and copper. The efficiency of their action in respect to recoverable nickel and copper sulfides, is shown by the method of non-frothing flotation of the ore sample treated with chalcopyrite. The application of Tecflote reagents in the ore flotation cycle provided similar indicators for the recovery of valuable metals to those with traditional reagents.

Keywords:

copper-nickel ore, flotation, collectors, chalcopyrite, pentlandite

Медно-никелевые руды составляют основу сырьевой базы производства тяжелых цветных металлов. В этих рудах, как правило, содержатся никель, медь, кобальт и сера. Самым распространенным методом обогащения медно-никелевых руд является флотация [1]. Для обеспечения комплексного извлечения всех ценных компонентов и улучшения технологических показателей обогащения остается актуальным вопрос разработки новых селективных реагентов и реагентных режимов для флотации руд.

Типичными реагентами-собирателями для флотации медно-никелевых руд являются ксантогенаты и аэрофлоты, которые взаимодействуют с поверхностью минералов через тиольный атом серы [2]. Данные реагенты эффективно извлекают минералы никеля и меди.

Цель настоящей работы — исследование органических реагентов-комплексообразователей Tecflote S10, S11, S12, S13 фирмы Nouryon в качестве возможных собирателей для выделения целевых минералов в концентрат и сокращения потерь ценных металлов с хвостами флотации. Изучены неионогенные реагенты, содержащие в своей структуре нитрильную функциональную группировку $-C \equiv N$ [3], способную за счет π^* - и d -орбиталей образовывать комплексные соединения с ионами переходных металлов.

Исследования флотируемости минералов меди и никеля с использованием рассматриваемых реагентов проводили методом беспенной флотации в трубке Халлимонта объемом 100 см³ на пробе медно-никелевой руды, обогащенной халькопиритом (МН-2), крупностью - 0,09 ... + 0,063 мм. Химический состав проб приведен в таблице.

Химический состав пробы МН–2, обогащенной халькопиритом

| Содержание, % | | | | Соотношение Ni / Cu |
|---------------|------|-------|-------|---------------------|
| Cu | Ni | Fe | S | |
| 14,48 | 5,67 | 41,55 | 31,52 | 2,55 / 1 |

Флотационные эксперименты проводили при различной концентрации реагентов от 0,5 до 280 мг / л. Ввиду нерастворимости реагентов Tecflote в воде, подача во флотацию происходила в виде раствора в гексане. Масса навески — 0,5 г, время флотации — 3 мин, что соответствовало 16 см³ вытесненного воздуха. рН флотации для всех опытов поддерживался на уровне 9,6.

На рисунках 1 и 2 показаны зависимости извлечения никеля и меди от концентрации реагентов. Для сравнения с результатами, полученными с использованием реагентов с нитрильной функциональной группировкой, проводили флотацию с бутиловым ксантогенатом (рис. 1).

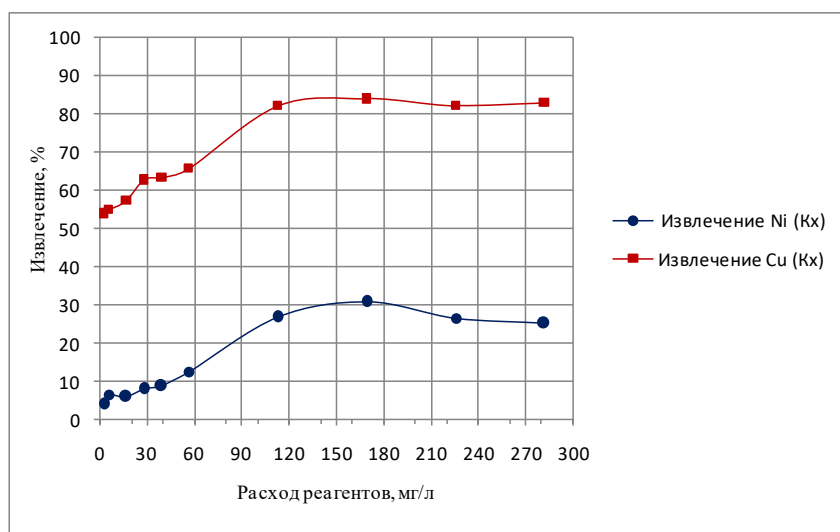


Рис. 1. Зависимость извлечения никеля и меди в пенный продукт флотации на пробе МН–2 при использовании бутилового ксантогената

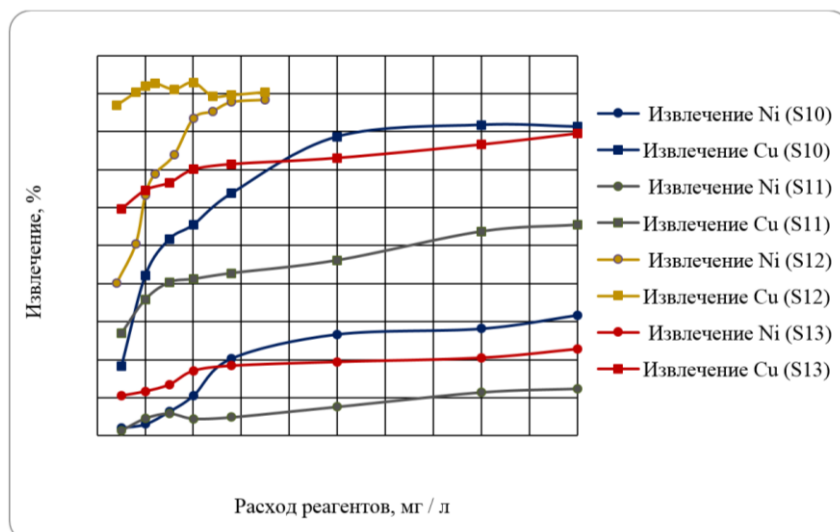


Рис. 2. Зависимость извлечения никеля и меди в пенный продукт флотации на пробе МН–2 при использовании реагентов Tecflote

Анализ кривых показал, что в случае использования традиционного сульфидрильного собирателя (см. рис. 1) максимальные показатели извлечения достигаются при концентрации 120–170 мг / л и составляют 30,7 и 83,8 % для никеля и меди соответственно.

На рисунке 2 видно, что максимальное извлечение меди и никеля в пенный продукт для всех исследуемых реагентов достигается уже при концентрации собирателей от 0,5 до 5 мг / л. В случае использования реагентов S10 и S13 получены близкие показатели по извлечению меди и никеля к показателям с использованием ксантогената. Реагент S11 в данной серии опытов оказался менее эффективным. Лучшее извлечение никеля и меди (88,4 и 90,4 %) достигнуто при применении реагента S12, причем при меньших концентрациях по сравнению с другими исследуемыми реагентами.

Халькопирит — один из основных минералов медно-никелевой руды, обладающий высокой природной гидрофобностью, превышающей гидрофобность минералов никеля (пентландита, пирротина), он флотируется в первую очередь. Эта закономерность отчетливо прослеживается для ксантогената и реагентов S10, S11, S13. Реагент S12 при увеличении расхода до 2 мг / л начинает проявлять близкую активность по отношению к минералам никеля и меди.

Рудную флотацию проводили на пробе тонковкрапленной труднообогатимой медно-никелевой руды Печенгского рудного поля с содержанием Ni \approx 0,5 % и Cu \approx 0,21 %, основными рудными минералами которой являются пирротин, пентландит, халькопирит и магнетит. Крупность питания флотации составила 97 % кл. - 0,071 мм. Опыты осуществлялись в открытом цикле в лабораторной механической машине «Механобр» с объемом камеры 0,75 л с проведением в открытом цикле основной и контрольной флотаций в щелочной среде (pH 9,6 ~ 9,8), создаваемой введением в операцию измельчения кальцинированной соды (3 кг / т). В качестве собирателей использовались реагенты Tecflote с общим расходом 200 г / т, наиболее близким к расходу бутилового ксантогената в стандартном режиме. Поскольку нитрильные реагенты обладают весьма слабыми пенообразующими свойствами, при флотации использовали в качестве вспенивателя бутиловый аэрофлот.

В результате флотационных экспериментов (рис. 3) показано, что реагенты Tecflote обладают достаточно высокой собирательной способностью к сульфидным минералам. При использовании рассматриваемых реагентов вместо ксантогената совместно с аэрофлотом достигаются близкие показатели по извлечению цветных металлов в черновой концентрат.

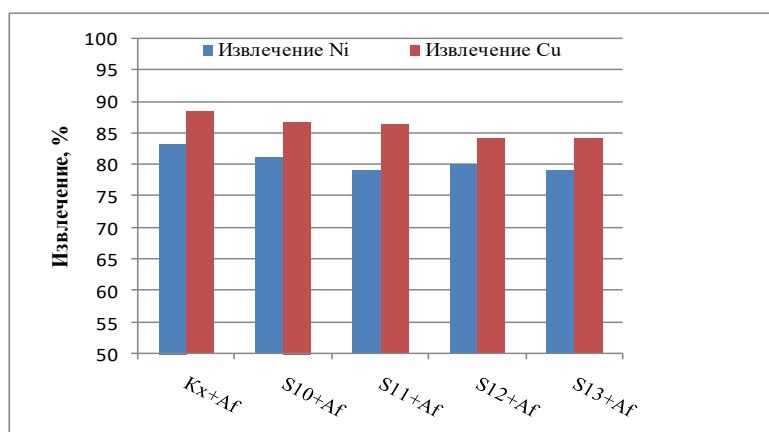


Рис. 3. Извлечение цветных металлов в пенный продукт флотации при использовании различных собирателей

Список источников

1. Технология обогащения руд цветных металлов / С. И. Полькин, Э. В. Адамов, К. П. Ковачев, Н. И. Семков, М.: Недра, 1979. 271 с.
2. Шубов Л. Я. Патентованные флотационные реагенты и их применение. М.: Недра, 1973.
3. Tagata J., Ross V. The Application of a Nitrile-based Collector in the Flotation of a Platreef PGM Ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2021. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08827508.2021.1920411>.

References

1. Pol'kin S. I., Adamov E. V., Kovachev K. P., Semkov N. I. *Tekhnologiya obogashcheniya rud cvetnyh metallov* [Technology of enrichment of non-ferrous metal ores]. Moscow, Nedra, 1979, 271 p. (In Russ.).
2. Shubov L. Ya. *Zapatentovannye flotacionnye reagenty i ikh primeneniye* [Patented flotation reagents and their applications]. Moscow, Nedra, 1973, 141 p. (In Russ.).
3. Taguta J., Ross V. The Application of a Nitrile-based Collector in the Flotation of a Platreef PGM Ore. *Mineral processing and extractive metallurgy review*, 2021. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08827508.2021.1920411>

Информация об авторах

Ю. С. Каменева — младший научный сотрудник;

Е. В. Черноусенко — старший научный сотрудник;

Г. В. Митрофанова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

Yu. S. Kameneva — Junior Researcher;

E. V. Chernousenko — Senior Researcher;

G. V. Mitrofanova — PhD (Technical Sciences), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 01.03.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 01.03.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья

УДК 669-1

doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.020

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СЕРЕБРОМ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ПЛАСТИН ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Артём Дмитриевич Горбенко¹, Михаил Александрович Каплан², Сергей Викторович Конушкин³, Елена Олеговна Насакина⁴, Константин Владимирович Сергиенко⁵, Александр Сергеевич Баикин⁶, Александр Юрьевич Иванников⁷, Михаил Анатольевич Севостьянов⁸

^{1–8}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹artemgorbenk@yandex.ru

²mishakaplan@yandex.ru

³venev.55@mail.ru

⁴nacakina@mail.ru

⁵shulf@yandex.ru

⁶baikinas@mail.ru

⁷aivannikov@imet.ac.ru

⁸cmakp@mail.ru

Аннотация

Рассматривается влияние легирования серебром на микротвердость нержавеющей стали. Показано снижение микротвердости с увеличением массовой доли серебра в составе стали.

Ключевые слова:

коррозионностойкие стали, новые материалы, микротвердость

Original article

EFFECT OF SILVER ALLOYING ON THE MICROHARDNESS OF STAINLESS STEEL PLATES

Artem D. Gorbenko¹, Mikhail A. Kaplan², Sergey V. Konushkin³, Elena O. Nasakina⁴, Konstantin V. Sergienko⁵, Alexander S. Baikin⁶, Alexander Yu. Ivannikov⁷, Mikhail A. Sevostyanov⁸

^{1–8}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹artemgorbenk@yandex.ru

²mishakaplan@yandex.ru

³venev.55@mail.ru

⁴nacakina@mail.ru

⁵shulf@yandex.ru

⁶baikinas@mail.ru

⁷aivannikov@imet.ac.ru

⁸cmakp@mail.ru

Abstract

The paper considers silver alloying effect on stainless steel microhardness. Microhardness decreases while the mass fraction of silver in the composition of steel increases.

Keywords:

corrosion-resistant steels, new materials, microhardness

Биотолерантность аустенитных нержавеющей сталей является значительным преимуществом при создании определенных видов протезов [1, 2], однако она не избавляет от существующего риска для пациента получить бактериальное заражение в ходе проведения необходимого хирургического вмешательства. Это может привести не только к болезни, но и к адсорбции органических молекул на поверхности имплантата [3]. Это явление приводит к образованию на поверхности материала биопленки, которая увеличивает коррозионный эффект и ухудшает самочувствие человека. Для борьбы с подобными угрозами применяемые стали подвергают легированию, наносят на изделия дополнительные покрытия и так далее. Обзор недавних исследований показал, что добавление серебра в материал протеза может придать им антибактериальные свойства, крайне полезные в борьбе с возбудителями инфекционных заболеваний [4]. Вследствие этого возник вопрос о влиянии легирования серебром на свойства самих сталей.

В ходе работы в вакуумных плавильных печах получены три состава коррозионностойкой стали 03X17H10 без добавления серебра — состав № 1, с содержанием серебра 0,2 мас. % — состав № 2 и 0,5 мас. % — состав № 3. Методом горячей прокатки из слитков были получены пластины, которые нарезались на образцы, запрессовывались в смолу и полировались.

В таблице представлены результаты определения микротвёрдости на микротвёрдомере ПМТ–3 по методу Виккерса. Из результатов следует, что увеличение массовой доли серебра в составе стали понижает микротвердость. Легирование стали 0,5 мас. % Ag понижает значение микротвердости примерно на 10 % в сравнении с составом № 1.

Результаты исследования микротвёрдости полученных сталей

| Микротвёрдость, HV | | |
|--------------------|------------|------------|
| состав № 1 | состав № 2 | состав № 3 |
| 273,56 | 258,49 | 247,13 |

Список источников

1. Колмаков А. Г., Иванников А. Ю., Каплан М. А., Кирсанкин А. А., Севостьянов М. А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 65, № 9. С. 619–650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650
2. ГОСТ 30208–94. Инструменты хирургические. Металлические материалы. Ч. 1. Нержавеющая сталь. М.: Изд-во стандартов, 2002. 7 с.
3. Rogers B. A., Little N. J. Surgical site infection with methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* after primary total hip replacement, *J. Bone & Joint Surgery — British* 90 (2008) 1537–1538.
4. Николаев Н. С., Любимова Л. В., Пчелова Н. Н., Преображенская Е. В., Алексеева А. В. Использование имплантатов с покрытием на основе двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода, легированного серебром, для лечения перипротезной инфекции // Травматология и ортопедия России. 2019. № 4.

References

1. Kolmakov A. G., Ivannikov A. Yu., Kaplan M. A., Kirsankin A. A., Sevost'yanov M. A. Korrozionnostojkie stali v additivnom proizvodstve [Corrosion-resistant steels in additive manufacturing]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaya metallurgiya* [Proceedings of Higher Educational Institutions. Ferrous Metallurgy], 2021, vol. 65, no. 9, pp. 619–650. (In Russ.).
2. GOST 30208–94. Instrumenty khirurgicheskie. Metallicheskie materialy. Chast' 1 Nerzhaveyushchaya stal' [GOST 30208–94. Surgical instruments. Metallic materials. Part 1 Stainless steel]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2002, 7 p.
3. Rogers B. A., Little N. J. Surgical site infection with methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* after primary total hip replacement. *J. Bone & Joint Surgery — British*, 2008, vol. 90, pp. 1537–1538.
4. Nikolaev N. S., Lyubimova L. V., Pchelova N. N., Preobrazhenskaya E. V., Alekseeva A. V. Ispol'zovanie implantatov s pokrytiem na osnove dvumerno-uporyadochennogo linejno-cepochchnogo ugleroda, legirovannogo serebrom, dlya lecheniya periproteznoj infekcii [The use of implants coated with silver-doped, double-stranded linear-chain carbon for the treatment of periprosthetic infection]. *Travmatologiya i ortopediya Rossii* [Traumatology and Orthopedics of Russia], 2019, no. 4, pp. 98–108. (In Russ.).

Информация об авторах

- А. Д. Горбенко** — инженер-исследователь;
М. А. Каплан — младший научный сотрудник;
С. В. Конушкин — кандидат технических наук, младший научный сотрудник;
Е. О. Насакина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
К. В. Сергиенко — младший научный сотрудник;
А. С. Баикин — кандидат технических наук, научный сотрудник;
А. Ю. Иванников — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Севостьянов — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. D. Gorbenko — Research Engineer;

M. A. Kaplan — Junior Researcher;

S. V. Konushkin — Candidate of Technical Sciences, Junior Researcher;

E. O. Nasakina — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

K. V. Sergienko — Junior Researcher;

A. S. Baikin — Candidate of Technical Sciences, Researcher;

A. Yu. Ivannikov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

M. A. Sevostyanov — Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 667.622.1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.021

ПОЛУЧЕНИЕ АНАТАЗНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА — НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГЕРМЕТИКОВ

Юрий Геннадьевич Киселев¹, Екатерина Сергеевна Щукина², Лидия Георгиевна Герасимова³

*^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹ju.kiselev@ksc.ru

²e.shchukina@ksc.ru

³l.gerasimova@ksc.ru

Аннотация

Известные технологии получения TiO₂ сложны и затратны по реактивам и энергетике. Из-за высокой степени спекаемости частиц диоксида титана в процессе прокаливания гидратного прекурсора требуется проводить несколько стадий измельчения продукта, а также модифицировать поверхность частиц TiO₂ для повышения технических характеристик, в том числе показателя маслостойкости. Разработан твердофазный процесс получения анатазного диоксида титана, основанный на термоллизе кристаллической соли титана (IV) — полупродукта сернокислотной переработки сфенового концентрата.

Ключевые слова:

диоксид титана, анатаз, наполнители, герметики, масляное число

Original article

PRODUCTION OF ANATASE TITANIUM DIOXIDE — A FILLER FOR SPECIAL SEALANTS

Yuri G. Kiselev¹, Ekaterina S. Shchukina², Lidia G. Gerasimova³

*^{1, 2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹ju.kiselev@ksc.ru

²e.shchukina@ksc.ru

³l.gerasimova@ksc.ru

Abstract

Current TiO₂ technologies are complex and costly in terms of reagents and energy. Due to the high sinterability of the titanium dioxide particles, the calcination of the hydrate precursor requires several grinding stages of the product as well as TiO₂ particles surface modification to improve performance, including oil capacity. A solid-phase process for the production of anatase titanium dioxide has been developed based on the thermolysis of a crystalline titanium (IV) salt, a semi-product of sulfuric acid processing of sphene concentrate.

Keywords:

titanium dioxide, anatase, fillers, sealants, oil number

Введение

Мировое производство диоксида титана составляет около 5 млн тонн в год и охватывает 26 стран. Наиболее крупные производители — США (DuPont, Millennium Inorganic Chemicals, Kronos), Великобритания (Tioxide), Япония (Ishihara Sangyo Kaisha), Финляндия (Kemira Pigments) [1–4]. В России производство диоксида титана, по данным за 2020 г., составляет около 50 тыс. тонн в год, а потребность — до 80 тыс. т. Недостаток покрывается импортной продукцией.

Использование этого продукта охватывает достаточно широкий перечень областей: лакокрасочная промышленность — 60–70 % от общего производства; производство пластмасс — 20 %; бумаги — 10 %, а также производство косметических изделий, пищевых продуктов и др.

Выпускается диоксид титана в виде двух структурных модификаций — рутильной и анатазной. Последний продукт используется гораздо реже, что связано с его метастабильной структурой. Анатаз менее атмосферостоек, чем рутил, и гораздо хуже работает в составе лакокрасочных материалов (ЛКМ), полимеров, бумаги. При воздействии УФ-излучения происходит деструкция полимерных пленок, их разрушение, которое выражается в выцветании и мелении.

Однако имеются области использования диоксида титана, в которых предпочтение отдается именно анатазу. В частности, он используется в качестве фотокатализатора, способного разрушать органические соединения, а также для очистки выхлопных газов автомобилей путем их окисления до менее вредных для окружающей среды соединений. Также известна область, где используется анатаз в качестве наполнителя в составе кремнийорганических, фторосиликатных и полисульфидных герметизирующих материалов. Такие герметики применяются в авиакосмической отрасли. Основное требование, которое предъявляется к наполнителю, — высокая маслосъемкость (масляное число), обеспечивающая требуемые показатели герметиков по их вязкости и адгезии с герметизирующей поверхностью.

Исследования, результаты которых приведены в данной статье, выполнены по заказу Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ). В табл. 1 приведены основные показатели свойств анатазного диоксида титана, который использовался в ВИАМ для получения названных герметиков и который в настоящее время требует импортозамещения. Потребность в таком продукте исчисляется десятками тонн.

Таблица 1

Основные показатели свойств TiO_2 для герметиков (данные ВИАМ)

| Показатель | Значение |
|---|----------|
| Содержание TiO_2 анатаз, % не менее | 96,5 |
| Содержание влаги, % не более | 0,5 |
| pH водной вытяжки | 7,3–7,8 |
| Содержание SO_3 , % не более | 0,20 |
| Содержание частиц размером до 2 мкм, % не менее | 90 |
| Масляное число, мл / 100 г | 65–75 |

Обычно диоксид титана получают методом термического или парофазного гидролиза соответственно из сульфатных и хлоридных титановых растворов-прекурсоров, которые получают при переработке титаносодержащего сырья (ильменита, титанового шлака, рутила). Известные технологии сложны и затратны по реактивам и энергетике. Из-за высокой степени спекаемости частиц диоксида титана в процессе прокалывания гидратного прекурсора требуется проводить две стадии измельчения продукта на высокоскоростных мельницах, а также проводить модифицирование поверхности частиц для повышения технических характеристик, в том числе и показателя маслосъемкости.

Целью данной работы является разработка твердофазного процесса получения анатазного диоксида титана, основанного на термолизе кристаллического соединения, являющегося полупродуктом сернокислотной переработки сфенового концентрата.

Экспериментальная часть и результаты

Объектом исследования была титановая соль — аммоний титанилсульфат (АТС) — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$, полученная на пилотной установке «Сорбент» из сфенового концентрата (СК): 1 — СК, неочищенный от минеральных примесей апатита и нефелина; 2 — СК, очищенный от примесей в разбавленном растворе 75 г / л H_2SO_4 . При выщелачивании СК серной кислотой (580 г / л) титан (IV) переходил в сернокислый раствор, из которого при добавке сульфата аммония осаждали твердую фазу, которую отфильтровывали на нутч-фильтре и промывали раствором сульфата аммония при расходе $T : V_{CA} = 1 : 0,5$. Таким образом, были получены два образца — «грязная» (1.СА) и «чистая» (2.СА) АТС. Для проведения экспериментов образцы дополнительно промывали ацетоном для удаления «маточника» — пробы 1.А и 2.А.

Нами выбран твердофазный способ получения анатаза из АТС, основанный на высокотемпературной обработке соли.

Методом ТГА на ТГ/ДСК-анализаторе STA 409 PC/PG (NETZSCH, Германия) установлены потери массы исследуемой пробы АТС при её термической обработке (рис. 1). Термолиз АТС сопровождается потерей свободной и кристаллизационной воды, разложением сульфата аммония, удалением SO_3 , кристаллизацией диоксида титана. Перечисленные процессы протекают как последовательно, так и параллельно. Нами была выбрана температура прокалывания, при которой не происходит преобразование структуры анатаза в рутил — не более 750 °С.

При выбранной температуре были проведены запланированные эксперименты. На рис. 2, а и б приведены дифрактограммы образцов, полученных при прокаливании АТС в течение 2 и 4 ч.

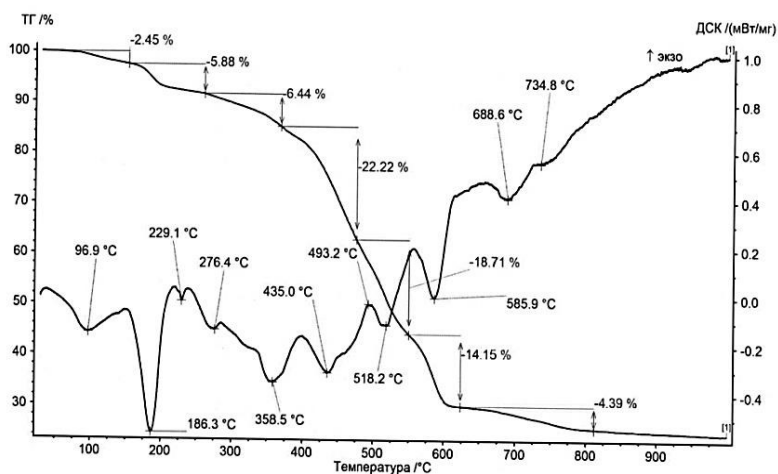


Рис. 1. ТГ и ДСК образца АТС

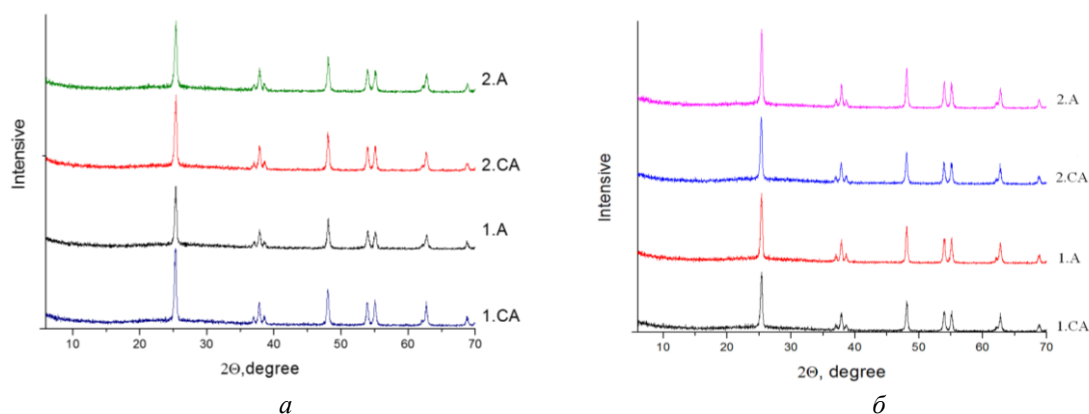


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных при прокаливании АТС:
 а — в течение 2 ч; б — в течение 4 ч

Судя по расположению пиков, можно констатировать, что за промежуток времени в 2 ч происходит формирование структуры диоксида титана анатазной модификации. Однако интенсивность пиков и их расщепленность говорят о недостаточной степени стабилизации кристаллической решетки. С повышением продолжительности прокаливания до 4 ч указанные недостатки устраняются.

Титановая соль АТС получена в сульфатно-аммонийной системе с избыточным содержанием солевой массы. Поэтому в состав соли входит значительное количество сульфат-иона, связанного с аммонием и титаном. Причем с титаном связь более прочная. Поскольку содержание SO_3 в конечном продукте регламентируется, было проведено изучение влияния на этот показатель продолжительности прокаливания (табл. 2). Также было изучено влияние условий прокаливания на изменение поверхностных свойств частиц образующегося при этом TiO_2 ($S_{\text{уд.}}$, $V_{\text{пор}}$, $D_{\text{пор}}$) (табл. 3). Указанные показатели определяли с помощью анализатора поверхности TriStar 3020, работа которого основана на адсорбции — десорбции азота. Распределение частиц по размерам в прокаленных образцах определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц SHIMADZU SALD-201V (табл. 4).

При кратковременном прокаливании (до 2 ч) удаляется в основном SO_3 , связанная с ионом аммония. С повышением времени прокаливания увеличивается степень удаления SO_3 за счет нарушения связи с титаном. Тенденция характерна как для «грязной» АТС, так и для «чистой» соли.

Таблица 2

Состав диоксида титана после прокаливания, мас. %

| № | 1.СА | 1.СА | 1.А | 1.А | 2.СА | 2.СА | 2.А | 2.А |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| τ, ч прокалики | 2 | 8 | 2 | 8 | 2 | 8 | 2 | 8 |
| Al ₂ O ₃ | 0,31 | 0,32 | 0,31 | 0,32 | 0,14 | 0,04 | 0,08 | 0,07 |
| SiO ₂ | 0,12 | 0,11 | 0,07 | 0,03 | – | – | – | – |
| P ₂ O ₅ | 0,53 | 0,52 | 0,55 | 0,60 | 0,38 | 0,30 | 0,22 | 0,34 |
| SO ₃ | 0,64 | 0,43 | 0,52 | 0,39 | 0,24 | 0,14 | 0,11 | 0,13 |
| K ₂ O | 0,34 | 0,33 | 0,42 | 0,38 | 0,16 | 0,18 | 0,10 | 0,11 |
| CaO | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| TiO ₂ | 97,8 | 97,9 | 97,6 | 97,8 | 98,1 | 99,2 | 99,3 | 99,2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,26 | 0,32 | 0,32 | 0,34 | 0,10 | 0,08 | 0,12 | 0,12 |
| Nb ₂ O ₅ | 0,08 | 0,07 | 0,11 | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |

Таблица 3

Поверхностные свойства диоксида титана

| № пробы | τ, ч прокалики | S _{уд.} см ² / г | V _{пор.} , см ³ / г | | D _{пор.} , nm | |
|---|----------------|---|---|--------------|------------------------|--------------|
| | | | по адсорбции | по десорбции | по адсорбции | по десорбции |
| 1.СА | 2 | 33,76 | 0,098 | 0,098 | 12,013 | 11,938 |
| 1.СА | 8 | 28,64 | 0,078 | 0,078 | 11,424 | 11,442 |
| 1.А | 2 | 35,13 | 0,098 | 0,096 | 11,467 | 11,328 |
| 1.А | 8 | 26,57 | 0,075 | 0,075 | 11,674 | 11,484 |
| 2.СА | 2 | 41,17 | 0,120 | 0,120 | 11,910 | 12,430 |
| 2.СА | 8 | 32,64 | 0,071 | 0,071 | 8,734 | 8,844 |
| 2.А | 2 | 46,72 | 0,161 | 0,160 | 14,865 | 14,519 |
| 2.А | 8 | 35,06 | 0,091 | 0,089 | 10,400 | 10,958 |
| TiO ₂ -анатаз (ГОСТ 9808–86) | | 9,33 | 0,034 | – | 9,65 | – |

Таблица 4

Распределение частиц диоксида титана по размерам

| № оп. | τ прокалики, ч | Распределение частиц по размерам, мкм | | |
|-------|----------------|---------------------------------------|--------------|--------------|
| | | до 25 мас. % | до 50 мас. % | до 75 мас. % |
| 1.СА | 2 | 0,871 | 1,243 | 1,745 |
| 1.СА | 4 | 0,861 | 1,276 | 1,695 |
| 1.СА | 8 | 0,899 | 1,305 | 1,937 |
| 1.А | 2 | 1,340 | 1,983 | 2,897 |
| 1.А | 4 | 1,241 | 2,011 | 2,340 |
| 1.А | 8 | 0,902 | 1,295 | 1,826 |
| 2.СА | 2 | 1,386 | 2,337 | 3,488 |
| 2.СА | 4 | 1,398 | 2,221 | 3,456 |
| 2.СА | 8 | 1,526 | 2,275 | 3,550 |
| 2.А | 2 | 1,324 | 1,775 | 2,167 |
| 2.А | 4 | 1,213 | 1,345 | 1,760 |
| 2.А | 8 | 0,869 | 1,196 | 1,554 |

Повышение продолжительности прокаливания приводит к уплотнению структурной упаковки диоксида титана, что подтверждается уменьшением показателя удельной поверхности частиц и снижением их общего объема пор. Однако можно отметить, что по абсолютной величине названные показатели значительно выше, чем для традиционного диоксида титана. Этот факт является важным для достижения поставленной цели — получение диоксида титана с повышенной способностью к поглощению масла.

Диаграмма, представленная на рис. 3, типична практически для всех исследованных образцов диоксида титана. Основная масса точек, характеризующих размер частиц, укладывается максимум до 2,5 мкм. В табл. 4 приведены данные по размеру частиц диоксида титана относительно массы образца.

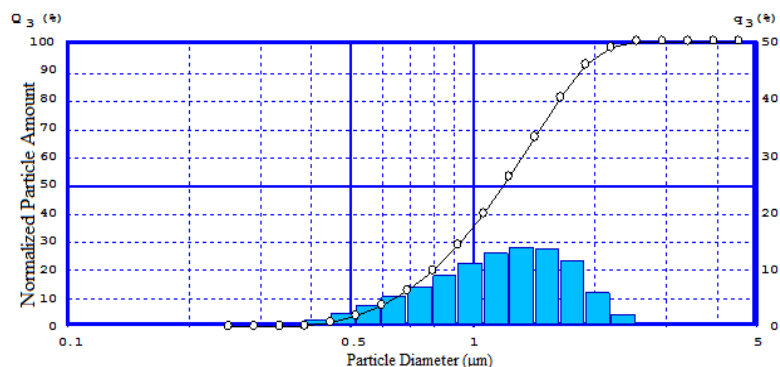


Рис. 3. Диаграмма распределения частиц по размерам

Технические характеристики, которые авторы контролировали и которые важны для использования диоксида титана в герметиках функционального назначения, приведены в табл. 5. Показатели масляного числа у образцов колеблются в пределах 40–60 мл / 100 г. Причем больший показатель характерен для образцов с более высоким значением $S_{уд}$, которые получены при двухчасовом прокаливании АТС. Масляное число у традиционного образца диоксида титана анатазной модификации — 25 мл / 100 г. Значение pH водной вытяжки изменяется в пределах 6–6,7.

Таблица 5

Маслоемкость и pH водной вытяжки диоксида титана

| № пробы | τ, ч прокалики | pH | Маслоемкость, мл / 100 г |
|---|----------------|---------|--------------------------|
| 1.СА | 2 | 6,0 | 46 |
| 1.СА | 8 | 6,3 | 39 |
| 1.А | 2 | 6,1 | 50 |
| 1.А | 8 | 6,5 | 40 |
| 2.СА | 2 | 6,4 | 61 |
| 2.СА | 8 | 6,7 | 47 |
| 2.А | 2 | 6,7 | 48 |
| 2.А | 8 | 6,7 | 44 |
| TiO ₂ -анатаз (ГОСТ 9808–86) | | 6,5–7,5 | 25 |

Таким образом, показана принципиальная возможность получения диоксида титана (анатаза) путем твердофазного процесса, основанного на термоллизе кристаллического соединения — аммония титанилсульфата, являющегося полупродуктом сернокислотной переработки сфенового концентрата. Исследования будут продолжены.

Список источников

1. Белый пигмент [Электронный ресурс] // ЛакПром: сайт. URL: <http://www.lkprom.ru/clauses/entsiklopediya/dioksid-titana/> (дата обращения: 11.02.2022).
2. Диоксид титана [Электронный ресурс] // ЛакПром: сайт. URL: <http://www.lkprom.ru/clauses/issledovaniya/dioksid-titana-ego-svoystva-i-vred-ot-ispolzovaniy/> (дата обращения: 11.02.2022).
3. Диоксид титана [Электронный ресурс] // Афая: сайт. URL: <http://www.afaya.ru/technologicheskaya-informacziya/dioksid-titana.html> (дата обращения: 11.02.2022).
4. Мировой рынок диоксида титана [Электронный ресурс] // Институт исследования товародвижения и конъюнктуры оптового рынка («ИТКОР»). URL: <http://dioksid-titana.ru/news/mirovoy-gynok-dioksida-titana.html> (дата обращения: 11.02.2022).

References

1. *Belyj pigment* [White pigment]. (In Russ.). Available at: <http://www.lkprom.ru/clauses/entsiklopediya/dioksid-titana/> (accessed 11.02.2022).
2. *Dioksid titana* [Titanium Dioxide]. (In Russ.). Available at: <http://www.lkprom.ru/clauses/issledovaniya/dioksid-titana-ego-svoystva-i-vred-ot-ispolzovaniy/> (accessed 11.02.2022).
3. *Dioksid titana* [Titanium dioxide] (In Russ.). Available at: <http://www.afaya.ru/technologicheskaya-informacziya/dioksid-titana.html> (дата обращения: 11.02.2022).
4. *Mirovoj rynek dioksida titana* [World market for titanium dioxide]. (In Russ.). Available at: <http://dioksid-titana.ru/news/mirovoy-rynok-dioksida-titana.html> (accessed 11.02.2022).

Информация об авторах

Ю. Г. Киселев — инженер;

Е. С. Щукина — кандидат технических наук, научный сотрудник;

Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

Yu. G. Kiselev — Engineer;

E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher;

L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 538.911 : 539.25 : 539.26 : 542.913
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.022

СИНТЕЗ ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ Bi- И Ga-ЗАМЕЩЕННОГО ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

**Татьяна Николаевна Тарасенко¹, Олег Евгеньевич Ковалёв²,
Зинаида Федоровна Кравченко³, Валерий Викторович Бурховецкий⁴,
Владимир Иванович Михайлов⁵, Алексей Витальевич Головчан⁶**

¹⁻⁶Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина, Донецк, Донецкая Народная Республика
¹t.n.tarasenko@mail.ru

²oleg_kovalev_2018@mail.ru

⁴val-bur@ukr.net

⁵mikhaylovv55@gmail.com

⁶golovchan@gmail.com

Аннотация

Однофазные поликристаллические образцы Bi- и Ga-замещенного феррита-граната иттрия $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ получены методом сжигания геля. В качестве гелеобразующего компонента использовался этиленгликоль. Исследована кристаллическая структура и микроструктура объемных образцов, полученных при разных режимах отжига. Положение дифракционных пиков соответствовало кубической структуре граната. Показана зависимость среднего размера зерна $d_{ср}$ от температуры и времени отжига: при 780 °C (5 ч) $d_{ср} \approx 170$ nm, при 780 °C (12 ч) $d_{ср} \approx 230$ nm и при 1000 °C (12 ч) $d_{ср} \approx 500$ nm.

Ключевые слова:

железоиттриевый гранат (YIG), замещенные ферриты-гранаты $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$, микроструктура, метод сжигания геля, магнитооптические материалы, мультиферроики

Original article

SYNTHESIS OF BULK SAMPLES OF Bi- AND Ga-SUBSTITUTED YTTRIUM IRON GARNET BY THE MODIFIED METHOD OF GEL COMBUSTION USING ETHYLENE GLYCOL

**Tatiana N. Tarasenko¹, Oleg E. Kovalev², Zinaida F. Kravchenko³,
Valery V. Burkhovetskiy⁴, Vladimir I. Mikhaylov⁵, Aleksey V. Golovchan⁶**

¹⁻⁶Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin, Donetsk, Donetsk People's Republic
¹t.n.tarasenko@mail.ru

²oleg_kovalev_2018@mail.ru

⁴val-bur@ukr.net

⁵mikhaylovv55@gmail.com

⁶golovchan@gmail.com

Abstract

Single-phase polycrystalline samples of Bi- and Ga-substituted yttrium iron garnet $Y_{1.8}Bi_{1.2}Fe_{3.5}Ga_{1.5}O_{12}$ were obtained by the gel combustion method. Ethylene glycol was used as a gelling agent. The crystal structure and microstructure of bulk samples obtained under different annealing regimes have been studied. The position of the diffraction peaks corresponded to the cubic structure of the garnet. The dependence of the average grain size d_{av} on the annealing temperature and time is shown: at 780 °C (5 h) $d_{av} \approx 170$ nm, at 780 °C (12 h) $d_{av} \approx 230$ nm, and at 1000 °C (12 h) $d_{av} \approx 500$ nm.

Keywords:

yttrium iron garnet (YIG), $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ substituted ferrite garnets, microstructure, gel combustion method, magneto-optical materials, multiferroics

Для создания новых магнитных материалов с заданными свойствами применяется хорошо апробированный метод частичного изоморфного замещения ионов в сложных тройных оксидных соединениях. К таким материалам относятся, например, специально легированные висмутом ферриты-гранаты — магнитооптические материалы со свойствами мультиферроиков [1].

Метод замещения позволяет [2]: 1) выявить роль подрешеток в ферромагнетизме ферритов, если в последних менять число магнитных ионов путем введения в них немагнитных или других магнитных ионов; 2) получить представление о распределении ионов по узлам с различной координацией; 3) наметить пути получения ферритов с заданными магнитными свойствами.

Железоиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG — yttrium iron garnet) является одним из классических, достаточно хорошо изученных магнитных материалов. Он обладает уникальным сочетанием таких свойств, как узкая линия ферромагнитного резонанса, достаточно большая величина магнитного момента, высокое удельное сопротивление и др. Однако незначительная величина удельного фарадеевского вращения в диапазоне длин волн видимой и ИК-областей спектра ограничивает возможность применения YIG в магнитооптических устройствах. К тому же существует проблема синтеза однофазного YIG, в процессе которого часто происходит образование побочной фазы — феррита иттрия $YFeO_3$. Эти проблемы можно решить при помощи изовалентных замещений в додекаэдрической, тетраэдрической и октаэдрической катионных позициях структуры граната.

Замещение в $Y_3Fe_5O_{12}$ ионов Y^{3+} со сравнительно небольшим ионным радиусом на ионы Bi^{3+} с большим ионным радиусом должно приводить к сильному изменению параметров додекаэдрического окружения даже при малых замещениях. Дальнейшее повышение содержания Bi^{3+} приводит к деформации кристаллической решетки граната, вследствие чего фаза полностью замещенного висмутом феррита-граната $Bi_3Fe_5O_{12}$ является термодинамически нестабильной [3]. В этой работе, в частности, показано, что теоретический и экспериментальный пределы внедрения Bi в решетку YIG составляет два атома на формульную единицу, а полностью замещенный $Bi_3Fe_5O_{12}$ может быть синтезирован только в форме монокристаллической пленки.

Однако получение тонких пленок $Bi_3Fe_5O_{12}$ или пленок Bi -замещенного YIG вызывает сомнения в однофазности их состава, поскольку рентгенодифракционные исследования не проявляют всех рефлексов, характерных для структуры граната, а выводы о получении именно $Bi_3Fe_5O_{12}$ или $(Bi-Y)_3Fe_5O_{12}$ в виде тонких пленок делаются по одному, двум или трем рефлексам [3–5].

Для получения однофазных поликристаллических образцов Bi -замещенного железоиттриевого граната и для стабилизации структуры граната в состав следует вводить катионы с малым радиусом, замещающие катионы железа в a - или d -позициях [6]. Например, замещение Fe^{3+} немагнитными катионами Ga^{3+} может не только компенсировать в той или иной степени искажения структуры граната, внесенные ионами Bi^{3+} , но и повлиять на магнитные, резонансные, диэлектрические и транспортные свойства ферритов-гранатов $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$.

Джилео и Геллер [7], изучая магнитные свойства замещенных ферритов-гранатов иттрия, показали, что распределение ионов заместителей по подрешеткам феррита-граната зависит от их размеров. В структуре феррита-граната тетраэдрические узлы (места) имеют меньший объем, чем октаэдрические (расстояние $Fe^{3+}-O^{2-}$ в феррите-гранате иттрия равны соответственно 1,88 и 2,00 Å). Поэтому если ионный радиус иона-заместителя больше ионного радиуса Fe^{3+} , то он имеет тенденцию занимать узлы с шестикратной координацией, и, наоборот, если ионный радиус иона-заместителя меньше ионного радиуса Fe^{3+} , то этот ион предпочитает узлы с четырехкратной координацией. Отсюда можно сделать вывод, что поскольку размер иона Ga^{3+} меньше размера Fe^{3+} , то в феррите-гранате он предпочитает занимать тетраэдрические узлы. В [2] показано, что если в $Y_3Fe_5O_{12}$ ионы Fe^{3+} замещать трехвалентными немагнитными ионами, то (при условии, что эти ионы занимают узлы в d -подрешетке) это должно привести к уменьшению результирующей намагниченности. Если же в $Y_3Fe_5O_{12}$ ионы Fe^{3+} замещаются трехвалентными немагнитными ионами в a -подрешетке, то результирующая намагниченность будет возрастать.

Введение магнитооптически активного иона Bi^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ (Bi : YIG) может привести к значительному увеличению удельного фарадеевского вращения как в видимой области длин волн, так и в ближнем ИК-диапазоне [8]. Сочетание магнитооптических и магнитоэлектрических свойств в Bi : YIG может быть весьма полезным в создании устройств спинтроники и высокоэффективных магнитооптических устройств.

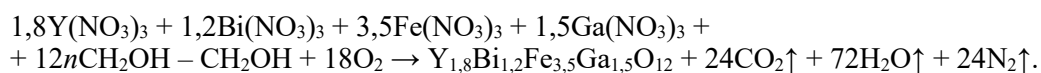
Цель работы — получение методом сжигания геля однофазного поликристаллического объемного висмут-иттриевого феррита-граната с частичным замещением железа галлием, исследование его микроструктуры.

Методика синтеза феррита-граната $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$

Твердофазный синтез как классический метод получения ферритов-гранатов низкоэффективен вследствие высокой энергоёмкости и большой длительности процессов синтеза и спекания. С целью снижения энергоёмкости, но сохранения преимуществ твердофазного синтеза особую актуальность приобретают разработка и модификация других методов получения ферритов-гранатов, например, метода соосаждения катионов редкоземельных элементов и железа в форме нерастворимых карбонатов, оксалатов, гидроокисей, а также метода разложения смеси нитратов редкоземельных элементов и железа. Однако как твердофазный, так и эти методы синтеза часто сопровождаются образованием побочной фазы со структурой перовскита.

Установлено, что синтез $Y_3Fe_5O_{12}$ проходит через образование примеси промежуточного соединения $YFeO_3$ [9]. Чтобы устранить этот недостаток и снизить температуру синтеза для получения висмутсодержащего феррограната $(Bi-Y)_3(Fe-Ga)_5O_{12}$ в [6], был применен метод сжигания геля с использованием поливинилового спирта.

Для получения однофазного граната $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$ мы модифицировали метод сжигания геля. Исходными веществами служили: окись иттрия (ОСЧ), окись висмута (ОСЧ), металлический галлий (ОСЧ) и карбонильное железо (ОСЧ). Синтез граната можно описать следующим уравнением химической реакции:



Стехиометрические количества исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте. После растворения избыток азотной кислоты выпаривали и к раствору нитратов в качестве комплексообразователя добавляли лимонную кислоту, а в качестве гелеобразующего компонента — этиленгликоль. Реакционную смесь упаривали ($\sim 100^\circ C$) при непрерывном перемешивании до состояния геля, в котором первичные компоненты гомогенизированы на молекулярном уровне.

При увеличении температуры происходило медленное стгорание геля с образованием гомогенной смеси химически активных окислов в виде мелкодисперсного порошка. После охлаждения порошки перетирали, прессовали в таблетки диаметром 8 мм, высотой $\sim 1,5$ мм и отжигали при температурах 780 и 1000 $^\circ C$ с разными временами выдержки. Таким образом были получены три образца состава $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$ в режимах: 780 $^\circ C$ (5 ч) — режим I, 780 $^\circ C$ (12 ч) — режим II и 1000 $^\circ C$ (12 ч) — режим III.

Структурные исследования

Кристаллическую структуру и фазовый состав полученных образцов определяли рентгенографическим методом на дифрактометре DRON-1,5 в $CuK\alpha$ -излучении. Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV (JEOL, Япония).

На рентгенодифрактограмме (рис. 1) незамещенного железойттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$, полученного из нитратов при 1100 $^\circ C$, кроме явно выраженного рефлекса (200) примесной фазы феррита иттрия $YFeO_3$, предполагается также наличие вклада этой фазы в основной рефлекс (420) $Y_3Fe_5O_{12}$, поскольку интенсивность этого рефлекса для беспримесного YIG должна быть меньше, а у $YFeO_3$ положение рефлекса (112) на дифрактограмме практически совпадает с положением рефлекса (420) $Y_3Fe_5O_{12}$.

На рисунке 2 представлены рентгенодифрактограммы поликристаллических образцов $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$, отожженных при трех разных температурных и временных режимах. Из рисунка следует, что получены практически однофазные образцы, положение дифракционных рефлексов которых соответствует кубической структуре граната. Все основные рефлексы на рентгенограммах совпадают с рефлексами порошка близкого состава из статьи [6]. Посторонние фазы не были обнаружены. Наилучшим режимом оказался режим III: на рентгенограмме имеются острые дифракционные пики, что свидетельствует о хорошей кристаллизации.

Результаты исследования морфологии поверхности излома синтезированных методом сжигания геля образцов $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$ в режимах I, II и III представлены на рис. 3. Микроструктурные исследования выявили зависимость среднего размера зерна d_{cp} от температуры и времени отжига: режим I — 780 $^\circ C$, 5 ч, $d_{cp} \approx 170$ nm; режим II — 780 $^\circ C$, 12 ч, $d_{cp} \approx 230$ nm; режим III — 1000 $^\circ C$, 12 ч, $d_{cp} \approx 500$ nm.

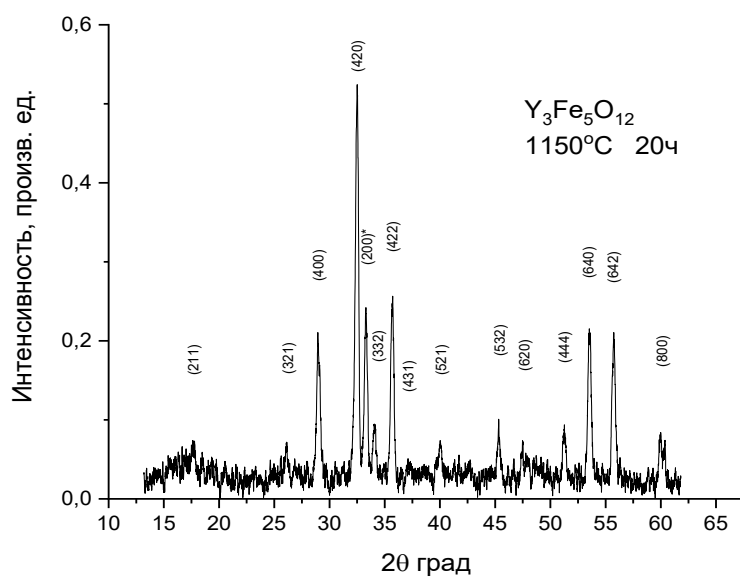


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма поликристаллического образца $Y_3Fe_5O_{12}$, полученного при 1100 °С

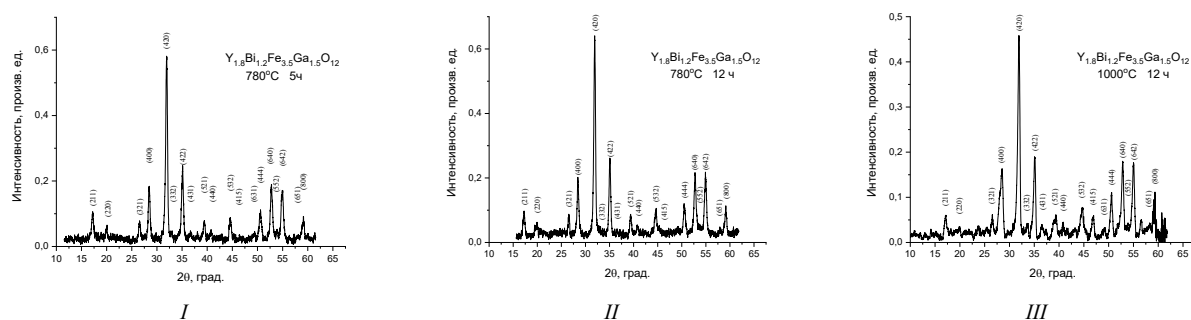


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы поликристаллических образцов $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$, синтезированных методом сжигания геля, в разных режимах отжига: I — 780 °С (5 ч); II — 780 °С (12 ч); III — 1000 °С (12 ч)

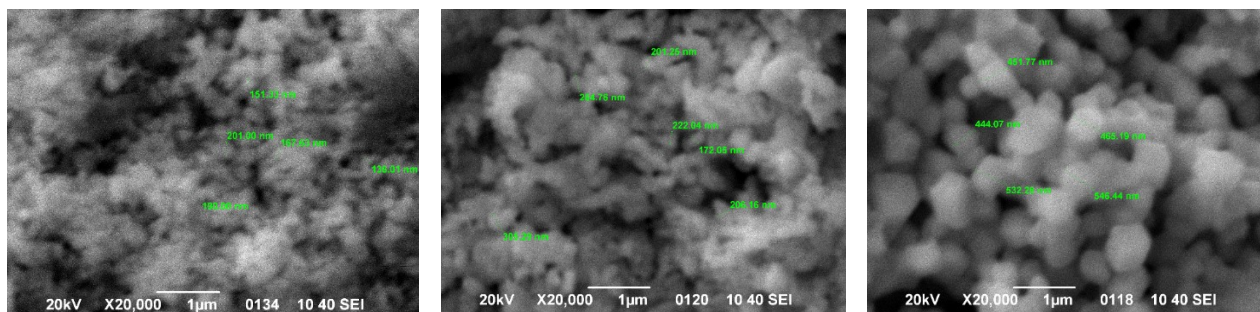


Рис. 3. Результаты исследования морфологии поверхности излома образцов $Y_{1,8}Bi_{1,2}Fe_{3,5}Ga_{1,5}O_{12}$, синтезированных методом сжигания геля, при разных режимах отжига (I–III)

Обсуждение результатов и выводы

Ион Bi^{3+} диамагнитен, как и ион Y^{3+} , поэтому он не должен влиять на магнитные свойства YIG. Однако он заметно изменяет магнитные свойства ферритов-гранатов. При одинаковой валентности висмута и иттрия (+3) строение их внешних электронных оболочек существенно различается. В отличие от иона Y^{3+} ион Bi^{3+} имеет на внешней электронной оболочке стехиометрически активную изолированную пару $6s^2$ -электронов. В работе [10] методом ЯМР ^{209}Bi показано, что в пленках висмутзамещенного иттриевого феррита-граната ($\text{Bi} : \text{YIG}$) на ионах Bi^{3+} обнаружено внутреннее поле 60 кЭ. Это указывает на существование локализованного магнитного момента на Bi^{3+} в ($\text{Bi} : \text{YIG}$), то есть в структуре граната Bi^{3+} не является диамагнитным ионом. В [10] предполагается возможность частичной спиновой поляризации ионов висмута за счет переноса электронной плотности от Bi^{3+} к Fe^{3+} . Это может вызвать индуцированную ростом анизотропию, связанную с предпочтительным расположением ионов висмута.

В гранатах запрещена магнитоэлектрическая связь из-за соображений симметрии. Однако в пленках ферритов-гранатов с частичным замещением катионов в разных подрешетках наблюдается линейный МЭ-эффект [11]. К тому же в [12] показано, что неравномерное распределение катионов влияет на кубическую симметрию и в принципе может приводить к возникновению магнитоэлектрической связи и электрической поляризации. Характерно, что практически во всех случаях наблюдения на эксперименте магнитоэлектрической связи в ферритах-гранатах использовались образцы, содержащие в додекаэдрической подрешетке ионы Bi^{3+} .

В [8] показано влияние подложки на магнитоэлектрический эффект пленок висмутного феррита-граната с редкоземельным замещением. Обнаружен линейный и квадратичный магнитоэлектрические эффекты, компоненты тензора которого зависят от типа подложки: линейный магнитоэлектрический эффект связан со спин-орбитальным взаимодействием электронов на интерфейсе пленка — подложка, а квадратичный — с обменно-стрикционным механизмом [8].

Внедренные ионы висмута имеют тенденцию к гибридизации своих $6s^2$ -орбиталей с $2p^6$ -орбиталями ионов кислорода. Изменение электронной плотности на Bi^{3+} вызывает изменение длины связи $\text{Bi}-\text{O}$ и смещение ионов кислорода, через которые осуществляется косвенный обмен между ионами Fe^{3+} . Возникающие при этом локальные искажения кислородных додекаэдров могут привести к исчезновению центра симметрии в YIG при замещении ионов Y^{3+} ионами Bi^{3+} и к появлению магнитоэлектрического эффекта. Поэтому получение конечного продукта в виде объемного образца феррита-граната $(\text{Bi}-\text{Y})_3(\text{Fe}-\text{Ga})_5\text{O}_{12}$, не содержащего примесных фаз, является актуальной задачей для создания магнитооптической керамики со свойствами мультиферроиков.

Таким образом, в данном исследовании получены объемные поликристаллические образцы феррита-граната $\text{Y}_{1,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Fe}_{3,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{12}$, синтезированного модифицированным методом сжигания геля. В качестве гелеобразующего компонента использовался этиленгликоль. Исходными веществами служили компоненты высокой степени чистоты: окиси иттрия и висмута, металлический галлий и карбонильное железо. Реакционную смесь упаривали до состояния геля, в котором первичные компоненты гомогенизированы на молекулярном уровне. Были получены три однофазных образца состава $\text{Y}_{1,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Fe}_{3,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{12}$ с кубической структурой граната в режимах отжига: 780 °C (5 ч) — I; 780 °C (12 ч) — II; 1000 °C (12 ч) — III. Для сравнения приводится рентгенодифрактограмма $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученного при 1100 °C, который содержит примесную фазу со структурой перовскита — феррита иттрия YFeO_3 . Таким образом, показаны преимущества синтеза однофазных образцов $(\text{Bi}-\text{Y})_3(\text{Fe}-\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ методом сжигания геля перед традиционным методом твердофазного синтеза, который к тому же является весьма низкоэффективным вследствие высокой энергоёмкости и большой длительности процессов синтеза и спекания.

Микроструктурные исследования выявили зависимость среднего размера зерна $d_{\text{ср}}$ от режима синтеза: с ростом температуры и времени выдержки размер зерна $d_{\text{ср}}$ увеличивается от 170 nm при 780 °C (5 ч) до 500 nm при 1000 °C (12 ч).

Планируются дальнейшие исследования магнитных и диэлектрических свойств полученных образцов, а также предполагаемого магнитоэлектрического эффекта.

Сочетание магнитооптических и магнитоэлектрических свойств в $(\text{Bi}-\text{Y})_3(\text{Fe}-\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ может быть весьма полезным при создании устройств спинтроники и высокоэффективных магнитооптических устройств.

Список источников

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Вып. 182, № 6. С. 593–620.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 504 с.
3. Okuda T., Katayama T., Kobayashi H., Kobayashi N. Magnetic properties of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, N 9. P. 4944–4946.
4. Toraya H., Okuda T. Crystal structure analysis of polycrystalline $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin film by using asymmetric and symmetric diffraction techniques // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 56, № 10. P. 1317–1322.
5. Kobayashi H., Okuda T., Kobayashi N., Sakamoto I., Hayashi N. Conversion electron Mössbauer study of the $(\text{Bi}, \text{Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ single-crystal films // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 115, № 2–3. P. 255–259.
6. Smirnova M. N., Nikiforova G. E., Goeva L. V., Simonenko N. P. One-stage synthesis of $(\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_3(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ garnet using the organometallic gel auto-combustion approach // *Ceramics International.* 2019. V. 45. P. 4509–4512.
7. Gilleo M. A., Geller S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. P. 73–78.
8. Аплеснин С. С., Масыгин А. Н., Ситников М. Н., Ишибаши Т. Влияние подложки на магнитоэлектрический эффект пленок висмутового феррита граната с редкоземельным замещением // *Письма в ЖЭТФ.* 2019. Т. 110, вып. 3. С. 204–212.
9. Лисневская И. В. Синтез железо-иттриевого граната из геля на основе поливинилового спирта // *Ж. неорг. химии.* 2015. Т. 60, № 4. С. 496–500.
10. Hosoe Yu., Takanashi K., Yasuoka H., Suzuki R., Sugita Yu., Chikazumi S. NMR Study of Bismuth-substituted Yttrium Iron Garnets // *J. of the Physical Society of Japan.* 1986. V. 55, No. 3. P. 731–734.
11. Logginov A. S., Meshkov G. A., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Pyatakov A. P. and Zvezdin A. K. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93, № 18. P. 182510.
12. Popov A. I., Plokhov D. I., and Zvezdin A. K. Symmetry and magnetoelectric effects in garnet crystals and films // *Phys. Rev. B* 2014. V. 90, № 21. P. 214427.

References

1. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. Magnitoelektricheskie materialy i mul'tiferroiki [Magnetoelectric materials and multiferroics]. *UFN [Advances in the Physical Sciences]*, 2012, issue 182, no. 6, pp. 593–620. (In Russ.).
2. Smit Y. A., Vejn H. Ferrity. *Fizicheskie svoystva i prakticheskie primeneniya* [Ferrites. Physical properties and practical applications]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoj literatury, 1962, 504 p. (In Russ.).
3. Okuda T., Katayama T., Kobayashi H., Kobayashi N. Magnetic properties of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet. *J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 67, no. 9, pp. 4944–4946.
4. Toraya H., Okuda T. Crystal structure analysis of polycrystalline $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin film by using asymmetric and symmetric diffraction techniques. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, vol. 56, no. 10, pp. 1317–1322.
5. Kobayashi H., Okuda T., Kobayashi N., Sakamoto I., Hayashi N. Conversion electron Mössbauer study of the $(\text{Bi}, \text{Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ single-crystal films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992, vol. 115, no. 2–3, pp. 255–259.
6. Smirnova M. N., Nikiforova G. E., Goeva L. V., Simonenko N. P. One-stage synthesis of $(\text{Y}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_3(\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_5\text{O}_{12}$ garnet using the organometallic gel auto-combustion approach. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, pp. 4509–4512.
7. Gilleo M. A., Geller S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Phys. Rev.*, 1958, vol. 110, pp. 73–78.
8. Aplesnin S. S., Masyugin A. N., Sitnikov M. N., Ishibashi T. Vliyanie podlozhki na magnitoelektricheskiy effekt plenok vismutovogo ferrita granata s redkozemel'nym zameshcheniem [Influence of the substrate on the magnetoelectric effect of bismuth garnet ferrite films with rare-earth substitution]. *Pis'ma v ZhETF [Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics]*, 2019, vol. 110, issue 3, pp. 204–212. (In Russ.).

9. Lisnevskaya I. V. Sintez zhelezo-ittrievogo granata iz gelya na osnove polivinilovogo spirta [Synthesis of iron yttrium garnet from polyvinyl alcohol-based gel]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2015, vol. 60, no. 4, pp. 496–500. (In Russ.).
10. Hosoe Yu., Takanashi K., Yasuoka H., Suzuki R., Sugita Yu., Chikazumi S. NMR Study of Bismuth-substituted Yttrium Iron Garnets. *J. of the Physical Society of Japan*, 1986, vol. 55, no. 3, pp. 731–734.
11. Logginov A. S., Meshkov G. A., Nikolaev A. V., Nikolaeva E. P., Pyatakov A. P. and Zvezdin A. K. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 93, no. 18, p. 182510.
12. Popov A. I., Plokhov D. I., and Zvezdin A. K. Symmetry and magnetoelectric effects in garnet crystals and films. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 90, no. 21, p. 214427.

Информация об авторах

Т. Н. Тарасенко — кандидат физико-математических наук;
О. Е. Ковалёв — аспирант;
З. Ф. Кравченко — ведущий инженер;
В. В. Бурховецкий — научный сотрудник;
В. И. Михайлов — кандидат физико-математических наук;
А. В. Головчан — кандидат физико-математических наук.

Information about the authors

T. N. Tarasenko — Cand. Sc. (Phys.-Math.);
O. E. Kovalev — Postgraduate;
Z. F. Kravchenko — Leading Engineer;
V. V. Burkhovetskii — Researcher;
V. I. Mikhaylov — Cand. Sc. (Phys.-Math.);
A. V. Golovchan — Cand. Sc. (Phys.-Math.).

Статья поступила в редакцию 21.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 537.9 + 546.34/.882/.21
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.023

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ МОРФОТРОПНЫМ ОБЛАСТЯМ

Кристина Андреевна Корчагина¹, Вадим Викторович Ефремов², Ольга Борисовна Щербина³, Михаил Николаевич Палатников⁴, Геннадий Евгеньевич Алпатов⁵, Роман Алексеевич Титов⁶

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, k89533003572@yandex.ru

^{2, 3, 4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²v.efremov@ksc.ru

³o.shcherbina@ksc.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

⁵Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, g.alpatov@spbu.ru

⁶Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, r.titov@ksc.ru

Аннотация

Исследованы температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь сегнетоэлектрических твёрдых растворов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0, 0,1-0,7$) со структурой перовскита. Обнаружено, что твёрдые растворы $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ претерпевают в исследованной области температур три фазовых перехода. Определены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и установлено, что увеличение концентрации тантала приводит к понижению данной температуры. Выявлено, что исследуемые твёрдые растворы при комнатной температуре имеют высокие значения ϵ' в области низких частот.

Ключевые слова:

сегнетоэлектрики, LNTN-соединения, фазовые переходы, импеданс-спектроскопия

Благодарности:

работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19–33–90025).

Original article

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF CERAMIC SOLID SOLUTIONS $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ WITH PEROVSKITE STRUCTURE BELONGING TO MORPHOTROPIC AREAS

Kristina A. Korchagina¹, Vadim V. Efremov², Olga B. Shcherbina³, Mikhail N. Palatnikov⁴, Gennady E. Alpatov⁵, Roman A. Titov⁶

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, k89533003572@yandex.ru

^{2, 3, 4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, v.efremov@ksc.ru

²v.efremov@ksc.ru

³o.shcherbina@ksc.ru

⁴m.palatnikov@ksc.ru

⁵Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, g.alpatov@spbu.ru

⁶I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, r.titov@ksc.ru

Abstract

The temperature dependences of the complex permittivity and the dielectric loss tangent of ferroelectric solid solutions $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0.1-0.7$) with the perovskite structure have been studied. It has been found that $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ solid solutions undergo three phase transitions in the studied temperature range. The temperatures of ferroelectric phase transitions have been determined, and it has been established that an increase in the tantalum concentration leads to a decrease in this temperature. It is revealed that the studied solid solutions at room temperature have high values of ϵ' in the low frequency region.

Keywords:

ferroelectrics, LNTN-compounds, phase transitions, impedance spectroscopy

Acknowledgments:

the work is partly supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 19–33–90025).

Бурно развивающийся рынок высоких технологий ставит задачи по поиску новых и модернизации уже используемых функциональных материалов в электронной технике. Одними из важнейших функциональных материалов являются сегнетоэлектрики (СЭ), формирующие множество новейших направлений твердотельной электроники, электротехники, акустоэлектроники и автоматики. Среди известных сегнетоэлектриков важным в практическом отношении является класс соединений со структурой перовскита, среди которых выделяется ниобат натрия, поскольку он оказался электроактивным материалом в широкой температурной области [1], следовательно, он перспективен для практического использования. Исследование твердых растворов (ТР) $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ проводились многими авторами как с точки зрения выяснения особенности их кристаллической структуры, так и с точки зрения изучения их диэлектрических, электромеханических и других свойств [1–3]. Кристаллическая решетка соединений на основе ниобата натрия характеризуется упорядоченными искажениями, коллективными смещениями анионов и катионов определенного типа. Тип упорядоченных искажений меняется в зависимости от температуры, приводя к фазовым переходам. Известно, что ниобат натрия в зависимости от температуры испытывает шесть фазовых переходов, то есть может находиться в семи основных фазовых состояниях [4–5]. Картина фазовых состояний в системе ТР $\text{Li}_{0,3}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ еще более усложняется наличием морфотропных областей (МО) [1, 5]. Согласно диэлектрическим исследованиям, проведенным в [1, 4], выявлены области антисегнето-сегнетоэлектрического перехода. Отмечается, что в области концентраций $0 \leq x \leq 0,0375$ кристаллическая решетка имеет ромбическую симметрию аналогично NaNbO_3 . В области $0,026 \leq x \leq 0,118$ кристаллическая решетка также ромбическая, но иная (*Q*-фаза). Таким образом, в интервале $0,026 \leq x \leq 0,0375$ располагается морфотропная область сосуществования фаз. Описанные фазовые состояния носят условный характер, так как известно, что фазовый состав и физические свойства ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ зависят от предыстории и термической обработки образцов [1, 3, 4]. Составы $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, относящиеся к МО, исследовались крайне мало либо вообще не исследовались. Учитывая, что в МО сегнетоэлектрические ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита проявляют аномально высокие значения параметров, важных в практическом отношении, это делает актуальным исследование их физических свойств.

Синтез керамических СЭ ТР $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1–0,7$) со структурой перовскита осуществлялся по классической керамической технологии в две стадии: на первом этапе осуществлялся синтез, а на втором проводилось спекание керамики. Когда производится синтез сложных смесей, часто происходит промежуточное образование множества кристаллических фаз. В подобных случаях размол, измельчение и тщательное перемешивание реакционной смеси помогают образованию конечного гомогенного продукта. При синтезе СЭ ТР использовались только оксиды Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и карбонаты Li_2CO_3 и Na_2CO_3 марок ОсЧ. На начальном этапе исходные реактивы прокаливали для удаления адсорбированной воды и лишь затем осуществляли взвешивание, измельчение с дальнейшим смешиванием. Для помола и смешения использовались шаровые мельницы КМ–1. Способ перемешивания — сухой. Время, затраченное на эти процессы, составило 120 мин. Синтез проводился в муфельных печах.

Электрофизические свойства изучались методом импеданс-спектроскопии с помощью импедансметра Solartron–1260. Electroды на плоской поверхности образца создавались путем магнетронного напыления тонкого слоя платины. Импедансметр Solartron–1260 представляет собой анализатор частотного отклика и предназначен для измерения амплитудно-фазовых характеристик групповой задержки и импеданса в широком диапазоне частот (от 10 мкГц до 32 МГц).

По измеренным Z и φ строились $Z''Z'$ -диаграммы и рассчитывались комплексные значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$, которая, как известно, связана с $Z^*(\omega)$ известным соотношением:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{j\varepsilon_0\omega S} Z^{*-1},$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; S — площадь электрода; l — толщина конденсатора.

Фазовые переходы, обусловленные возникновением спонтанной поляризации (P_S), обнаруживаются по зависимостям $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$, исследование которых позволяет идентифицировать фазовые переходы, поскольку при приближении к температуре фазового перехода на данных зависимостях наблюдаются максимумы [1, 3]. Так, установленные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ от температуры для исследуемых керамических образцов $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y = 0,1–0,7$) приведены на рис. 1.

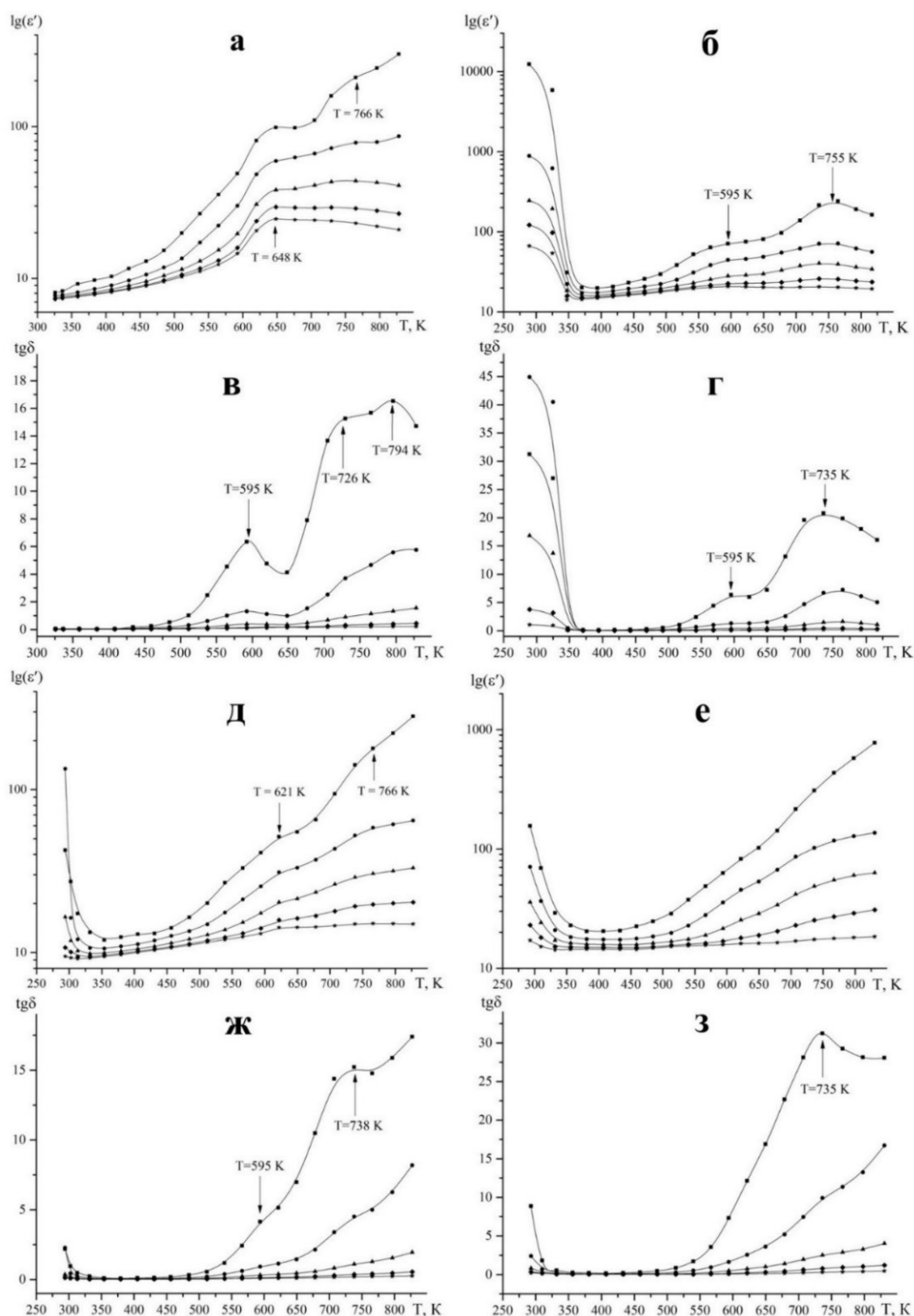


Рис. 1. Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости:
a — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$; *б* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$; *д* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$;
е — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$ и тангенса угла диэлектрических потерь: *в* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$;
з — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$; *ж* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$; *з* — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (см. рис. 1) наблюдаются характерные максимумы (аномалии), соответствующие фазовым переходам. При изменении частоты прилагаемого электрического поля значения ϵ' изменяются, однако температуры максимумов остаются неизменными во всем интервале прилагаемых частот. Наличие максимумов на кривой температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь также является свидетельством происходящих фазовых переходов, и в работе [1] это явление объясняется движением заряженных стенок доменов.

Как видно из графиков (см. рис. 1), при комнатной температуре наблюдается «скат» на кривых $\epsilon'(T)$ - и $\text{tg}\delta(T)$ -зависимостей у всех исследуемых СЭ ТР $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита, что объединяет данные объекты исследования. Подобные аномалии в области комнатных температур при электрофизических измерениях также наблюдались и ранее [6, 7] у ряда схожих сегнетоэлектрических ТР, полученных на основе ниобата натрия. Авторы никак не интерпретировали данную аномалию, лишь отмечали, что данный максимум характеризуется высокой дисперсией и при термоциклировании его интенсивность снижается. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что NaNbO_3 при комнатной температуре является гетерогенной системой как в фазовом, так и в доменном отношениях [8]. В [8] установлено, что в области существования R -фазы имеется две промежуточные фазы R_1 и R_2 . При повышении температуры P -фаза переходит в R_1 -фазу. Этот переход является переходом первого рода. Фаза R_1 затем переходит в R_2 -фазу. Также в NaNbO_3 обнаружен ряд дополнительных фазовых переходов ($Q-Q_1-Q_2$) выше температуры фазового перехода в N -фазу [2, 8, 9]. Однако природа фаз Q , Q_1 и Q_2 неизвестна. Соответственно, можно сделать предположение, что данная аномалия в области комнатной температуры может быть связана, скорее всего, с одним из следующих вариантов фазового перехода: $P \leftrightarrow R_1$, $N \leftrightarrow Q$ или $P \leftrightarrow Q$. Однако в работе [8] было установлено, что NaNbO_3 претерпевает фазовый переход $N \leftrightarrow Q$ в области температур 310 К. Таким образом, более вероятно, что данная аномалия связана с фазовым переходом $N \leftrightarrow Q$.

В диапазоне низких и инфранизких частот при комнатной температуре наблюдается значительная дисперсия в спектре $\epsilon'(\omega)$, при этом ϵ' имеет достаточно высокие значения (рис. 1, а, б, д, е). В гетерогенных средах, таких как исследуемые СЭ ТР, значительная дисперсия диэлектрической проницаемости объясняется наличием областей высокой емкости — границы разных фаз в композите и границы электрод — композит. В связи с этим была изучена дисперсия диэлектрической проницаемости. Результат приведен на рис. 2, из которого видно, что глубина дисперсии огромна (шесть порядков). В области низких частот значения ϵ' достигают $\sim 10^7$ для состава $y = 0,3$. Для керамики $y = 0,1, 0,5$ $\epsilon' \sim 10^2$, а $y = 0,7$ $\epsilon' \sim 10^4$.

Дисперсия диэлектрической проницаемости наиболее сильно выражена для состава $y = 0,3$, а для образцов $y = 0,1$ и $0,5$ значения не имеют сильной зависимости от частоты измерительного поля. Подобные высокие значения ϵ' свойственны СЭ. Указанная значительная дисперсия диэлектрической проницаемости при наличии ионной проводимости в гетерогенных системах обычно обусловлена миграционной поляризацией по механизму Максвелла — Вагнера. Носители заряда накапливаются на границах компонента и дают вклад в поляризацию, то есть приводят к увеличению диэлектрической проницаемости материалов. В керамических материалах такой вклад пропорционален объему границ электрод — композит и спонтанной поляризации СЭ [9]. Данный эффект представляет большой интерес, поскольку его можно использовать для создания конденсаторов.

Как известно из литературных источников [1], в СЭ ТР $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ имеется также морфотропная область в зависимости от концентрации тантала. В интервале $0,026 \leq y \leq 0,045$ располагается морфотропная область где сосуществуют ромбическая (P) и тетрагональная (T) фазы. Диапазон сосуществования фаз имеет широкий предел, поскольку зависит от концентрации лития [1]. Как можно видеть из рисунков 1 и 2, наиболее аномальными свойствами обладает образец $y = 0,3$, чей состав находится сразу в двух МО.

По мере увеличения температуры следующая аномалия наблюдается в диапазоне температур $T \sim 600-650$ К (см. рис. 1). Наиболее ярко данный максимум выделяется у образца с минимальным содержанием тантала (см. рис. 1, б). С ростом концентрации тантала происходит снижение температуры, при которой он проявляется, снижается его интенсивность и увеличивается размытие. При $y \geq 0,7$ данная аномалия практически никак не проявляется на зависимостях $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ (см. рис. 1, д и е).

При изменении состава, определяемого соотношением компонентов ТР, закономерно изменяются параметры, характеризующие СЭ состояние вещества. Учитывая, что по мере увеличения концентрации тантала данная аномалия уменьшается, логично предположить, что на фазовый состав МО оказывает сильное влияние наличие тантала и его количество. Непосредственно аномалия связана с одним из вероятных структурных фазовых переходов в морфотропной области сосуществующих фаз. По мере роста концентрации тантала количество фаз изменяется, приводя к постепенному уменьшению эффекта на $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ (см. рис. 1) и его последующему вырождению. Однозначно определить тип данного фазового перехода из имеющихся данных не представляется возможным, тем не менее, обратившись к литературным данным [1–2], можно предположить, что это переход P -фазы в R -фазу. Также в работе [8] проводились исследования ТР на основе ниобата натрия $\text{Li}_{0,05}\text{Na}_{0,95}\text{NbO}_3$ с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра (ДСК) и дилатометра. По данным ДСК анализа [8], при нагреве ТР в области температур 615–630 К обнаруживалась аномалия теплоёмкости. Авторами было высказано предположение, что в данном температурном диапазоне происходит структурный фазовый переход типа смещения, но, вместе с тем, они не исключают и того, что фазовый переход обусловлен упорядочением структурных элементов. Данные, полученные с помощью дилатометра [8], также подтвердили наличие аномалии.

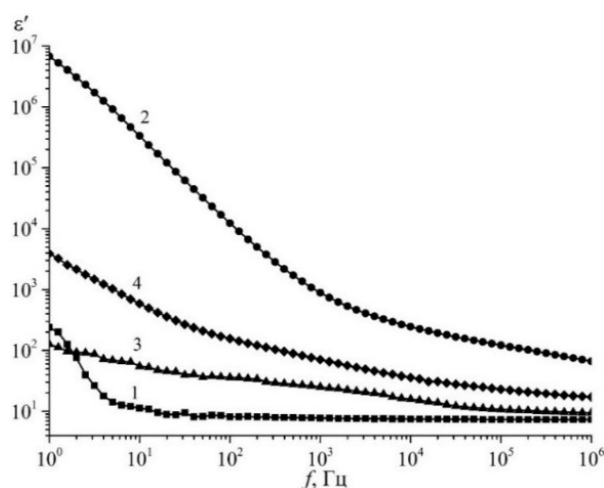


Рис. 2. Частотная зависимость дисперсии реальной части диэлектрической проницаемости СЭ ТР:
1 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,1}\text{Nb}_{0,9}\text{O}_3$; 2 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,3}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$; 3 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$; 4 — $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{O}_3$

Высокотемпературные аномалии, проявляющиеся на рис. 1, связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, так как в подобных ТР температура Кюри находится в данном температурном диапазоне [1, 3]. Как известно из литературных источников [1], увеличение концентрации тантала приводит к понижению температуры Кюри и увеличению размытия фазовых переходов. В данном случае для составов в МО мы не наблюдаем однозначно четкой подобной корреляции (см. рис. 1), за исключением размытия фазовых переходов. Действительно, фазовые переходы имеют сильное размытие по мере роста концентрации тантала (см. рис. 1, d, e), что, в свою очередь, затрудняет определение точек Кюри по $\varepsilon'(T)$ -зависимостям. Кривые $\text{tg}\delta(T)$ (см. рис. 1, $ж, з$) более информативны в данном случае, но основываться только на этих данных нельзя.

Обнаружено, что СЭ ТР $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ со структурой перовскита претерпевают в исследованной области температур три фазовых перехода. Определены температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов и установлено, что увеличение концентрации тантала приводит к понижению данной температуры. Выявлено, что СЭ ТР $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ при комнатной температуре обладают значительной дисперсией диэлектрической проницаемости, при этом ε' имеют достаточно высокие значения. Данный эффект представляет большой интерес, поскольку его можно использовать для создания конденсаторов.

Список источников

1. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. СПб.: Наука, 2002. С. 304.
2. Бондарев В. С., Карташев А. В., Горев М. В., Флёров И. Н., Погорельцев Е. И., Молокеев М. С., Раевская С. И., Суздалев Д. В., Раевский И. П. Теплофизические свойства керамики ниобата натрия в широкой области температур // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. С. 752–759.
3. Палатников М. Н., Ефремов В. В., Сидоров Н. В., Обрядина Е. Ю., Макарова О. В., Сандлер В. А. // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 11. С. 1222–1230.
4. Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H. D. The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures // Acta Crystallographica. 1966. V. 20. P. 670–683.
5. Резниченко Л. А., Шилкина Л. А. Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$ // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39, № 5. С. 1118–1121.
6. Радюш Ю. В., Олехнович Н. М., Вышатко Н. П., Мороз И. И., Пушкарев А. В., Палатников М. Н. Структурные фазовые переходы в твердых растворах $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, синтезированных при высоких давлениях // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 9. С. 1110–1114.
7. Олехнович Н. М., Радюш Ю. В., Вышатко Н. П., Мороз И. И., Пушкарев А. В., Палатников М. Н. Температурный гистерезис диэлектрической проницаемости для твердых растворов $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$), синтезированных при высоком и нормальном давлении // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 4. С. 679–686.
8. Горев М. В., Бондарев В. С., Раевская С. И., Флеров И. Н., Малицкая М. А., Раевский И. П. Теплофизические исследования структурных фазовых переходов в твердом растворе $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т. 80, № 9. С. 1145–1149.
9. Baryshnikov S., Stukova E., Koroleva E. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNbO}_3)_{0.9} / (\text{BaTiO}_3)_{0.1}$ // Composites: Part B. 2014. V. 66. P. 190–193.

References

1. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Kalinnikov V. T. *Segnetoelektricheskie tverdye rastvory na osnove oksidnyh soedinenij niobiya i tantala* [Segnetoelectric solid solutions based on niobium and tantalum oxide compounds]. Saint Petersburg, Nauka, 2002, 304 p. (In Russ.).
2. Bondarev V. S., Kartashev A. V., Gorev M. V., Flyorov I. N., Pogorel'cev E. I., Molokeev M. S., Raevskaya S. I., Suzdalev D. V., Raevskij I. P. *Teplofizicheskie svojstva keramiki niobata natriya v shirokoj oblasti temperatur* [Thermal properties of sodium niobate ceramics in a wide temperature range]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2013, vol. 55, pp. 752–759. (In Russ.).
3. Palatnikov M. N., Efremov V. V., Sidorov N. V., Obryadina E. Yu., Makarova O. V., Sandler V. A. *Struktura i svojstva segnetoelektricheskogo tverdogo rastvora $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$, sintezirovannogo pri atmosfernom i vysokom davleniyakh* [Structure and properties of $\text{Li}_{0.125}\text{Na}_{0.875}\text{NbO}_3$ segmentoelectric solid solution synthesized at atmospheric and high pressure]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2014, vol. 50, no. 11, pp. 1222–1230. (In Russ.).
4. Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H. D. The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures. *Acta Crystallographica*, 1966, vol. 20, pp. 670–683.
5. Reznichenko L. A., Shilkina L. A. *Issledovanie morfotropnyh oblastej v sisteme tverdyh rastvorov $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$* [Study of morphotropic regions in the system of solid solutions $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$]. *Izv. AN SSSR. Ser. Fiz* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Physical Series], 1975, vol. 39, no. 5, pp. 1118–1121. (In Russ.).
6. Radyush Yu. V., Olekhnovich N. M., Vyshatko N. P., Moroz I. I., Pushkarev A. V., Palatnikov M. N. *Sstrukturnye fazovye perekhody v tverdyh rastvorah $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, sintezirovannyh pri vysokih davleniyakh* [Structural phase transitions in $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ solid solutions synthesized at high pressures]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2004, vol. 40, no. 9, pp. 1110–1114. (In Russ.).
7. Olekhnovich N. M., Radyush Yu. V., Vyshatko N. P., Moroz I. I., Pushkarev A. V., Palatnikov M. N. *Temperaturnyj gisterezis dielektricheskoy pronicaemosti dlya tverdyh rastvorov $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$), sintezirovannyh pri vysokom i normal'nom davlenii* [Temperature hysteresis of dielectric permittivity for solid solutions $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ ($y \geq 0.7$) synthesized at high and normal pressure]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2005, vol. 47, B. 4, pp. 679–686. (In Russ.).

8. Gorev M. V., Bondarev V. S., Raevskaya S. I., Flerov I. N., Malickaya M. A., Raevskij I. P. Teplofizicheskie issledovaniya strukturnyh fazovyh perekhodov v tverdom rastvore $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ [Thermophysical studies of structural phase transitions in solid solution of $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$]. *Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya* [Izvestia RAS. Physical Series], 2016, vol. 80, no. 9, pp. 1145–1149. (In Russ.).
9. Baryshnikov S., Stukova E., Koroleva E. Dielectric properties of the ferroelectric composite $(\text{NaNO}_2)_{0.9}/(\text{BaTiO}_3)_{0.1}$. *Composites: Part B*, 2014, vol. 66, pp. 190–193.

Информация об авторах

К. А. Корчагина — студентка;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук;
М. Н. Палатников — кандидат технических наук;
Г. Е. Алпатов — доктор экономических наук;
Р. А. Титов — аспирант.

Information about the authors

K. A. Korchagina — Student;
V. V. Efremov — PhD (Engineering);
O. B. Shcherbina — PhD (Engineering);
M. N. Palatnikov — PhD (Engineering);
G. E. Alpatov — Dr. Sc. (Economic);
R. A. Titov — Postgraduate Student.

Статья поступила в редакцию 16.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 16.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 544.4
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.024

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ — КЛЮЧ К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ

Аркадий Анцельевич Коссой^{1, 2}, Александр Владимирович Лопатин³

¹«Химинформ», Санкт-Петербург, Россия

^{2, 3}Российский научный центр «Прикладная химия (Государственный институт прикладной химии)», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Рассматриваются преимущества моделирования на основе кинетической модели реакции как наиболее универсального метода масштабирования при разработке различных технологических процессов. Материал основан на оригинальных разработках ООО «Химинформ» в области методологии исследования и создания соответствующего проблемно ориентированного программного обеспечения.

Ключевые слова:

моделирование, масштабирование, проблемно ориентированное программное обеспечение

Original article

MODELING BASED ON THE KINETIC MODEL IS THE KEY TO SOLVING THE SCALING PROBLEM

Arkadij A. Kossoj^{1, 2}, Aleksandr V. Lopatin³

¹Cheminform LLC, Saint Petersburg, Russia

^{2, 3}Russian Research Center “Applied Chemistry”, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The article discusses the advantages of modeling based on the kinetic reaction model as the most universal method of scaling in the development of various technological processes. The material is based on original developments of Cheminform LLC in the field of research methodology and creation of the corresponding problem-oriented software.

Keywords:

modeling, scaling, problem-oriented software

Введение

Необходимость масштабирования объектов, в которых протекают химические реакции, — общая проблема, связанная с тем, что исследование реакций выполняется в лабораторных условиях, а полученные данные необходимы для прогнозирования поведения крупных промышленных объектов (реакторов, контейнеров с химической продукцией, изделий, содержащих реагирующие вещества). Задача масштабирования типична для самых разных областей, таких как: разработка и оптимизация химико-технологического процесса и анализ его потенциальной опасности; анализ термической стабильности химических продуктов; анализ опасности упаковок и изделий с реакционноспособными химическими продуктами в условиях хранения, транспортировки и эксплуатации; оптимизация условий термической обработки веществ. Этот список содержит лишь несколько примеров и может быть продолжен.

Лабораторные исследования обязательно нужны при изучении химических реакций, предполагаемых к реализации в промышленном масштабе. Традиционно считается, что, экспериментально изучив химический процесс в лаборатории и затем на опытных пилотных установках, можно относительно просто перенести полученные результаты на полномасштабное производство (см., например, [1, 2]). Такая методика привлекает своей относительной простотой, но имеет многочисленные, весьма существенные недостатки. Укажем лишь некоторые: 1) пилотные тесты дороги, длительны, нередко опасны; 2) качественные или полуколичественные оценки часто приводят к ложным прогнозам поведения промышленного объекта; 3) упрощенные методы не позволяют в полной мере использовать имеющуюся экспериментальную информацию.

Анализ показывает, что для объекта, в котором протекает химическая реакция, такое масштабирование оказывается принципиально неадекватным. Невозможность использования физического моделирования для масштабного перехода в химических реакторах объясняется несовместимостью условий подобию физических и химических составляющих процесса [3].

Указанные обстоятельства свидетельствуют, что корректный масштабный переход невозможен без использования математического моделирования. Его применение требует знания кинетики реакций, протекающих в технологическом реакторе.

Методология применения математического моделирования

Основанный на моделировании подход включает четыре основные стадии: 1) экспериментальное исследование кинетики реакции; 2) создание математической кинетической модели (кинетический анализ); 3) включение кинетики в модель объекта; 4) моделирование его поведения в различных условиях.

Такой подход дает принципиальное решение проблемы масштабирования. Среди его преимуществ следует выделить: возможность применять более адекватные сложные математические модели процессов; выполнять эффективную оптимизацию процессов; исследовать различные сценарии протекания процесса; возможность применять его начиная с наиболее ранних стадий жизненного цикла продукта / процесса.

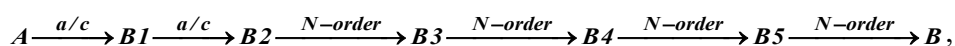
Это итеративная процедура. Так, при проведении кинетического анализа может потребоваться проведение дополнительных экспериментов. На этапе использования модели может возникнуть необходимость в уточнении ее структуры с последующей оценкой параметров измененной модели.

Точность получаемых результатов находится в прямой зависимости от надежности кинетической модели, которая, в свою очередь, определяется корректностью экспериментальных данных, правильным выбором математической модели реакции и правильностью методов, которые используются для определения кинетических параметров. Очевидно, что успешное применение моделирования возможно только при условии, что оно базируется на тщательно разработанной методологии исследования и применении соответствующего проблемно ориентированного программного обеспечения.

Методическое обеспечение, созданное для успешного применения рассматриваемого подхода, включало: современные методы экспериментального исследования кинетики реакций с использованием различных видов калориметрии (ДСК, реакционной, адиабатической калориметрии, калориметрии теплового потока) в сочетании с аналитическими методами; уникальные методы первичной обработки калориметрических данных с применением физически обоснованных моделей измерения [4–6]; мощные, наиболее современные методы построения сложных кинетических моделей реакций (методы кинетического анализа данных) [7]; современные, тщательно адаптированные математические методы моделирования тепловых режимов объектов с распределенными параметрами (объектов с твердыми или высоковязкими веществами), включая и такие экстремальные режимы, как тепловой взрыв [8].

Примеры применения методологии

Приведем в качестве примера применения методов кинетического анализа создание кинетической модели разложения двойной соли $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Кинетический анализ выполнялся на основе экспериментальных термогравиметрических данных, полученных в условиях линейного нагревания. Эксперимент показал, что протекает сложная, многостадийная реакция, сопровождаемая потерей массы. Так как исходным реагентом является индивидуальное вещество, для создания модели была принята гипотеза о реакции, включающей шесть последовательных стадий:



где a/c — автокатализ; N -order — реакция N -го порядка.

Типы стадий были выбраны на основе анализа экспериментальных данных. Качество их описания созданной моделью иллюстрируется рис. 1, *a, б*.

Следует отметить, что при создании модели использовались данные двух экспериментов с относительно низкой скоростью нагревания 5 и 7 К / мин. Тем не менее, как показано на рис. 1, модель достаточно хорошо предсказывает протекание реакции при существенно большей скорости нагревания 20 К / мин, что подтверждает ее работоспособность.

Когда речь заходит о применении математического моделирования, всегда возникает вопрос о том, насколько можно доверять его результатам. Ответить на него можно только проведением валидирующих экспериментов. Приведем один из таких примеров.

Международный проект, предложенный Немецким институтом материаловедения (ВАМ), имел целью проверку возможности применения математического моделирования для определения температуры самоускоряющегося разложения (ТСУР) — минимальной температуры окружающей среды, при которой перегрев в центре емкости с продуктом становится равным 6 К в течение семи дней или менее [1]. В качестве тестового вещества был выбран 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN), применяемый как инициатор полимеризации.

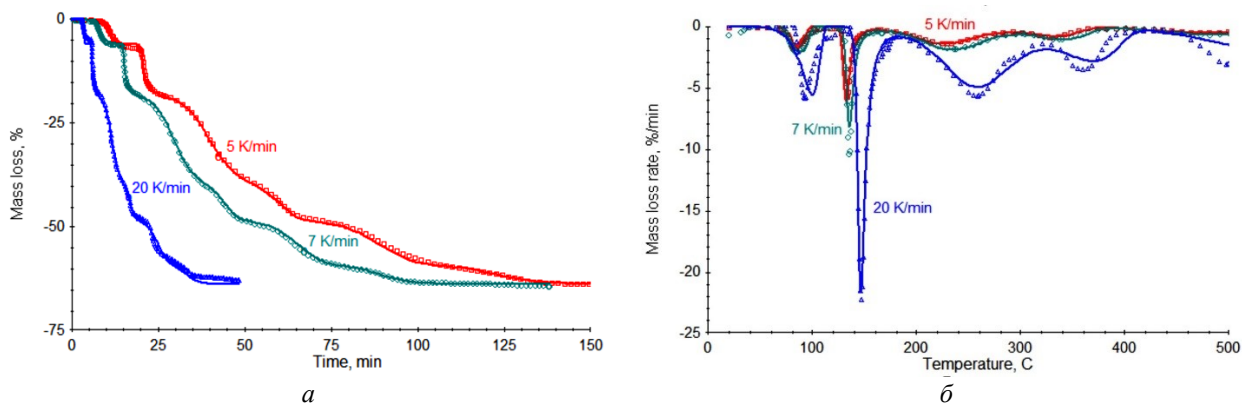


Рис. 1. Разложение двойной соли. Соответствие экспериментальных откликов и откликов, рассчитанных по кинетической модели:
a — кривые потери массы; *b* — кривые скорости потери массы; точечные кривые — экспериментальные отклики; сплошные кривые — расчет по модели

На первом этапе калориметрическим методом в изотермических условиях при трех температурах было исследовано твердофазное разложение AIBN. Полученные данные выявили очень сильное самоускорение реакции (рис. 2).

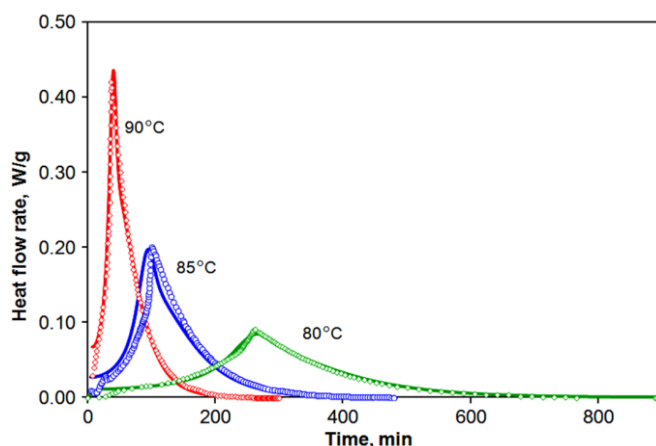
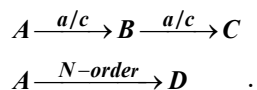


Рис. 2. Разложение AIBN. Соответствие экспериментальных откликов и откликов, рассчитанных по кинетической модели: точечные кривые — экспериментальные отклики; сплошные кривые — расчет по модели

Было апробировано несколько возможных моделей, но наилучшие результаты были получены с использованием модели с последовательными и параллельными стадиями, которая обеспечила удовлетворительное описание экспериментальных данных (см. рис. 2):



На втором этапе на основании серии стендовых тестов было определено значение ТСУР = 47 °С для пятидесятикилограммового цилиндрического контейнера с АІВN. Одновременно величина ТСУР была рассчитана методом математического моделирования на основе созданной кинетической модели. Расчетное значение ТСУР, равное 46,3 °С, в пределах погрешности совпадает с экспериментально определенным, что доказывает работоспособность метода, основанного на моделировании.

Роль ООО «Химинформ» в проекте состояла в создании кинетической модели и моделировании теплового режима контейнера с АІВN. Состав и основные функции компонентов проблемно ориентированного программного обеспечения ТSS–ARKS представлены на рис. 3

Приведем основные характеристики программного обеспечения: детально разработанная проблемно ориентированная методология как основа; единая стратегия, объединяющая математические методы, знания и интуицию исследователя; применение наиболее современных, эффективных численных методов; полная внутренняя согласованность и взаимосвязь между отдельными программами комплекса; унифицированный интерфейс пользователя, интенсивное использование графических средств; каждый компонент ТSS–ARKS обладает рядом уникальных возможностей, отличающих его от других коммерческих программ. Компоненты ТSS–ARKS могут с успехом применяться как отдельные программы.

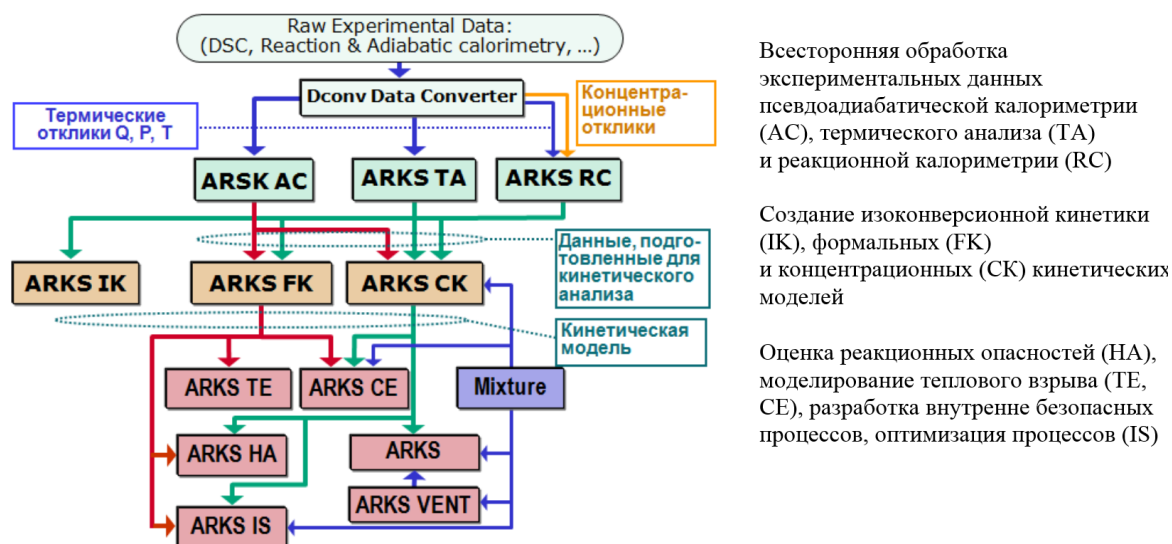


Рис. 3. Состав ТSS–ARKS и основные функции компонентов

Заклучение

Опыт использования системы исследований, основанной на сочетании экспериментальных методов и последовательного применения математического моделирования, подтвердил ее эффективность для решения сложных практических задач без существенных упрощений.

Следует особо отметить, что математическое моделирование не предназначено для замены традиционных упрощенных методов. Напротив, в тех случаях, когда такие методы обоснованно применимы, моделирование является полезным дополнением для верификации и уточнения предварительных оценок. Тем не менее во многих случаях такой подход является единственно возможным для получения необходимых ответов.

Список источников

1. Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов (ПОГ): Руководство по испытаниям и критериям / ООН. 5-е изд. Нью-Йорк; Женева: ООН, 2009. 447 с.
2. Шейнман И. Я., Коссой А. А. Анализ процедуры масштабирования при определении температуры самоускоряющегося разложения методом Дьюар-теста // Хим. промышленность. 2004. 11. С. 56–588.
3. Бенин А., Коссой А. Термические опасности и термическая безопасность энергонасыщенных веществ, химических процессов и объектов их применения. М. ; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 728 с.

4. Kossoy A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated // *J Thermal Anal Calorim.* 2021. V. 143. P. 599–608. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09219-z>
5. Kossoy A. An in-depth analysis of some methodical aspects of applying pseudo-adiabatic calorimetry // *Thermoc. Acta.* 2020. 68. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178466>
6. Коссой А. А., Лопатин А. В. Реакционная калориметрия: основные типы, простая теория и применение для исследования кинетики реакций // *Химическая промышленность.* 2020. Т. 97, № 4. С. 1–11.
7. Kossoy A., Akhmetshin Yu. Identification of kinetic models for the assessment of reaction hazards // *Process Safety Progress.* 2007. 26, N 3. P. 209–220.
8. Kossoy A., Sheinman I. Evaluating thermal explosion hazard by using kinetics-based simulation approach // *Process Safety and Envir. Protection. Trans IchemE.* 2004. V. 82, Issue B6. P. 421–430. (B6 Special Issue: Risk Management).

References

1. *Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов: Руководство по испытаниям и критериям* [UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Manual of Tests and Criteria]. New York and Geneva, OON, 2009, 447 p.
2. Sheinman I. Ya., Kossoj A. A. Analiz procedury masshtabirovaniya pri opredelenii temperatury samouskoryayushchegosya razlozheniya metodom D'yuar-testa [Analysis of the scaling procedure in determining the self-accelerating decomposition temperature by the Dewar test]. *Zhurnal "Khim. Promyshlennost'"* [Journal of Chemistry Industry], 2004, vol. 11, pp. 563–588. (In Russ.).
3. Benin A., Kossoj A. *Termicheskie opasnosti i termicheskaya bezopasnost' energonasyschennyh veshchestv, himicheskikh processov i ob'ektov ih primeneniya* [Thermal hazards and thermal safety of energy-saturated substances, chemical processes and their applications]. Vologda, Infra-Inzheneriya, 2020, 728 p. (In Russ.).
4. Kossoy A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated. *J. Thermal Anal Calorim.*, 2021, vol. 143, pp. 599–608. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09219-z>
5. Kossoy A. An in-depth analysis of some methodical aspects of applying pseudo-adiabatic calorimetry. *Thermochim. Acta*, 2020, vol. 683, 178466. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178466>
6. Kossoj A. A., Lopatin A. V. Reakcionnaya kalorimetriya: osnovnye tipy, prostaya teoriya i primeneniye dlya issledovaniya kinetiki reakcij [Reaction calorimetry: basic types, simple theory, and applications for studying reaction kinetics]. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical Engineering], 2020, vol. 97, no. 4, pp. 1–11. (In Russ.).
7. Kossoy A., Akhmetshin Yu. Identification of kinetic models for the assessment of reaction hazards. *Process Safety Progress*, 2007, vol. 26, no. 3, pp. 209–220.
8. Kossoy A., Sheinman I. Evaluating thermal explosion hazard by using kinetics-based simulation approach. *Process Safety and Envir. Protection. Trans IchemE*, 2004, vol. 82, issue B6, pp. 421–430. (B6 Special Issue: Risk Management).

Информация об авторах

А. А. Коссой — кандидат технических наук;

А. В. Лопатин — магистр.

Information about the authors

A. A. Kossoj — PhD (Technology);

A. V. Lopatin — Master's Degree.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 669-1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.025

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ЛИГАТУР МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

**Дмитрий Александрович Мартынов¹, Анастасия Николаевна Кубанова²,
Владимир Николаевич Санин³, Денис Михайлович Икорников⁴**

¹Центр исследований, дизайна и технологий, Тула, Россия, martynov@rdtcenter.com

^{2, 3, 4}Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²chupeychik@mail.ru

³svn@ism.ac.ru

⁴denis-ikornikov@yandex.ru

Аннотация

Рассматриваются основные принципы и подходы для получения сплавов с высоким содержанием хрома при применении методов центробежной СВС-металлургии. Описана технология проведения экспериментов и представлены полученные результаты на примере композиционного материала Mo–Cr, полученного методом центробежной СВС-металлургии.

Ключевые слова:

самораспространяющийся высокотемпературный синтез, металлургия, лигатура, хром

Original article

PRODUCTION OF COMPOSITE LIGATURES BY CENTRIFUGAL SHS METALLURGY

Dmitrii A. Martinov¹, Anastasiya N. Kubanova², Vladimir N. Sanin³, Denis M. Ikornikov⁴

¹Center for Research, Design and Technology, Tula, Russia, martynov@rdtcenter.com

^{2, 3, 4}Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy
of Sciences, Chernogolovka, Russia

²chupeychik@mail.ru

³svn@ism.ac.ru

⁴denis-ikornikov@yandex.ru

Abstract

The paper considers the basic principles and approaches for obtaining alloys with a high chromium content using the methods of centrifugal SHS metallurgy. The technology of conducting experiments is described and the results gained are presented by Mo–Cr composite material obtained by centrifugal SHS metallurgy.

Keywords:

self-propagation high temperature synthesis, metallurgy, ligature, chromium

Композитные материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Совокупность исключительных характеристик несовместимых, на первый взгляд, материалов позволяет решать сложные задачи при конструировании и производстве различных сплавов [1]. Применение композитных лигатур при производстве специальных сплавов позволяет достичь стабильного химического состава целевого материала и малых целевых концентраций элементов, а также осуществить ввод в сплав легко окисляющихся или летучих компонентов при высоких температурах за счет легкости введения композитной лигатуры. Данные свойства и основные функции композиционных лигатур обеспечивают широкий спрос на них в металлургической отрасли при производстве различных марок специальных сплавов и сталей.

Однако получение композиционных лигатур классическими металлургическими методами требует сложных, многостадийных технологических процессов, включающих порой вакуумно-дуговой или электронно-лучевой переплав сплава.

На основании вышеизложенного была сформулирована поисковая задача по определению технологического процесса получения композитной лигатуры молибден — хром методами центробежной СВС-металлургии, целевой химический состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1

Целевой состав лигатуры Мо–Cr, мас. %

| Mo | Cr | Примеси, не более | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------------------|-----|------|------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | | C | Si | S | P | Fe | Al | Cu | Co | O | N |
| 50–65 | 50–35 | 0,05 | 0,3 | 0,01 | 0,01 | 1,0 | 5,0 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,04 |

Композиционная лигатура Мо–Cr в количестве десятков тонн в год применяется на металлургических предприятиях при производстве специальных марок сталей и сплавов. Основным конкурентным технологическим преимуществом выбора метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза перед классическими металлургическими методами для производства данной лигатуры является энергонезависимость основной технологической стадии — стадии синтеза в режиме технологического горения исходных порошковых составов.

При анализе допустимых пределов по примесям в целевой лигатуре было принято решение в качестве элемента-восстановителя использовать алюминий. Для получения литой композиционной лигатуры Мо–Cr методами центробежной СВС-металлургии в соответствии с целевым сплавом согласно диаграмме состояния, изображенной на рис. 1, использовали исходную смесь, включающую оксид хрома (III), оксид молибдена (VI) и металлический алюминий.

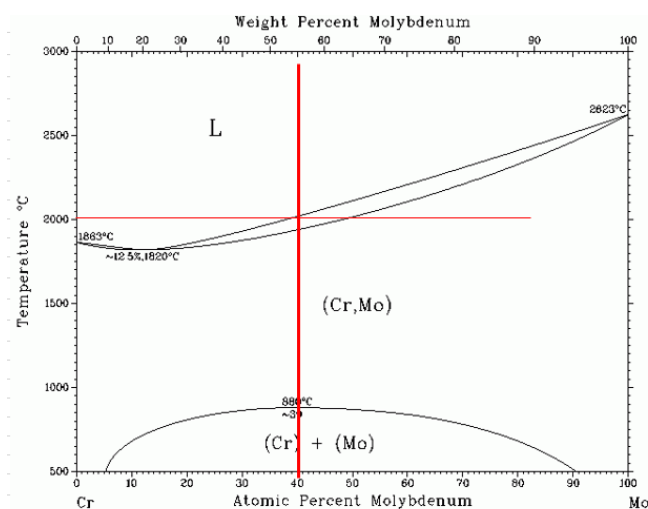


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Мо–Cr целевого сплава

Подготовка смеси для эксперимента включала следующие основные технологические стадии: 1) сушка оксида молибдена (VI) и оксида хрома (III) в сушильном шкафу; 2) подготовка навесок исходных компонентов согласно расчету; 3) смешение исходных компонентов в смесителе; 4) подготовка графитовой формы для проведения горения; 5) засыпка в графитовую форму подготовленной смеси; 6) установка формы в корзину центрифуги; 7) проведение синтеза при перегрузке в 50 г и локального воспламенения смеси с помощью вольфрамовой нити; 8) охлаждение и извлечение продуктов горения.

При протекании реакции горения осуществлялось одновременное восстановление оксида молибдена (VI) и оксида хрома (III) под действием перегрузки в центрифуге. Фазоразделение прошло успешно, что подтверждается внешним видом полученного слитка, изображенного на рис. 2. В качестве продуктов горения были образованы слиток целевой композиционной лигатуры Мо–Cr и шлак.

Полученный плотный слиток лигатуры был проанализирован по утвержденной методике входного аттестационного контроля на металлургическом предприятии, являющемся потенциальным потребителем лигатуры Мо–Cr. Результат данного анализа химического состава представлен в табл. 2. Слиток полностью отвечает требованиям по всем примесям, что доказывает применимость метода центробежной СВС-металлургии для получения лигатуры Мо–Cr.

Анализ химического состава позволяет сделать заключение о перспективности метода центробежной СВС-металлургии для получения литых композиционных лигатур молибден — хром с минимальным содержанием примесей при использовании алюминия в качестве восстановителя. Получение литой лигатуры молибден — хром в режиме фронтального горения может существенно расширить базу для создания энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в том числе и сплавов с высокой концентрацией Cr путем введения дополнительных оксидных соединений в состав исходной смеси [2].



Рис. 2. Полученный слиток с целевой лигатурой Mo–Cr и шлаком на поверхности

Таблица 2

Химический состав полученной лигатуры Mo–Cr методом СВС-металлургии согласно аттестационному контролю потенциального заказчика, мас. %

| Mo | Cr | C | Si | S | P | Fe | Al | Cu | Co | O | N |
|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|--------|------|-------|-------|
| 57,2 | 39,6 | 0,014 | 0,15 | 0,001 | 0,007 | 0,57 | 2,13 | 0,0013 | 0,06 | 0,026 | 0,028 |

Список источников

1. Кубанова А. Н., Икорников Д. М., Санин В. Н., Мартынов Д. А. Производство композитных материалов методами центробежной СВС-металлургии // Материалы XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции. Тамбов, 2021. С. 109–111.
2. Кубанова А. Н., Икорников Д. М. Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии // Материалы МНК студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов — 2021», секция «Химия». М.: Перо, 2021. С. 461.

References

1. Kubanova A. N., Ikornikov D. M., Sanin V. N., Martynov D. A. Proizvodstvo kompozitnykh materialov metodami centrobezhnoy SVS-metallurgii [Production of composite materials by methods of centrifugal SHS-metallurgy] *Materialy XIII Mezhdunarodnoj nauchno-innovacionnoj molodezhnoy konferencii* [Proceedings of the XIII International Scientific and Innovative Youth Conference]. Tambov, 2021, pp. 109–111. (In Russ.).
2. Kubanova A. N., Ikornikov D. M. Poluchenie vysokochistogo hroma metodami SVS-metallurgii [High-purity chromium obtaining by SHS-metallurgy methods]. *Materialy MNK studentov, aspirantov i molodykh uchenykh "Lomonosov — 2021", sekciya "Khimiya"* [Proceedings of ISC students, graduate students and young scientists "Lomonosov — 2021", Chemistry section]. Moscow, Izdatelstvo "Pero", 2021, pp. 461. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. А. Мартынов — генеральный директор;

А. Н. Кубанова — аспирант;

В. Н. Санин — доктор технических наук, заместитель директора по научной работе;

Д. М. Икорников — научный сотрудник.

Information about the authors

D. A. Martinov — CEO;

A. N. Kubanova — Graduate Student;

V. N. Sanin — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director for Research;

D. M. Ikornikov — Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 66.061.18 : 544.351.3
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.026

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

**Таисия Дмитриевна Кузина^{1, 2}, Артем Юрьевич Соколов³, Галина Викторовна Короткова⁴,
Александр Георгиевич Касиков⁵**

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты,
Россия, taykuzina@yandex.ru

^{2, 3, 4, 5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

³aiu.sokolov@ksc.ru

⁴g.skiba@ksc.ru

⁵a.kasikov@ksc.ru

Аннотация

Получены зависимости растворимости октан-1-ола, декан-1-ола, ундекан-2-она и их смесей, а также смеси ТБФ и МИБК от концентрации растворов хлороводородной кислоты. Установлено влияние длины углеводородного радикала и водородных связей между кислородсодержащими группами на растворимость алифатических спиртов и кетонов. Дано объяснение характеру концентрационных зависимостей растворимости с точки зрения состояния хлороводородной кислоты в растворе и взаимодействия функциональных групп экстрагентов как между собой, так и с молекулами растворителя.

Ключевые слова:

кислородсодержащие экстрагенты, растворимость, солянокислый раствор

Original article

THE SOLUBILITY OF SOME OXYGEN-CONTAINING EXTRACTANTS IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

Taisiya D. Kuzina^{1, 2}, Artem Yu. Sokolov³, Galina V. Korotkova⁴, Alexandr G. Kasikov⁵

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, taykuzina@yandex.ru

^{2, 3, 4, 5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

³aiu.sokolov@ksc.ru

⁴g.skiba@ksc.ru

⁵a.kasikov@ksc.ru

Abstract

This paper describes the concentration dependences of octan-1-ol, decan-1-ol, undecan-2-one and their mixtures' solubility in hydrochloric acid solutions. TBP and MIBA mixture's solubility has been also studied. The aliphatic alcohols and ketones' solubility character shows the influence of the hydrocarbon radical's length and hydrogen bonding between oxygen-containing groups. The concentration dependences are affected by the state of hydrochloric acid in water solutions and the interaction of functional groups of extractants both with each other and with solvent molecules.

Keywords:

oxygen-containing extractants, solubility, hydrochloric acid solution

Введение

Процесс жидкостной экстракции представляет собой ключевой этап гидрометаллургических производств [1]. Большое число исследований в этой области посвящено поиску новых и дешёвых высокоэффективных экстрагентов с заданными физико-химическими свойствами, такими как, например, устойчивость к деградации, плотность, вязкость, температура вспышки и др. [2].

В числе прочих требований к веществам, используемым в качестве экстрагентов, следует отметить низкую растворимость в водной фазе. Однако при проведении теоретических исследований и промышленной эксплуатации данному параметру не всегда уделяется должное внимание [3], хотя это может привести к значительным потерям экстрагента в ходе экстракционного процесса, а в конечном итоге к существенному удорожанию последнего. Изучение растворимости даже в простейших системах, к которым относится и экстрагент — хлороводородная кислота — вода, позволяет сделать выводы о более сложных экстракционных равновесиях [4].

Экстракционные процессы в системе кислородсодержащий экстрагент — минеральная кислота — вода протекают по гидратно-сольватному механизму. Взаимное растворение компонентов системы при этом может происходить в результате формирования водородных связей между молекулами воды и нейтрального экстрагента [3]. Кроме того, водородные связи играют существенную роль в процессе ассоциации молекул некоторых кислородсодержащих экстрагентов, представляющих собой ОН-кислоты (например, спиртов), в то время как для других, не содержащих подвижный атом водорода классов экстрагентов (кетонов), это не характерно [5].

Целью настоящей работы является определение растворимости ряда кислородсодержащих экстрагентов (как индивидуально, так и в составе смесей) в растворах хлороводородной кислоты различной концентрации.

Оборудование и реактивы

В качестве экстрагентов в настоящей работе использовали: октан-1-ол марки «х. ч.» и декан-1-ол марки «ч.» производства Vekton (Россия); ундекан-2-он марки «х. ч.» производства Treatt (Великобритания); 4-метилпентан-2-он (метилизобутилкетон, МИБК) марки «ч.» производства EKOS-1 (Россия); трибутилфосфат (ТБФ) марки «х. ч.» производства «НеваРеактив» (Россия), а также техническую смесь октан-1-ола и декан-1-ола (51,9 и 47,5 об. % соответственно) ($C_8 + C_{10}$) производства Crestmont Sdn Bhd (Малайзия). Важнейшие физико-химические свойства органических реагентов по данным [3, 6] представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства кислородсодержащих экстрагентов при 20 °С

| Экстрагент | Формула | Молярная масса, г / моль | Плотность d , г / см ³ | Растворимость в воде S , г / л | Динамическая вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па · с | Температура вспышки $T_{всп}$, °С |
|--------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|------------------------------------|
| Октан-1-ол | $C_8H_{17}OH$ | 130,23 | 0,825 | 0,30 | 7,3 (25 °С) | 81,0 |
| Декан-1-ол | $C_{10}H_{21}OH$ | 158,28 | 0,829 | 0,037 | 13,8 | 114,0 |
| Ундекан-2-он | $CH_3C(O)C_9H_{19}$ | 170,29 | 0,826 | 0,02 (25 °С) | 7,5 (22 °С) | 89,0 |
| МИБК | $CH_3C(O)C_4H_9$ | 100,16 | 0,804 | 19,1 | 0,62 | 18,0 |
| ТБФ | $(C_4H_9O)_3PO$ | 266,32 | 0,979 | 0,28 (25 °С) | 3,39 | 145,0 |

Растворы хлороводородной кислоты HCl различной концентрации готовили путём разбавления расчётных количеств концентрированного раствора кислоты марки «х. ч.» производства Vekton (Россия).

Анализ органических соединений в равновесных фазах производили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 (SHIMADZU, Япония). Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS с фенилметилсиликоновой неподвижной фазой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, толщиной плёнки 0,25 мкм; объём вводимой пробы 1 мкл. В качестве газа-носителя использовали гелий. Выбор условий определения (в частности, различного деления потока) осуществляли в зависимости от предполагаемой концентрации экстрагента на основании табличных данных о растворимости.

Методика эксперимента

Для изучения растворимости экстрагента в равновесной водной фазе системы кислородсодержащий экстрагент — хлороводородная кислота — вода экстракцию проводили в делительных воронках при ручном встряхивании и комнатной температуре (20 °С) в течение 5 мин; соотношение органической (О) и водной (В) фаз $O : B = 1 : 1$. Для удаления следов органической фазы, захваченной в результате механического уноса, рафинаты, представляющие собой растворы хлороводородной кислоты, содержащие некоторое количество растворённого экстрагента, дополнительно пропускали через плотный бумажный фильтр «синяя лента».

Для количественного определения экстрагентов в рафинатах органические соединения из них экстрагировали трихлорметаном. Процесс экстракции осуществляли в две ступени на исчерпывание в делительных воронках при ручном встряхивании и комнатной температуре в течение 3 мин; соотношение фаз $O : B = 1 : 2$. Полученные экстракты осушали безводным сульфатом натрия Na_2SO_4 и определяли содержание экстрагентов методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Результаты и обсуждение

Результаты определения содержания октан-1-ола, декан-1-ола, ундекан-2-она и их смесей в контактной водной фазе представлены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость некоторых кислородсодержащих экстрагентов в воде

| Массовая концентрация экстрагента $C(sol)$, г / л | | Молярная концентрация $C(HCl)$, М | | | | | |
|--|--------------|------------------------------------|---------|--------|--------|-------|-------|
| | | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Октан-1-ол | | 0,258 | 0,177 | 0,238 | 0,281 | 0,348 | 0,672 |
| Декан-1-ол | | 0,016 | 0,006 | 0,010 | 0,012 | 0,016 | 0,023 |
| $C_8 + C_{10}$ | Октан-1-ол | 0,148 | 0,108 | 0,174 | 0,223 | 0,238 | 0,363 |
| | Декан-1-ол | 0,006 | 0,004 | 0,005 | 0,011 | 0,013 | 0,017 |
| Ундекан-2-он | | 0,004 | 0,00012 | 0,0002 | 0,003 | 0,024 | 0,060 |
| $C_8 + C_{10} +$ ундекан-2-он 7 : 3 | Октан-1-ол | 0,086 | 0,039 | 0,066 | 0,178 | 0,576 | 1,098 |
| | Декан-1-ол | 0,019 | 0,0010 | 0,003 | 0,006 | 0,025 | 0,057 |
| | Ундекан-2-он | 0,0006 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0006 | 0,005 | 0,042 |

Установлено, что растворимость алифатических спиртов и кетонов во всём диапазоне исследованных концентраций кислоты уменьшается с ростом молекулярной массы, то есть количества атомов углерода в радикале, в связи с увеличением гидрофобности молекул. Таким образом, при промышленном использовании смесей алифатических спиртов и кетонов в качестве экстрагентов следует ожидать постепенного вымывания компонентов с меньшей длиной радикала и увеличения доли компонентов с большей молекулярной массой. В свою очередь, увеличение содержания того или иного компонента в экстракционной смеси может повлечь изменение её физико-химических свойств. Полученные результаты согласуются и с ранее проведёнными исследованиями изменения состава, плотности и вязкости промышленного оборотного экстрагента, содержащего многоатомные алифатические спирты в качестве модификаторов [7].

Кривые растворимости спиртов проходят через минимум, соответствующий $C(HCl) = 1$ М. Такая немонотонность объясняется состоянием хлороводородной кислоты как сильного электролита в водных растворах. Молекулы HCl подвергаются полной диссоциации, а отклонение раствора от идеальности описывается коэффициентами активности. Характер концентрационной зависимости последних соответствует данным по растворимости [4]. Так, вначале наблюдается снижение коэффициентов активности с ростом концентрации кислоты; минимальное значение соответствует концентрации около 1 М, после чего коэффициенты возрастают.

Для смеси $C_8 + C_{10}$ также характерен минимум растворимости при $C(HCl) = 1$ М с её последующим монотонным ростом. Спирты в составе смесей растворяются хуже, чем в качестве индивидуальных экстрагентов, в связи с формированием водородных связей между атомами

гидроксильных групп и образованием ассоциатов преимущественно между молекулами октан-1-ола и декан-1-ола. По той же причине в области малых концентраций HCl невелико содержание в водной фазе компонентов смеси $C_8 + C_{10}$ + ундекан-2-он. Кроме того, даже незначительное присутствие кислоты в растворе способно активировать карбонильную группу ундекан-2-она и катализировать образование кеталей — малоустойчивых соединений кетона и спирта [8], тем самым уменьшая количество органических веществ, переходящих в водный раствор.

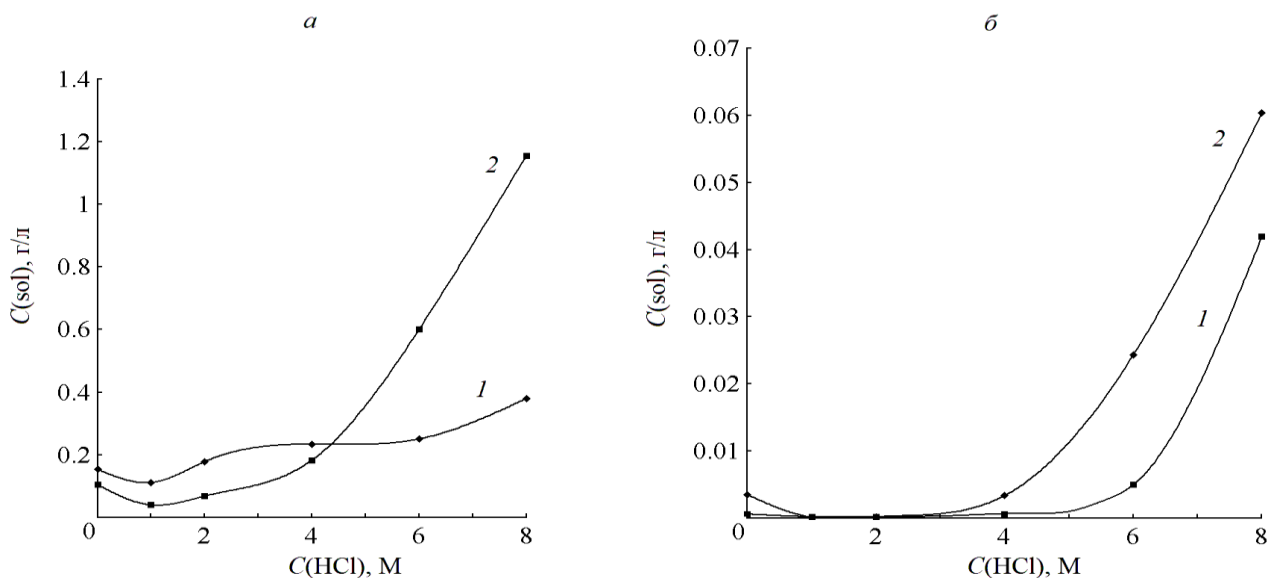


Рис. 1. Растворимость в растворах хлороводородной кислоты:
 а — $C_8 + C_{10}$ (1) и $C_8 + C_{10}$ в смеси с ундекан-2-оном (2); б — чистого ундекан-2-она (1) и в смеси с $C_8 + C_{10}$ (2)
 12

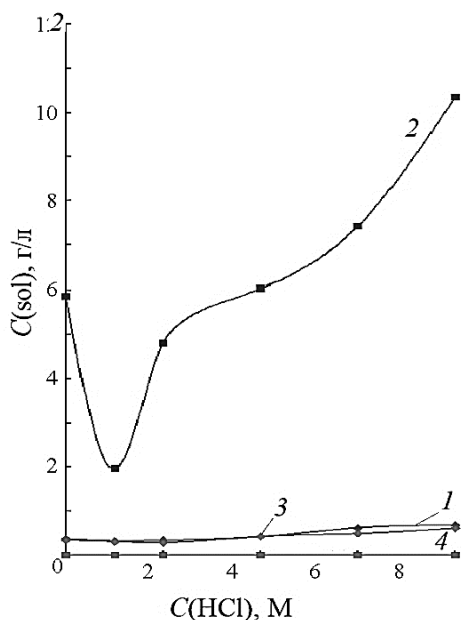


Рис. 2. Растворимость в растворах хлороводородной кислоты компонентов смесей: ТБФ (1) + МИБК (2); ТБФ (3) + ундекан-2-он (4)

Растворимость спиртов в смеси с ундекан-2-оном демонстрирует те же особенности, что и растворимость ундекан-2-она, используемого в качестве индивидуального экстрагента (рис. 1, а, б). В области концентраций $C(\text{HCl}) > 4 \text{ М}$ растворимость $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$ в смеси с ундекан-2-оном выше, чем чистых спиртов и спиртов в составе $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$. Данный эффект может быть связан с особенностями структурирования воды в концентрированных растворах электролитов в присутствии органических молекул. Так, в результате деформации сольватных оболочек хлорид-ионов, отличающихся большим размером, происходят разрушение и образование новых водородных связей, изменяющих клатратную структуру воды. В формирующуюся оболочку могут внедряться и нейтральные молекулы экстрагентов, достраивая её [9]; по-видимому, данный процесс имеет существенное влияние на процесс растворения ундекан-2-она в концентрированных кислых растворах. В свою очередь, в смеси $\text{C}_8 + \text{C}_{10} +$ ундекан-2-он молекулы кетона увлекают в водную фазу ассоциированные с ними молекулы спиртов, и общая растворимость органической фазы в водном растворе возрастает.

Помимо растворимости высокомолекулярных спиртов, кетона и их смесей была изучена растворимость смеси ТБФ + МИБК состава 4 : 1, часто рекомендуемой для использования в качестве промышленного экстрагента [10], и смеси ТБФ + ундекан-2-он состава 4 : 1. Соответствующая зависимость приведена на рис. 2.

Определяемое в водной фазе содержание как ТБФ, так и обоих кетонов ниже, чем следовало ожидать на основании справочных данных (см. табл. 1), что связано, по-видимому, с образованием соединения между ТБФ и МИБК, а также между ТБФ и ундекан-2-оном. ТБФ по сути является структурным аналогом кетонов: так, в молекулах обоих соединений имеется как электрофильный (карбонильный атом углерода в кетонах и атом фосфора в ТБФ, имеющие частичный положительный заряд из-за полярности кислородной связи), так и нуклеофильный (атомы кислорода с неподелёнными электронными парами) центры. Взаимодействию может предшествовать протонирование кислородного атома в кислой среде и увеличение положительного заряда карбонильного углерода в результате формирования водородных связей [8].

На рисунке 3 приведены данные по суммарной растворимости всех четырёх изученных смесей экстрагентов. Растворимость смесей $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$, $\text{C}_8 + \text{C}_{10} +$ ундекан-2-он и ТБФ + ундекан-2-он в водных растворах во всём диапазоне концентраций кислоты существенно ниже, чем смеси ТБФ + МИБК. К преимуществам экстракционных смесей на основе ундекан-2-она и декан-1-ола также относится их большая по сравнению с МИБК температура вспышки [6].

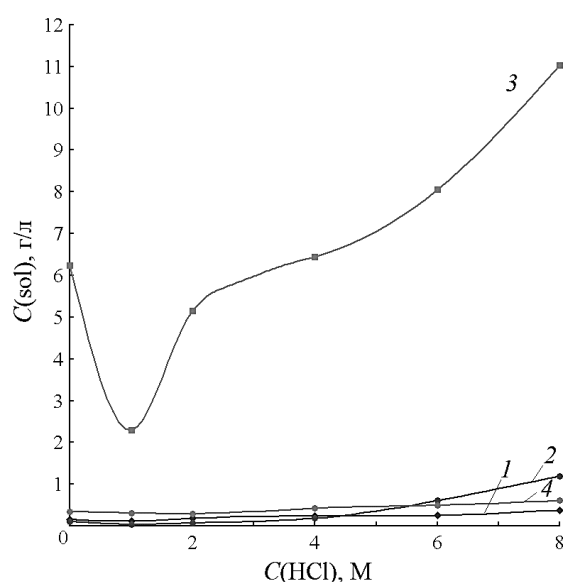


Рис. 3. Сравнение общей растворимости компонентов смесей:
1 — $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$; 2 — $\text{C}_8 + \text{C}_{10} +$ ундекан-2-он; 3 — ТБФ + МИБК; 4 — ТБФ + ундекан-2-он

Выводы

1. Растворимость в растворах соляной кислоты убывает в ряду октан-1-ол < декан-1-ол < ундекан-2-он.
2. Характер концентрационных зависимостей растворимости отвечает изменению коэффициентов активности соляной кислоты в водных растворах. Минимум растворимости наблюдается при $C(\text{HCl}) = 1 \text{ M}$.
3. Понижению растворимости смесей экстрагентов способствует формирование водородных связей и образование соединений между молекулами компонентов. Растворимость спиртов в концентрированных растворах существенно возрастает в присутствии ундеканона.
4. К использованию в промышленности можно порекомендовать смеси $\text{C}_8 + \text{C}_{10}$, $\text{C}_8 + \text{C}_{10} + \text{ундеканон}$ и ТБФ + ундекан-2-он.

Список источников

1. Swain B., Cho S.-S., Lee G. H., Lee C. G., and Uhm S. Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review // *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 26, No. 6. P. 632.
2. Chagnes A., Fosse C., Courtaud B., Thiry J., Cote G. Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol phase modifier in acidic sulfate media in the presence of vanadium (V) // *Hydrometallurgy*. 2011. No. 105. P. 328.
3. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of Monohydric Aliphatic Alcohols in Water and Aqueous HCl Solutions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 85, No. 3. P. 465–469.
4. Щёлокова Е. А. Физико-химические исследования процесса экстракции минеральных кислот алифатическими спиртами и разработка сольвометаллургического передела титаномагнетита: дис. ... канд. техн. наук. Апатиты, 2016. 169 с.
5. Соколов Н. Д. Водородная связь // УФН. 1955. Т. 55, № 2. С. 209.
6. PubChem. Open Chemistry Database [Электронный ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 03.03.2022).
7. Кузина Т. Д., Короткова Г. В., Касиков А. Г. Определение состава органических примесей в растворах кобальтового производства с использованием газовой хромато-масс-спектрометрии // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 136–141.
8. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. С. 198–199.
9. Крестов Г. А., Виноградов В. И., Кесслер Ю. М. и др. Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 145.
10. Zhang G., Chen D., Wei G., Zhao H., Wang L., Qi T., Meng F., Meng L. Extraction of iron(III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butyl phosphate and synergistic extraction combined with methyl isobutyl ketone // *Separation and purification technology*. 2015. Vol. 150. P. 132–138.

References

1. Swain B., Cho S.-S., Lee G. H., Lee C. G., and Uhm S. Extraction/Separation of Cobalt by Solvent Extraction: A Review. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 26, no. 6, pp. 631–639.
2. Chagnes A., Fosse C., Courtaud B., Thiry J., Cote G. Chemical degradation of trioctylamine and 1-tridecanol phase modifier in acidic sulfate media in the presence of vanadium. *Hydrometallurgy*, 2011, no. 105, pp. 328–333.
3. Shchelokova E. A., Kopkova E. K., Gromov P. B., Korotkova G. V. Solubility of Monohydric Aliphatic Alcohols in Water and Aqueous HCl Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 3, pp. 465–469.
4. Shchyolokova E. A. *Fiziko-himicheskie issledovaniya processa ekstrakcii mineral'nyh kislot alifaticeskimi spirtami i razrabotka sol'vometallurgicheskogo peredela titanomagnetita* [Physico-chemical studies of the process of mineral acid extraction with aliphatic alcohols and development of solvometallurgical processing of titanomagnetite. PhD (Technical Sciences) dis.]. Apatity, 2016, 169 p. (In Russ.).

5. Sokolov N. D. Vodorodnaya svyaz' [Hydrogen bonding]. *UFN* [Advances in Physical Sciences], 1955, vol. 55, no. 2, pp. 209. (In Russ.).
6. PubChem. Open Chemistry Database. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
7. Kuzina T. D., Korotkova G. V., Kasikov A. G. Opredelenie sostava organicheskikh primesej v rastvorah kobal'tovogo proizvodstva s ispol'zovaniem gazovoj hromato-mass-spektrometrii [Determination of the composition of organic impurities in solutions of cobalt production using gas chromatography-mass spectrometry]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Material Science], 2021, issue. 5, vol. 11, no. 2, pp. 136–141. (In Russ.).
8. Sajks P. *Mekhanizmy reakcij v organicheskoy khimii* [Reaction Mechanisms in Organic Chemistry]. Moscow, Khimiya, 1991, pp. 198–199. (In Russ.).
9. Krestov G. A., Vinogradov V. I., Kessler Yu. M. *Sovremennye problemy himii rastvorov* [Modern Problems in Solution Chemistry]. Moscow, Nauka, 1986, p. 145. (In Russ.).
10. Zhang G., Chen D., Wei G., Zhao H., Wang L., Qi T., Meng F., Meng L. Extraction of iron(III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butyl phosphate and synergistic extraction combined with methyl isobutyl ketone. *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 150, pp. 132–138.

Информация об авторах

Т. Д. Кузина — бакалавр, четвёртый курс;
А. Ю. Соколов — аспирант;
Г. В. Короткова — ведущий инженер;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

T. D. Kuzina — Bachelor's degree, Fourth-year Student;
A. Yu. Sokolov — Postgraduate Student;
G. V. Korotkova — Leading Engineer;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 26.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 26.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 544.653.1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.027

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ В АММИАЧНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Ольга Геннадьевна Кузнецова¹, Александр Михайлович Левин², Михаил Анатольевич Севостьянов³

^{1, 2, 3}*Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

¹*olyakolya@mail.ru*

²*levin@deda.ru*

³*cmakp@mail.ru*

Аннотация

Методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме было исследовано анодное поведение отходов сплава ВНЖК (вес. %: W 90, Ni 7, Fe 2, Co 1) в растворе карбоната аммония 1 М, также был изучен процесс растворения отходов сплава ВНЖК под действием постоянного и синусоидального переменного тока. Было установлено, что применение переменного тока позволяет достигнуть максимальной скорости окисления сплава, однако воздействие постоянного тока обеспечивает протекание процесса с максимальным выходом по току.

Ключевые слова:

тяжелые вольфрамовые сплавы, сплавы ВНЖК, электролиз, постоянный ток, переменный ток, вольфрам, никель, кобальт, железо, карбонат аммония

Благодарности:

работа выполнена по государственному заданию № 075–00715–22–00.

Original article

ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF HEAVY TUNGSTEN ALLOY WASTE IN AMMONIA-CARBONATE SOLUTIONS UNDER AC AND DC CURRENT

Olga G. Kuznetsova¹, Alexander M. Levin², Mikhail A. Sevostyanov³

^{1, 2, 3}*A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

¹*olyakolya@mail.ru*

²*levin@deda.ru*

³*cmakp@mail.ru*

Abstract

The method of linear voltammetry in the potentiodynamic mode was used to study the anodic behavior of the W, Ni, Fe, Co alloy waste (wt. %: W 90, Ni 7, Fe 2, Co 1) in a 1 M ammonium carbonate solution. The process of the W, Ni, Fe, Co alloy dissolution under the action of direct and sinusoidal alternating current, was also studied. It was found that the use of alternating current makes it possible to achieve the maximum rate of alloy oxidation, the effect of direct current ensures the process proceeds with the maximum current efficiency.

Keywords:

heavy tungsten alloys, W, Ni, Fe, Co alloys, electrolysis, direct current, alternating current, tungsten, nickel, cobalt, iron, ammonium carbonate

Acknowledgments:

the work was carried out on the state assignment no. 075–00715–22–00.

Исследования в области переработки вторичного вольфрамосодержащего сырья получили в настоящее время широкое распространение [1–6]. Электрохимические технологии рециклинга вольфрама из отходов тяжелых вольфрамовых сплавов (далее — ТВС) часто основаны на применении щелочных растворов [7–11]. Несмотря на то что щелочные электролиты имеют более высокую электропроводность по сравнению с аммиачно-карбонатными растворами [12, 13], применение последних при электрохимической переработке ТВС может существенно упростить получение товарного продукта — паравольфрамата аммония (далее — ПВА). Извлечение вольфрама из традиционных щелочных, а также аммиачно-щелочных вольфрамосодержащих растворов в большинстве своем основано на их нейтрализации кислотами с осаждением вольфрамовой кислоты, которая в дальнейшем очищается от примесей для достижения необходимых требований к чистоте продукта.

В настоящей работе предлагается использование раствора карбоната аммония в качестве электролита для переработки отходов ТВС типа ВНЖК, что позволит упростить отделение вольфрама от остальных компонентов сплавов (металлов подгруппы железа), исключить при этом из технологического процесса использование значительных объемов кислот, устранить необходимость утилизации солевых растворов, а также предотвратить снижение чистоты получаемого конечного продукта (ПВА) примесями из электролита.

Анодное поведение сплава ВНЖК (вес. %: W 90, Ni 7, Fe 2, Co 1) было изучено методом линейной вольтамперометрии в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата IPC-Pro. Сплав ВНЖК использовали в качестве рабочего электрода. Измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом. Скорость изменения потенциала составляла 1 мВ / с. Образцы были предварительно промыты соляной кислотой (4 М) и дистиллированной водой. Исследования проводили в растворе карбоната аммония 1 М. Потенциостатическое растворение отходов сплава ВНЖК в растворе карбоната аммония осуществляли при потенциале + 0,25 В с использованием стеклографитового противоэлектрода при температуре 20 °С. Растворение отходов сплава ВНЖК под действием синусоидального переменного тока осуществляли при частоте 50 Гц с использованием двух электродов из перерабатываемого материала. Полноту выщелачивания вольфрама с поверхности сплава ВНЖК в процессе его электрохимической переработки под действием постоянного тока в потенциостатическом режиме определяли методом рентгеноспектрального анализа на приборе JSM-6380LV с приставкой INCA Energy 250.

Изменение электрохимических свойств поверхности сплава ВНЖК в процессе его анодного растворения может быть наглядно представлено с помощью последовательно снятых вольтамперных кривых в диапазоне потенциалов от - 0,25 до + 1,25 В, представленных на рис. 1 (кривые 1–3). Кривая 4 на рис. 1 представляет собой последний цикл анодной поляризации сплава, после которого вид анодной поляризационной кривой практически не меняется, что может быть связано с выщелачиванием основной части вольфрама с поверхности материала. Видно, что при каждом последующем цикле величина максимальной плотности анодного тока снижается, падая с 0,17 А / см² для свежей поверхности сплава (см. рис. 1, кривая 1) до 0,04 А / см² (см. рис. 1, кривая 4).

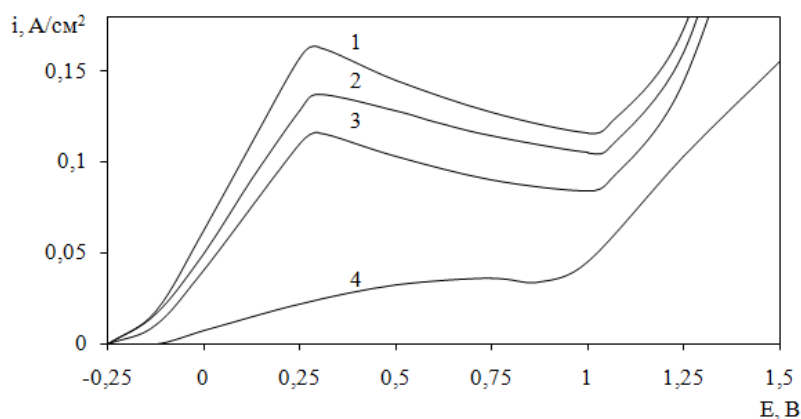


Рис. 1. Анодная поляризация сплава ВНЖК в растворе (NH₄)₂CO₃ 1 М:
1 — первый цикл; 2 — второй цикл; 3 — третий цикл; 4 — последний цикл

Электрохимическое растворение отходов сплава ВНЖК под действием постоянного тока проводили в потенциостатическом режиме при потенциале + 0,25 В, отвечающем максимальной анодной плотности тока окисления исследуемого сплава в электролите состава (NH₄)₂CO₃ 1 М (см. рис. 1). Установлено, что растворение свежей поверхности сплава ВНЖК осуществляется со скоростью 150 мг / см² ч при выходе по току, близком к 100 % (в расчете на ионизацию вольфрама в степени окисления +6), со степенью извлечения вольфрама в раствор 99,5 %. Вместе с тем, при использовании аммиачно-карбонатных электролитов, так же как и в случае щелочных и аммиачно-щелочных

растворов, в процессе электрохимического выщелачивания вольфрама с поверхности сплава ВНЖК под действием постоянного тока имеет место обогащение поверхности сплава металлами подгруппы железа, что влечет за собой снижение скорости переработки материала [8, 9, 14]. Применение переменного электрического тока позволяет преодолеть указанное препятствие [10].

На рисунке 2 представлена зависимость скорости окисления сплава ВНЖК и его выхода по току от плотности переменного тока в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 М. Видно, что увеличение плотности тока от 1 до 7 А / см^2 приводит к многократному росту скорости окисления сплава (от 100 до 1700 мг / $\text{см}^2 \cdot \text{ч}$), однако процесс сопровождается невысокими значениями выхода по току (от 8 до 33 %).

Важно отметить сходство электрохимического поведения сплава ВНЖК в аммиачно-карбонатных и аммиачно-щелочных растворах под действием переменного тока [10, 15]. В обоих случаях переход вольфрама в раствор сопровождается концентрированием металлов подгруппы железа в мелкодисперсном шламе электролиза.

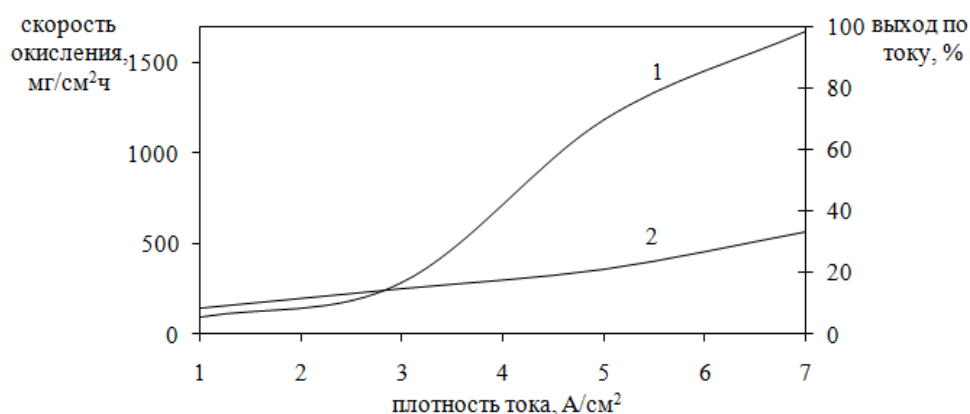


Рис. 2. Зависимость скорости окисления сплава ВНЖК (1) и его выхода по току (2) от плотности переменного тока в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 М

С целью оптимизации показателей процесса целесообразно осуществлять электрохимическую переработку ТВС путем объединения процессов электролиза при использовании постоянного и переменного электрического тока. При этом постоянный ток наиболее эффективен в тех случаях, когда поверхность перерабатываемого сплава обогащена вольфрамом, а переменный ток — когда вольфрам уже выщелочен с поверхности сплава и требуется ее обновление за счет осыпания металлов подгруппы железа в виде мелкодисперсного порошка их оксидов [10, 15].

Важным преимуществом применения аммиачно-карбонатных растворов при переработке ТВС является возможность их упаривания с последующей кристаллизацией ПВА за счет разложения излишка карбоната аммония на аммиак и диоксид углерода [16, 17].

Таким образом, процесс электрохимического растворения ТВС в аммиачно-карбонатных растворах сопоставим по своим показателям с применением традиционных щелочных и аммиачных растворов, однако при этом позволяет существенно упростить получение товарного продукта — ПВА.

Список источников

1. Han Z., Golev A., Edraki M. A. Review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste // Minerals. 2021. № 11. P. 701.
2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. Vol. 98. 105546.
3. Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability / L. Shen, X. Li, D. Linberg, P. Taskinen // Minerals Engineering. 2019. № 142. 105934.

4. 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. № 6. P. 32–40.
5. 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, № 6/12. P. 61–66.
6. Kovalenko V., Kotoc V. Selective anodic treatment of W(WC)-based superalloy scrap // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 85, № 1/5. P. 53–58.
7. Паршутин В. В. Коррозионное и электрохимическое поведение псевдосплавов на основе вольфрама и их компонентов // *Электронная обработка материалов*. 2008. № 6. С. 27–45.
8. Исследование процесса электрохимического растворения многофазных сплавов на основе вольфрама / В. А. Резниченко, А. А. Палант, Г. И. Ануфриева, Р. А. Гуриев, В. К. Гаврилов // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1985. № 2. С. 32–35.
9. Studies on the preparation of pure ammonium tungstate from pure ammonium para tungstate from tungsten alloy scrap / S. Hairunisha, G. K. Sendil, J. Prabhakar Rethinaraj, G. N. Srinivasan, P. Adaikkalam, S. Kulandaisamy // *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 85. P. 67–71.
10. Electrochemical processing of a heavy W-Ni-Fe alloy by direct and alternating current in ammonia-alkali solutions / O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, M. A. Sevastyanov, O. I. Tsybin, A. O. Bolshikh // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. № 5. P. 586–593.
11. Patent US 4283258. Recovery of tungsten from heavy metal alloys / Vanderpool C. D., McClintic R. P. 1981.
12. Electrical Conductivity of Tungsten-Containing Ammonium Hydroxide Solutions / O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, M. A. Sevost'yanov, O. I. Tsybin, and A. O. Bol'shikh // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. № 9. P. 971–975.
13. Левин А. М., Кузнецова О. Г., Севостьянов М. А. Удельная электропроводность вольфрамсодержащих водных растворов карбоната аммония // Сб. ст. междунар. науч.-практич. конф. «Теория и практика модернизации научной деятельности в условиях цифровизации» (Воронеж, 7 мая 2021 г.). Уфа: OMEGASCIENCE, 2021. С. 25–28.
14. Electrochemical oxidation of a heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes / O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, M. A. Sevastyanov, O. I. Tsybin, A. O. Bolshikh // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. № 5. P. 507–510.
15. Electrochemical processing of heavy tungsten alloy wastes for obtaining a microdispersed iron-nickel base powder by using alternating current / O. G. Kuznetsova, A. M. Levin, M. A. Sevastyanov, O. I. Tsybin, A. O. Bolshikh // *IOP Conf. Series: Journal of Physics*. 2021. 1942. 012056.
16. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Vienna: Springer Science & Business Media, 1999. 443 p.
17. Vadasdi K. Effluent-free Manufacture of Ammonium Paratungstate (APT) by recycling the byproducts // *Int. J. of Refractory Metal and Hard Metals*. 1995. Vol. 13. P. 45–59.

References

1. Han Z., Golev A., Edraki M. A., Review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. *Minerals*, 2021, no. 11, p. 701.
2. Zeiler B., Bartl A., Schubert W. Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 98, 105546.
3. 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, 105934.
4. 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.
5. 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.

6. 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.
7. Parshutin V. V. Korrozionnoe i elektrohimiicheskoe povedenie psevdosplavov na osnove vol'frama i ih komponentov [Corrosion and electrochemical behavior of tungsten-based pseudo-alloys and their components]. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic Processing of Materials], 2008, no. 6, pp. 27–45. (In Russ.).
8. Reznichenko V. A., Palant A. A., Anufrieva G. I., Guriev R. A., Gavrilov V. K. Issledovanie processa elektrohimiicheskogo rastvoreniya mnogofaznykh splavov na osnove vol'frama [Study of the electrochemical dissolution of multiphase tungsten-based alloys]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metallurgiya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Metals], 1985, no. 2, pp. 32–35. (In Russ.).
9. Hairunisha S., Sendil G. K., Prabhakar Rethinaraj J., Srinivasan G. N., Adaikkalam P., Kulandaisamy S. Studies on the preparation of pure ammonium tungstate from pure ammonium para tungstate from tungsten alloy scrap. *Hydrometallurgy*, 2007, vol. 85, pp. 67–71.
10. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevast'yanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Electrochemical processing of a heavy W-Ni-Fe alloy by direct and alternating current in ammonia-alkali solutions. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2021, no. 5, pp. 586–593.
11. Vanderpool C. D., McClintic R. P. Recovery of tungsten from heavy metal alloys. Patent US 4283258, 1981.
12. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevost'yanov M. A., Tsybin O. I., Bol'shikh A. O. Electrical Conductivity of Tungsten-Containing Ammonium Hydroxide Solutions. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, no. 9, pp. 971–975.
13. Levin A. M., Kuznetsova O. G., Sevost'yanov M. A. Udel'naya elektroprovodnost' vol'framsoderzhashchih vodnykh rastvorov karbonata ammoniya [Specific conductivity of tungsten-containing aqueous solutions of ammonium carbonate. *Sb. st. mezhdunar. nauch.-praktich. konf. "Teoriya i praktika modernizatsii nauchnoy deyatel'nosti v usloviyakh cifrovizatsii"* [Proc. of the International Scientific-Practical Conference "Theory and Practice of Modernization of Scientific Activity under Conditions of Digitalization" (Voronezh, 07.05.2021)]. Ufa, OMEGASCIENCE, 2021, pp. 25–28. (In Russ.).
14. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevast'yanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Electrochemical oxidation of a heavy tungsten-containing VNZh-type alloy and its components in ammonia-alkali electrolytes. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, no. 5, pp. 507–510.
15. Kuznetsova O. G., Levin A. M., Sevast'yanov M. A., Tsybin O. I., Bolshikh A. O. Electrochemical processing of heavy tungsten alloy wastes for obtaining a microdispersed iron-nickel base powder by using alternating current. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, 2021, vol. 1942, 012056.
16. Lassner E., Schubert W. D. *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Vienna, Springer Science & Business Media, 1999, 443 p.
17. Vadasdi K. Effluent-free Manufacture of Ammonium Paratungstate (APT) by recycling the byproducts. *Int. J. of Refractory Metal and Hard Metals*, 1995, vol. 13, pp. 45–59.

Информация 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 21.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья

УДК 546.64 : 546.831.4 : 54.31 : 53.091

doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.028

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА $Y_2Zr_2O_7$ ТВЕРДОФАЗНЫМ СПОСОБОМ

Олег Алексеевич Кузьменков¹, Александр Михайлович Калинин²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, oleg.kuzmenkov@list.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, a.kalinkin@ksc.ru

Аннотация

Исследовано влияние механоактивации на синтез цирконата иттрия $Y_2Zr_2O_7$ твердофазным методом. Механоактивация стехиометрической смеси оксидов циркония и иттрия проводилась в центробежно-планетарной мельнице АГО–2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. С помощью рентгенофазового и комплексного термического анализов исследованы процессы, протекающие в ходе прокаливания исходной и механоактивированной смесей оксидов. Расчет размеров кристаллитов $Y_2Zr_2O_7$, проведенный по формуле Шеррера, показал, что после прокаливания механоактивированной смеси ZrO_2 и Y_2O_3 в интервале температур 1100–1200 °С в течение 3 ч образуется нанокристаллический цирконат иттрия.

Ключевые слова:

цирконат иттрия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

Original article

APPLICATION OF MECHANICAL ACTIVATION FOR THE SYNTHESIS OF $Y_2Zr_2O_7$ BY THE SOLID-PHASE METHOD

Oleg A. Kuzmenkov¹, Aleksandr M. Kalinkin²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, oleg.kuzmenkov@list.ru

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, a.kalinkin@ksc.ru

Abstract

The effect of mechanical activation on the synthesis of yttrium zirconate $Y_2Zr_2O_7$ by solid-phase method was studied. Mechanical activation of a stoichiometric mixture of zirconium and yttrium oxides was carried out in AGO–2 centrifugal planetary mill at a centrifugal factor of 40 g for 10 min. Using X-ray phase analysis and complex thermal analysis, the processes occurring during the calcination of the initial and mechanically activated mixture of oxides were investigated. The calculation of the sizes of $Y_2Zr_2O_7$ crystallites, carried out according to the Scherrer formula, showed that after annealing the mechanically activated mixture of ZrO_2 and Y_2O_3 in the temperature range of 1100–1200 °C for 3 h, nanocrystalline yttrium zirconate was formed.

Keywords:

yttrium zirconate, solid-phase synthesis, mechanical activation, nanocrystalline state

Цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) могут применяться в качестве материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, для получения дисперсно-упрочненных оксидами сталей (конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов), а также в качестве катализаторов, термобарьерных покрытий и ионных проводников [1–7]. Усилия исследователей направлены на получение нанокристаллической керамики на основе цирконатов РЗЭ, поскольку такая керамика обладает повышенными функциональными характеристиками по сравнению с микрокристаллической [8, 9]. Авторами [2] был получен нанокристаллический цирконат иттрия $Y_2Zr_2O_7$ твердофазным методом с использованием механоактивации (МА) в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette (P5). МА смеси оксидов циркония и иттрия проводили в течение 5 ч, при этом использовали барабаны и шары из карбида вольфрама, соотношение шары : загрузка составляло 10 : 1. После прокаливания механоактивированной смеси при 1050 °С 30 мин средний размер кристаллитов синтезированного $Y_2Zr_2O_7$ со структурой разупорядоченного флюорита по данным просвечивающей электронной микроскопии составил 44 нм [2]. По сравнению с планетарной мельницей Fritsch Pulverisette эффективность центробежно-планетарной мельницы АГО–2 как механоактиватора существенно выше, что позволяет значительно снизить время МА.

Целью данной работы является получение нанокристаллического цирконата иттрия $Y_2Zr_2O_7$ с применением МА смеси оксидов циркония и иттрия в центробежно-планетарной мельнице АГО–2. Она является продолжением проведенных ранее исследований по твердофазному синтезу цирконатов РЗЭ — $La_2Zr_2O_7$ [10], $Gd_2Zr_2O_7$ [11] и $Yb_4Zr_3O_{12}$ [12].

Для синтеза $Y_2Zr_2O_7$ использовали оксид циркония ZrO_2 «ч», прокаленный при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч, и оксид иттрия Y_2O_3 . Оксид иттрия получали из 6-водного нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «хч» по следующей методике. Из водного раствора $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ аммиаком осаждали гидроксид иттрия при $pH = 11-12$. После тщательной промывки осадка дистиллированной водой его сушили 12 ч при $110\text{ }^\circ\text{C}$, затем прокаливали при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 3 ч. МА стехиометрической смеси оксидов проводилась в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО–2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. Параметры МА были выбраны с учетом результатов предыдущих работ по синтезу цирконатов РЗЭ [10–12]. Для проведения МА были использованы стальные барабаны, а также стальные шары диаметром 8 мм. В барабан загружали 10 г смеси оксидов и 200 г шаров. При проведении МА через каждую минуту мельницу выключали и содержимое барабанов перемешивали шпателем для обеспечения макрооднородности порошков. Исходную стехиометрическую смесь оксидов готовили механической обработкой в мельнице АГО–2 соответствующих количеств ZrO_2 и Y_2O_3 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. Конечным этапом синтеза являлось прокалывание исходной и механоактивированной смесей в электропечи SNOL 6,7 / 1300 при различных температурах в интервале от 900 до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ продолжительностью 3 ч. Комплексный термический анализ исходной и механоактивированной смесей оксидов выполняли с помощью прибора Netzsch STA 409 PC / PG в атмосфере аргона в корундовых тиглях со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($Cu-K\alpha$ -излучение). Съемку рентгенограмм вели с шагом $0,02^\circ$ (2θ). Время накопления сигнала в точке составляло 1 с.

Влияние МА на синтез цирконата иттрия иллюстрирует рис. 1. По данным РФА в результате прокалывания исходной смеси оксидов при весьма высокой температуре ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 3 ч в образце присутствуют в сопоставимых количествах оксиды Zr и Y, а также цирконат иттрия. Термообработка в этих же условиях механоактивированной смеси приводит к полному синтезу $Y_2Zr_2O_7$.

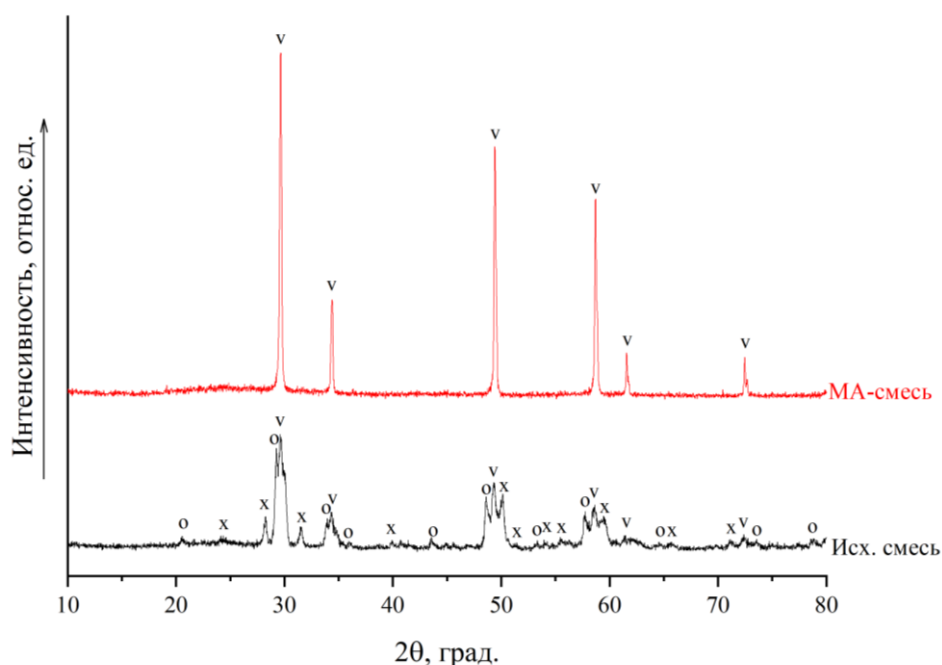


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированной и исходной смесей оксидов циркония и иттрия, прокаленных при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Обозначения твердых фаз: v — $Y_2Zr_2O_7$ куб. (PDF № 01–081–8080); o — Y_2O_3 куб. (PDF № 01–088–2162); x — ZrO_2 монокл. (PDF № 01–086–1451)

Результаты комплексного термического анализа исходной и механоактивированной смесей оксидов представлены на рисунках 2 и 3 соответственно. По данным термогравиметрии (ТГ) убыль массы в процессе прокаливания исходной смеси составляет 1,62 % (см. рис. 2), а механоактивированной смеси — 4,55 % (см. рис. 3). Уменьшение массы связано, во-первых, с удалением воды, которая адсорбирована на поверхности оксидов. Во-вторых, в процессе прокаливания, вероятно, удаляется CO_2 в результате разложения карбоната иттрия, который мог образоваться при взаимодействии Y_2O_3 с атмосферным углекислым газом в процессе проведения МА в воздушной среде. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходной смеси (см. рис. 2) присутствует эндотермический пик удаления адсорбированной воды при 112,1 °С. Эндотермический пик при 873,8 °С, по-видимому, соответствует разложению CO_3^{2-} -групп, которые присутствуют в образце за счет карбонизации оксида иттрия. Для механоактивированной смеси оксидов на кривой ДСК (см. рис. 3) имеется два эндотермических пика. Пик при 112,3 °С соответствует удалению адсорбированной воды, а при 874,4 °С — декарбонизации. Экзопик при 1014,2 °С предположительно отвечает кристаллизации цирконата иттрия.

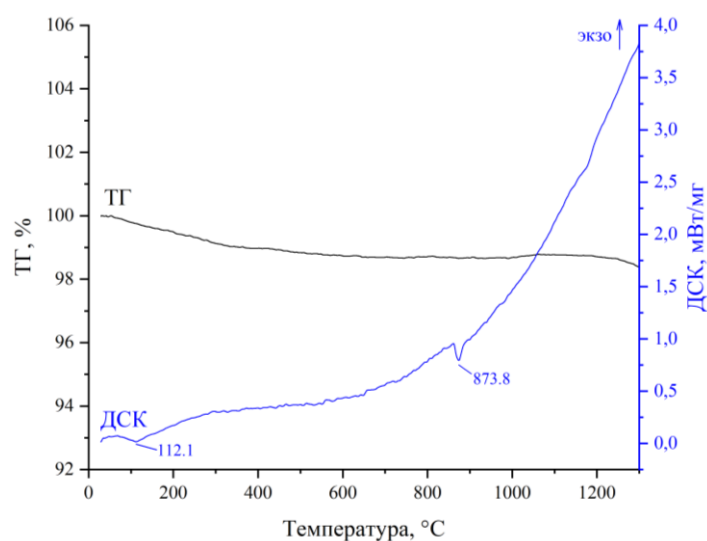


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК смеси оксидов циркония и иттрия без проведения МА

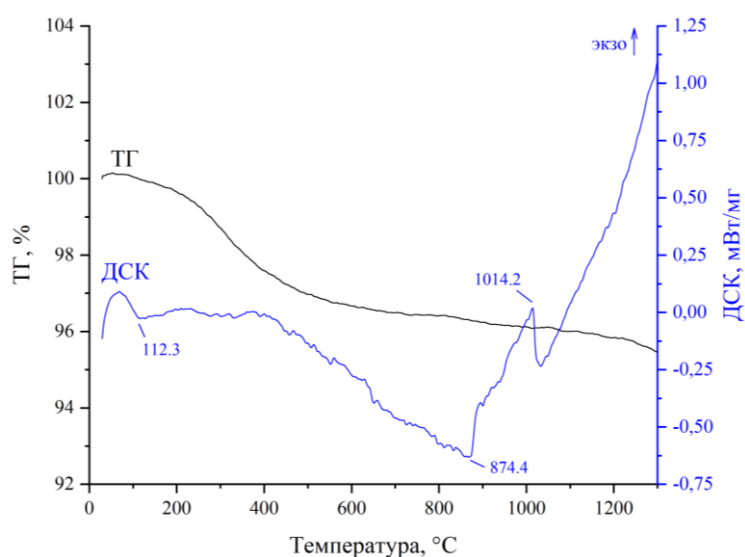


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК механоактивированной смеси оксидов циркония и иттрия

Результаты РФА механоактивированной смеси, прокаленной в диапазоне температур 900–1400 °С, представлены на рис. 4. В согласии с данными термического анализа (см. рис. 3) синтез цирконата иттрия $Y_2Zr_2O_7$ с дефектной флюоритовой структурой (твердый раствор на основе кубической модификации ZrO_2) происходит при температуре термообработки 1100 °С и выше. При более низких температурах отжига в образцах присутствуют непрореагировавшие исходные оксиды.

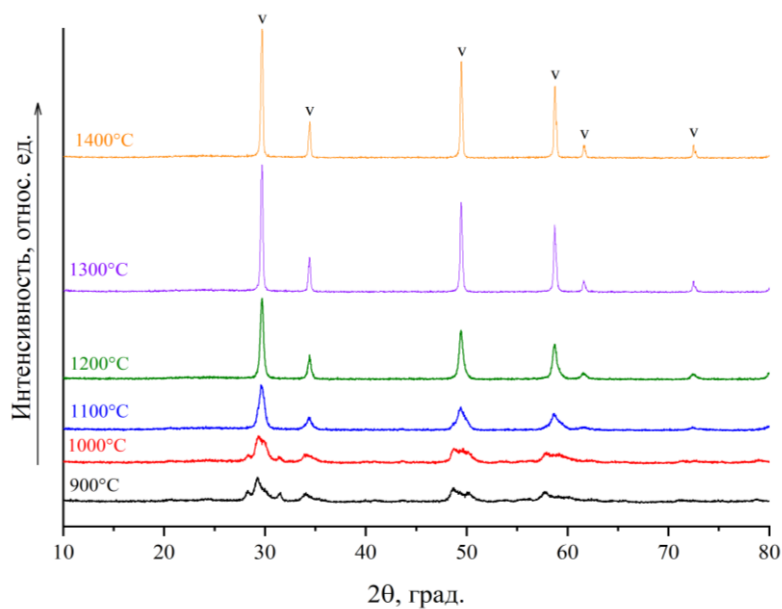


Рис. 4. Рентгенограммы механоактивированной смеси оксидов иттрия и циркония после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах: v — рефлексы $Y_2Zr_2O_7$ куб. (PDF № 01–081–8080)

По уширению дифракционных пиков рентгенограмм (см. рис. 4) с помощью формулы Шеррера [13] были вычислены средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) синтезированного цирконата иттрия. Рассчитанные размеры ОКР $Y_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием механоактивированной смеси при 1100 и 1200 °С, составили 17 и 44 нм соответственно. Увеличение температуры синтеза до 1300 °С и более приводит к получению образцов цирконата Y с размером ОКР более 150 нм.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. МА смеси Y_2O_3 и ZrO_2 сопровождается ее гидратацией и карбонизацией в результате поглощения атмосферной влаги и углекислого газа. Нанокристаллический $Y_2Zr_2O_7$ синтезирован твердофазным способом с применением предварительной МА смеси оксидов иттрия и циркония в центробежно-планетарной мельнице АГО–2 в течение 10 мин, что более чем на порядок меньше, чем в аналогичном синтезе с использованием планетарной мельницы Fritsch Pulverisette (P5) [2]. Прокаливание механоактивированной смеси при температурах 1100–1200 °С в течение 3 ч позволяет получить монофазный цирконат иттрия $Y_2Zr_2O_7$ со структурой разупорядоченного флюорита с размером кристаллитов 17–44 нм.

Список источников

1. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore / U. Brykała [et al.] // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. P. 2015–2021.
2. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2Hf_2O_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation / G. Karthick [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 837. P. 155491.
3. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 1197–1209.
4. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 5949–5971.

5. 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.
6. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. P. 67–71.
7. 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.
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. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics / C. Kaliyaperumal [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 813. P. 152221.
10. Калинкин А. М., Усольцев А. В., Калинкина Е. В., Неведомский В. Н., Залкинд О. А. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с применением механоактивации // *Журнал общей химии.* 2017. Т. 87, № 10. С. 1597–1604.
11. Калинкин А. М., Виноградов В. Ю., Калинкина Е. В. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации // *Неорг. материалы.* 2021. Т. 57, № 2. С. 189–196.
12. Кузьменков О. А., Калинкин А. М. Твердофазный синтез цирконата иттербия с применением механоактивации // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение.* Вып. 5. 2021. Т. 11, № 2. С. 154–158.
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. Karthick G., Karati A., Murty B. S. Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 837, p. 155491.
3. 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.
4. 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.
5. 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, p. 277281.
6. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, vol. 204, pp. 67–71.
7. 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.
8. Kong 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. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain size effect on the electrical properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 813, p. 152221.
10. Kalinkin A. M., Usol'cev A. V., Kalinkina E. V., Nevedomskij V. N., Zalkind O. A. Tverdofaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata lantana s primeneniem mekhanoaktivacii [Solid-phase synthesis of nanocrystalline lanthanum zirconate using mechanoactivation]. *Zhurnal obshchej khimii* [Journal of General Chemistry], 2017, vol. 87, no. 10, pp. 1597–1604. (In Russ.).
11. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V. Tverdofaznyj sintez nanokristallicheskogo cirkonata gadoliniya s primeneniem mekhanoaktivacii [Solid-phase synthesis of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanoactivation]. *Neorg. Materialy* [Inorganic Materials], 2021, vol. 57, no. 2, pp. 189–196. (In Russ.).

12. Kuz'menkov O. A., Kalinkin A. M. Tverdogfaznyj sintez cirkonata itterbiya s primeneniem mekhanoaktivacii [Solid-phase synthesis of ytterbium zirconate using mechanoactivation]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center RAS. Chemistry and Material Science], 2021, issue 5, vol. 11, no. 2, pp. 154–158. (In Russ.).
13. Dorofeev G. A., Streleckij A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E. P. Opredelenie razmerov nanochastich 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.).

Информация об авторах

О. А. Кузьменков — магистрант второго года обучения;
А. М. Калинин — доктор химических наук.

Information about the authors

O. A. Kuzmenkov — Second-year Master's Student;
A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 21.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.029

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ КОМПЛЕКСОВ НЕОДИМА (III) В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ NaCl — KCl — NdCl₃

Сергей Игоревич Маркович¹, Анна Викторовна Попова², Сергей Александрович Кузнецов³

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹s.markovich@ksc.ru

²av.popova@chemy.kolasc.net.ru

³s.kuznetsov@ksc.ru

Аннотация

Приведены результаты электрохимического поведения трихлорида неодима в расплаве NaCl — KCl. Показано, что процесс электровосстановления неодима в расплаве NaCl — KCl — NdCl₃ протекает в две стадии. С использованием диагностических критериев вольтамперометрии установлено, что при скоростях развёртки потенциала в диапазоне $0,6 \leq \nu \leq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ процесс перезаряда Nd (III) до Nd (II) не осложнён реакцией диспропорционирования. Были определены коэффициенты диффузии и энергия активации процесса диффузии комплексов Nd (III) в расплаве NaCl — KCl.

Ключевые слова:

неодим, электроосаждение, коэффициенты диффузии

Original article

DIFFUSION COEFFICIENTS OF NEODYMIUM (III) COMPLEXES IN AN EQUIMOLAR NaCl — KCl — NdCl₃ MELT

Sergey I. Markovich¹, Anna V. Popova², Sergey A. Kuznetsov³

^{1, 2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹s.markovich@ksc.ru

²av.popova@chemy.kolasc.net.ru

³s.kuznetsov@ksc.ru

Abstract

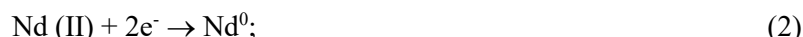
The paper presents results of electrochemical behavior of neodymium trichloride in the NaCl — KCl melt. It was shown that the process of neodymium electroreduction in the NaCl — KCl — NdCl₃ melt proceeds in two stages. It was established by using the diagnostic criteria of voltammetry that the discharge process of Nd (III) to Nd (II) at the potential sweep rate in the range of $0.6 \leq \nu \leq 1.0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ is not complicated by reaction disproportionation. In this study diffusion coefficients and activation energy of diffusion for Nd (III) complexes in the NaCl — KCl melt were determined.

Keywords:

neodymium, electrodeposition, diffusion coefficients

Введение

Электрохимическое поведение неодима в солевых расплавах изучено в работах [1–8]. В этих исследованиях было установлено, что электровосстановление неодима протекает в две стадии по реакциям (1) и (2). Однако в [1–8] использовались расплавы с низкой температурой плавления LiCl — KCl, LiCl — KCl — CsCl, поскольку при температуре выше 798 К происходит реакция диспропорционирования (ДПП) (3):



В наших исследованиях [9–11] было показано, что и в эквимольном расплаве NaCl — KCl процесс разряда комплексов Nd (III) до металла остается двухстадийным, а при определенной скорости поляризации можно избежать влияния реакции ДПП на процесс перезаряда (1).

Целью данной работы являлось определение коэффициентов диффузии комплексов Nd (III) в эквимольном расплаве NaCl — KCl методом линейной вольтамперометрии.

Результаты исследований

Вольтамперограммы, полученные в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$ на электроде из стеклогуглерода марки СУ-2000, представлены на рисунках 1 и 2. Как видно из вольтамперных кривых, процесс электровосстановления неодима в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$, так же как и в легкоплавких расплавах, протекает в две стадии по реакциям (1) и (2), а пикам электровосстановления R_1, R_2 в анодном полуцикле соответствуют пики электроокисления Ox_1 и Ox_2 . Из циклических вольтамперных кривых, полученных при различных потенциалах реверса (рис. 2), можно предположить, что при потенциалах первой волны наблюдается образование растворимого продукта, а на второй волне на электроде формируется нерастворимый в расплаве осадок.

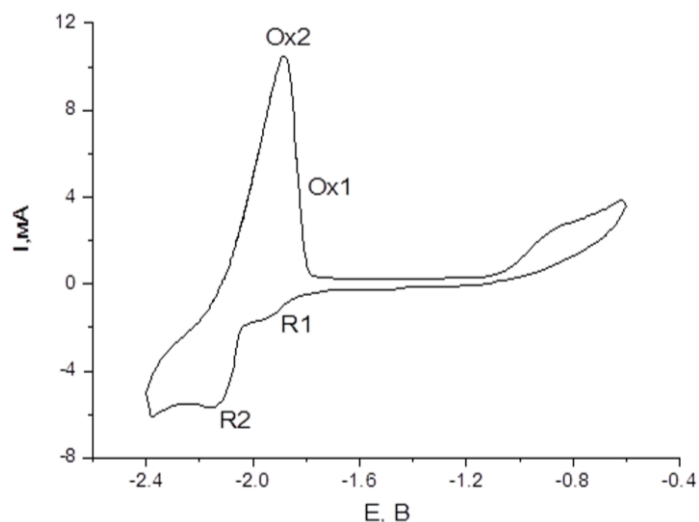


Рис. 1. Циклическая вольтамперная кривая, полученная в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$ на электроде из стеклогуглерода. Скорость поляризации $0,3 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура 973 К . Концентрация $\text{NdCl}_3 - 7,12 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Квазиэлектрод сравнения — стеклогуглерод

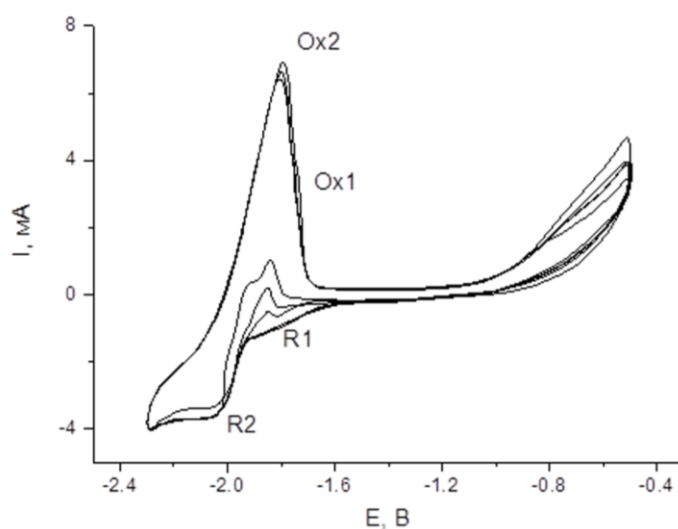


Рис. 2. Серия циклических вольтамперных кривых при различных потенциалах реверса, полученных в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NdCl}_3$ на электроде из стеклогуглерода. Скорость поляризации $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура 1073 К . Концентрация $\text{NdCl}_3 - 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$. Квазиэлектрод сравнения — платина

Были изучены зависимости потенциала и тока пика первой волны от скорости поляризации (ν). Установлено, что потенциал пика (E_p^I) смещался в область отрицательных потенциалов с увеличением скорости поляризации до $0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ циклических вольтамперограмм первой волны показал, что отношение тока анодного пика к катодному, расчет проводился с использованием полуэмпирического уравнения [12]

$$i_a/i_c = (i_a)/(i_c)_0 + 0,484(i_{sp})/(i_c)_0 + 0,086, \quad (4)$$

было меньше единицы, возрастало с увеличением скорости поляризации и становилось равным единице при $\nu = 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Потенциал пика смещался в область положительных потенциалов с возрастанием концентрации NdCl_3 . Значение $I_p^I/\nu^{1/2}$ уменьшалось с увеличением скорости поляризации до $0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ и становилось постоянным при $\nu \geq 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 3). Разность пика и полупика возрастала с увеличением скорости развертки потенциала и становилась практически постоянной при $\nu \geq 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Вышеуказанные диагностические критерии позволяют сделать заключение, что при $\nu < 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ электродный процесс (1) осложнен реакцией ДПП (3) [13].

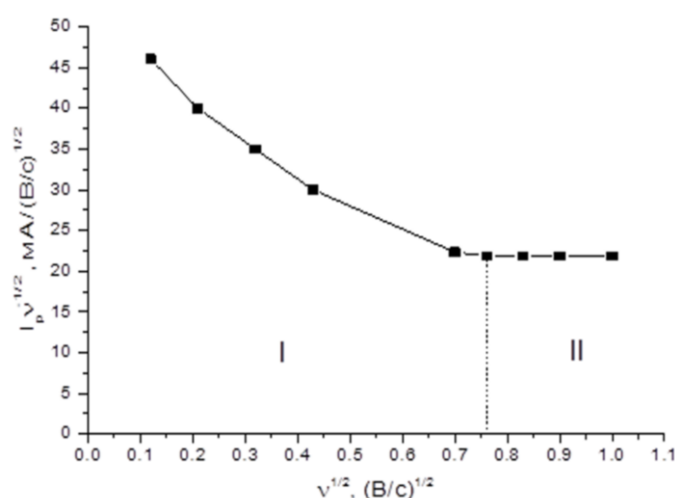


Рис. 3. Зависимость $I_p^I/\nu^{1/2} — \nu^{1/2}$ для электродной реакции $\text{Nd (III)} + e^- \rightarrow \text{Nd (II)}$, полученной на электроде из стеклогуглерода. Температура 1073 К , концентрация NdCl_3 $7,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, площадь электрода $0,322 \text{ см}^2$. Квазиэлектрод сравнения — стеклогуглерод:

I — $\nu < 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, процесс осложнён реакцией ДПП; II — $0,6 \leq \nu \leq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, процесс не осложнён реакцией ДПП

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные для первой стадии электровосстановления

| $\nu, \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ | $E_p, \text{ В}$ | $E_{p/2}, \text{ В}$ | $E_{p/2} - E_p, \text{ В}$ | Число электронов согласно уравнению | |
|--------------------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------------------|------|
| | | | | (5) | (6) |
| 0,02 | -1,825 | -1,696 | 0,129 | 1,50 | 1,09 |
| 0,05 | -1,839 | -1,707 | 0,132 | 1,46 | 1,07 |
| 0,10 | -1,845 | -1,707 | 0,138 | 1,40 | 1,02 |
| 0,20 | -1,852 | -1,712 | 0,140 | 1,37 | 1,01 |
| 0,50 | -1,856 | -1,734 | 0,148 | 1,30 | 0,95 |
| 0,6 | -1,858 | -1,670 | 0,188 | 1,02 | 0,75 |
| 0,7 | -1,863 | -1,668 | 0,195 | 0,99 | 0,73 |
| 0,8 | -1,858 | -1,670 | 0,188 | 1,02 | 0,75 |
| 1,0 | -1,860 | -1,669 | 0,191 | 1,01 | 0,74 |

Примечание. Расплав $\text{NaC} — \text{KCl} — \text{NdCl}_3$. $C_{\text{NdCl}_3} = 6,87 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$; $T = 1023 \text{ К}$.

Для расчета числа электронов электродной реакции, отвечающей первому пику, использовались уравнение для обратимого процесса с образованием растворимой формы в расплаве [14]

$$E_{p/2} - E_p = 2,2RT / nF \quad (5)$$

и уравнение для того же процесса, но осложненного последующей реакцией ДПП (3) [13]:

$$E_{p/2} - E_p = 1,597 RT / nF. \quad (6)$$

Значения потенциалов пиков и полупиков, а также число электронов (n), рассчитанных по уравнениям (5) и (6) для первой волны электровосстановления, при различных скоростях поляризации представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, число электронов $n = 1$ получено для первого пика по уравнению (5) при скорости развертки потенциала $\nu \geq 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, то есть когда обратимый процесс не осложнен реакцией ДПП, и по уравнению (6) при невысоких скоростях поляризации при осложнении электродного процесса реакцией ДПП.

С использованием диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии было установлено, что при $0,6 \leq \nu \leq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ток пика электровосстановления был прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации, то есть значение $I_p^1 / \nu^{1/2}$ оставалось постоянным (см. рис. 3), в то время как потенциал пика не зависел от скорости поляризации до значений $\nu = 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Ток пика линейно зависел от концентрации NdCl_3 (рис. 4), а значение потенциала пика не менялось при изменении концентрации. Согласно теории циклической вольтамперометрии [15], до скорости поляризации $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ электродный процесс (1) контролируется скоростью диффузии с образованием растворимого в расплаве продукта, что подтверждает корректность выбора уравнения (5) для расчета числа электронов в интервале $0,6 \leq \nu \leq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

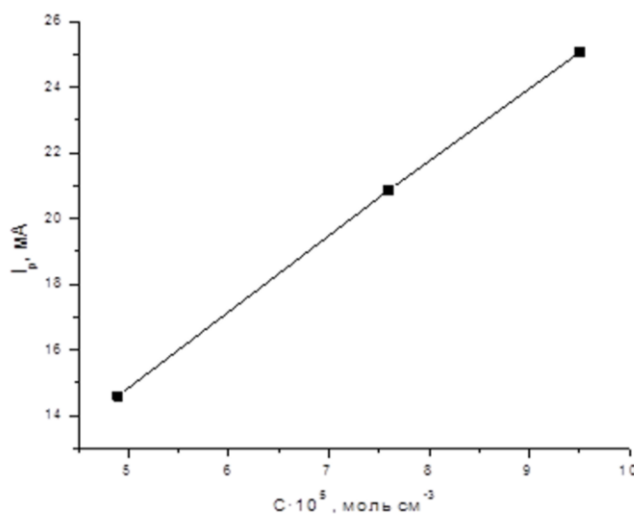


Рис. 4. Зависимость тока пика процесса от концентрации NdCl_3 . Скорость поляризации $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура 1023 К , $A = 0,322 \text{ см}^2$

Коэффициенты диффузии Nd (III) определялись с использованием уравнения Рэндлса — Шевича [16, 17], справедливого для обратимого процесса с образованием растворимого продукта:

$$I_p^c = 0,4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (7)$$

где I_p^c — ток катодного пика, А; A — площадь электрода, см^2 ; C — концентрация электроактивных частиц, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; ν — скорость поляризации, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$; n — число электронов, участвующих в процессе.

Экспериментальные и расчетные данные для определения коэффициентов диффузии Nd (III) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные для определения коэффициентов диффузии
 в расплаве NaCl — KCl — NdCl₃

| T, K | $I_p^c \cdot 10^3, \text{A}$ | $C \cdot 10^5, \text{моль} / \text{см}^3$ | $D \cdot 10^5, \text{см}^2 / \text{с}$ |
|---------------|------------------------------|---|--|
| 973 | 18,8 | 7,65 | 2,63 |
| 1023 | 20,8 | 7,61 | 3,42 |
| 1073 | 22,2 | 7,56 | 4,16 |
| 1123 | 23,4 | 7,48 | 4,93 |

Примечание. $A = 0,322 \text{ см}^2$; $\nu = 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии Nd (III) описывается следующим эмпирическим уравнением, полученным из данных, представленных на рис. 5:

$$\lg D = -2,60 - 1919 / T \pm 0,02. \quad (8)$$

Энергия активации процесса диффузии (ΔU) рассчитывалась по уравнению:

$$-\Delta U / 2,303 R = \partial \log D / \partial (1 / T), \quad (9)$$

и она составила $36,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

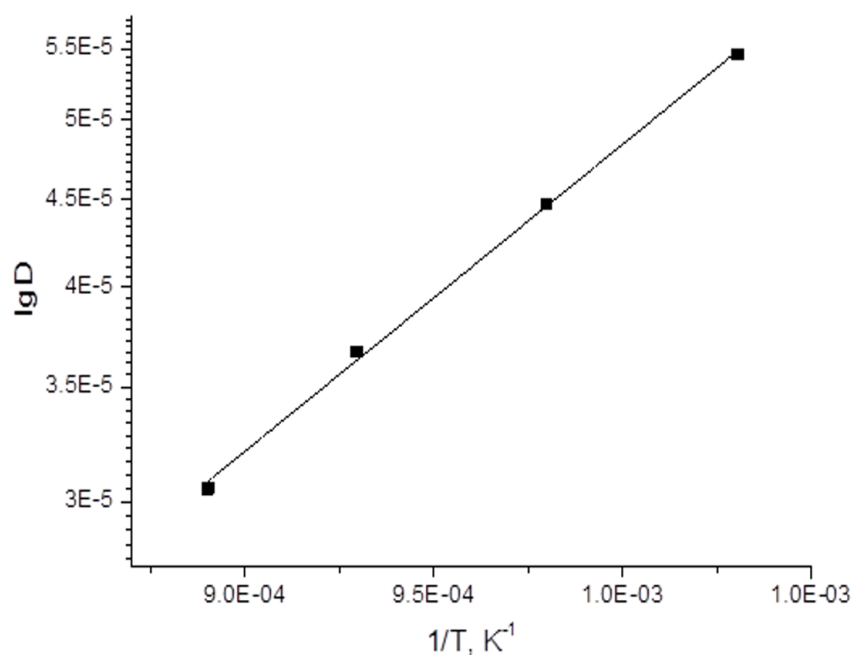


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента диффузии от температуры

Выводы

Исследовано электрохимическое поведение неодима в хлоридном расплаве NaCl — KCl — NdCl₃. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии установлено, что при скорости поляризации $< 0,6 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ процесс $\text{Nd (III)} + e^- \rightarrow \text{Nd (II)}$ осложнен реакцией диспропорционирования $\text{Nd (II)} \leftrightarrow \text{Nd (III)} + \text{Nd}$. При $0,6 \leq \nu \leq 1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ электродная реакция перезаряда контролируется скоростью диффузии. Определены коэффициенты диффузии и энергия активации процесса диффузии Nd (III) в расплаве NaCl — KCl — NdCl₃.

Список источников

1. Tang H., Pesic B. Electrochemistry and the mechanisms of nucleation and growth of neodymium during electroreduction from LiCl — KCl eutectic salts on Mo substrate // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 458. P. 37–44.
2. Vandarkuzhali S., Nibedita G., Suddhasattwa Gh., Prabhakara R. B., Nagarajan K. Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten LiCl — KCl eutectic // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 145. P. 86–98.
3. Novoselova A., Smolenski V. Electrochemical behavior of neodymium compounds in molten chlorides // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 87. P. 657–662.
4. Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chlorides // *Journal of Nuclear Materials.* 2011. Vol. 414. P. 336–339.
5. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Electrochemical and spectrophotometric study on trivalent neodymium ion in molten binary mixtures of LiCl and alkali earth chlorides // *Journal of Nuclear Materials.* 2011. Vol. 414. P. 265–269.
6. Li-Xia Luo, Ya-Lan Liu, Ning Liu, Lu Wang, Li-Yong Yuan, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd (III) / Nd (0) couple at liquid Zn electrode in LiCl-KCl melt // *Electrochimica Acta.* 2016. Vol. 191. P. 1026–1036.
7. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl — KCl molten salt phases // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 133. P. 354–358.
8. Yamana H., Byung Gi Park, Shirai O., Fujii T., Uehara A., Moriyama H. Electrochemically produced divalent neodymium in chloride melt // *Journal of Alloys and Compounds.* 2006. Vols. 408–412. P. 66–70.
9. 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. P. 21.
10. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts // *Journal of Nuclear Materials.* 2009. Vol. 389, № 1. P. 108–114.
11. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Influence of electrode material and fluoride ions on electrochemical behavior of neodymium in NaCl — KCl melt // *9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology (Trondheim, Norway 5–9 June 2011).* NTNU — Trondheim Norwegian University of Science and Technology. P. 95.
12. Nicholson R. S. Semi empirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer // *Anal. Chem.* 1966. Vol. 38, № 10. P. 1406.
13. Mastragostino M., Nadjo Z., Saveant I. M. Disproportionation and ECE mechanisms. — I. Theoretical analysis. Relationships for linear sweep voltammetry // *Electrochim. Acta.* 1968. Vol. 13. P. 721–749.
14. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
15. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 4. P. 706–723.
16. Randles J. E. B. A cathode ray polarograph. II. The current voltage curves // *Trans. Faraday Soc.* 1948. V. 44. P. 327–338.
17. Sevchik A. Oscillographic polarography with periodical trinagular voltage // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1948. V. 13. P. 349–377.

References

1. Tang H., Pesic B. Electrochemistry and the mechanisms of nucleation and growth of neodymium during electroreduction from LiCl — KCl eutectic salts on Mo substrate. *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 458, pp. 37–44.
2. Vandarkuzhali S., Gogoi Nibedita, Ghosh Suddhasattwa, Reddy B. Prabhakara, Nagarajan K. Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten LiCl — KCl eutectic. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 145, pp. 86–98.
3. Novoselova A., Smolenski V. Electrochemical behavior of neodymium compounds in molten chlorides. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 657–662.

4. Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd (II) in molten chlorides. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, vol. 414, pp. 336–339.
5. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Fujii T., Yamana H. Electrochemical and spectrophotometric study on trivalent neodymium ion in molten binary mixtures of LiCl and alkali earth chlorides. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, vol. 414, pp. 265–269.
6. Li-Xia Luo, Ya-Lan Liu, Ning Liu, Lu Wang, Li-Yong Yuan, Zhi-Fang Chai, Wei-Qun Shi. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd (III) / Nd (0) couple at liquid Zn electrode in LiCl — KCl melt. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 191, pp. 1026–1036.
7. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Kormilitsyn M., Luk'yanova Ya. Thermodynamics of separation of uranium from neodymium between the gallium-indium liquid alloy and the LiCl — KCl molten salt phases. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 133, pp. 354–358.
8. Yamana H., Byung Gi Park, Shirai O., Fujii T., Uehara A., Moriyama H. Electrochemically produced divalent neodymium in chloride melt. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, vol. 408–412, pp. 66–70.
9. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Study of neodymium chlorides in an equimolar NaCl — KCl melt by electrochemical transient techniques. *EUICHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*. Copenhagen, Denmark, 24–29 August 2008, p. 21.
10. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Electrochemical transient techniques for study of the electrochemistry and thermodynamics of nuclear materials in molten salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 389, no. 1, pp. 108–114.
11. Kuznetsov S. A., Gaune-Escard M. Influence of electrode material and fluoride ions on electrochemical behavior of neodymium in NaCl-KCl melt. *9th International Symposium on Molten Salts Chemistry & Technology*. Trondheim, Norway 5–9 June 2011. NTNU — Trondheim Norwegian University of Science and Technology, p. 95.
12. Nicholson R. S. Semi empirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer. *Anal. Chem.*, 1966, vol. 38, no. 10, p. 1406.
13. Mastragostino M., Nadjó Z., Saveant I. M. Disproportionation and ECE mechanisms. — I. Theoretical analysis. Relationships for linear sweep voltammetry. *Electrochim. Acta*, 1968, vol. 13, pp. 721–749.
14. Galyus Z. *Teoreticheskie osnovy elektrohimicheskogo analiza* [Theoretical foundations of electrochemical analysis]. Moscow, Mir, 1974, 552 p. (In Russ.).
15. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 4, pp. 706–723.
16. Randles J. E. B. A cathode ray polarograph. II. The current voltage curves. *Trans. Faraday Soc.*, 1948, vol. 44, pp. 327–338.
17. Sevchik A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1948, vol. 13, pp. 349–377.

Информация об авторах

С. И. Маркович — аспирант;
А. В. Попова — кандидат химических наук, научный сотрудник;
С. А. Кузнецов — доктор химических наук, директор.

Information about the authors

S. I. Markovich — Graduate Student;
A. V. Popova — PhD (Chemistry), Researcher;
S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry), Director.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 539.216 : 544.653.23
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.030

АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ОСНОВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Георгий Юрьевич Мотин¹, Александр Николаевич Кокатев²

^{1, 2}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹georgii_motin@mail.ru

²nelan-oksid@bk.ru

Аннотация

Представлены результаты по получению нанокompозитных материалов на основе различных типов алюмооксидных нанопористых мембран. Формирование мембран проводилось с применением методики утонения барьерного слоя пористого анодного оксида алюминия, а также методом двухслойного гальваностатического анодирования. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что применение методики термического разложения K_2MnO_4 приводит к формированию на поверхности и в порах мембран наночастиц γ - MnO_2 размером ~ 20 нм, а применение методики фотохимического синтеза — наночастиц Ag размером ~ 30 нм.

Ключевые слова:

алюминий, оксидные пленки, анодирование, нанопористый, мембрана, модификация, серебро, диоксид марганца, наночастицы, нанокompозитные материалы, атомно-силовая микроскопия

Благодарности:

работа выполнена в рамках Программы поддержки прикладных научных исследований и разработок студентов и аспирантов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет», обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, на 2022–2023 годы, поддержанной грантом Фонда венчурных инвестиций Республики Карелия (договор № 4–Г21 от 27 декабря 2021 года).

Original article

NANOPOROUS ALUMINA MEMBRANES AS THE BASIS FOR FUNCTIONAL NANOCOMPOSITE MATERIALS

Georgy Yu. Motin¹, Aleksandr N. Kokatev²

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹georgii_motin@mail.ru

²nelan-oksid@bk.ru

Abstract

In the present study, we report about results of obtaining nanocomposite materials based on various types of nanoporous alumina membranes (NAM). The NAM were fabricated by two ways: (1) — using the technique of thinning the barrier layer of porous anodic alumina; (2) — by two-layer galvanostatic electrochemical anodization of aluminium samples. Using atomic force microscopy, it was found that a method of thermal decomposition of K_2MnO_4 leads to the formation of nanoparticles γ - MnO_2 with size ~ 20 nm on the surface and in the pores of NAM, and the use of the method of photochemical synthesis of Ag nanoparticles with a size of ~ 30 nm.

Keywords:

aluminum, oxide films, anodizing, nanoporous, membrane, modification, silver, manganese dioxide, nanoparticles, composite materials, atomic force microscopy

Acknowledgments:

the work was carried out as part of the Support Program for applied researches of students and postgraduates of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Petrozavodsk State University”, providing a significant contribution to the innovative development of economic and social sectors of the Republic of Karelia for the period of 2022–2023. The program is supported by the Venture Investment Fund grant of the Republic of Karelia (contract no. 4–Г21 of December 27, 2021).

Нанокompозитные материалы, создаваемые на основе пространственно упорядоченных пористых структур (например, пористого кремния, пористого анодного оксида алюминия, нанотрубчатого анодного оксида титана и др.), обладают заданными физическими и химическими свойствами: оптическими, каталитическими, фотокаталитическими, магнитными, электрическими и сенсорными, высокой биохимической и бактерицидной активностью. Это позволяет применять такие материалы в широком спектре устройств: в солнечных батареях, био- и газовых сенсорах, устройствах хранения информации, катализаторах, метаматериалах, фильтрах и т. д. [1–4].

Наиболее перспективным объектом для создания функциональных нанокompозитных материалов является самоорганизованный пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Он характеризуется регулярно расположенными цилиндрическими пора́ми наноразмерного диаметра, которые формируются на поверхности алюминиевой подложки простым, надежным и экономически выгодным методом электрохимического анодирования.

Обзор литературы показывает, что применяемые в настоящий момент методики анодирования алюминия обеспечивают возможность формирования ПАОА с заданными структурно-морфологическими характеристиками (диаметр пор, пористость, плотность расположения пор, толщина). Это достигается путем предварительного структурирования поверхности алюминиевой подложки, изменения состава электролита или условий процесса анодирования (напряжения, плотности тока, температуры, времени) [1, 2, 5, 6]. Варьированием условий процесса анодирования могут быть получены ПАОА с диаметром регулярных пор от 20 до 400 нм, плотностью расположения пор 10^8 – 10^{11} пор / см^2 и толщиной от нескольких сотен нанометров до сотни микрометров [1, 2].

Следует отметить, что для ряда практических применений необходимы сквозные пористые мембраны, полученные удалением барьерного слоя ПАОА. Алюмооксидные нанопористые мембраны (АОНМ) обладают высокой удельной поверхностью, механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью. Благодаря этому АОНМ широко используются для ультратонкой фильтрации жидкостей и газов (хроматография, химическая промышленность, газовая отрасль), в темплейт-синтезе наноматериалов, а также как платформы для биосенсоров и исследования процессов роста клеток [7–9].

Представляется весьма привлекательным использование АОНМ в качестве основы для получения различных нанокompозитных материалов, состоящих из проницаемой пористой основы (матрицы) и осажденного наполнителя — металлических (Fe, Cu, Ni, Au, Ag и др.) или оксидных (SiO_2 , TiO_2 и др.) частиц [5, 9, 10]. В этом случае будет исключаться возможность агрегации наночастиц, находящихся в порах АОНМ. В зависимости от вида осаждаемых частиц возможно создание нанокompозитных материалов различной функциональности, в том числе антибактериальных и каталитически активных фильтрующих материалов для очистки воздуха и воды от токсичных веществ и патогенных микроорганизмов.

Целью данной работы являлось получение путем модификации алюмооксидных нанопористых мембран частицами γ - MnO_2 и Ag нанокompозитных покрытий и изучение их структуры.

Объектами исследования являлись две группы АОНМ на основе пористых анодных оксидов алюминия до и после модификации наночастицами γ - MnO_2 и Ag. Для формирования ПАОА использовались образцы алюминиевой фольги (А99) толщиной $\delta_{\text{обр.}} = 500$ мкм и площадью $S_{\text{обр.}} = 8$ см^2 , термообработанные при температуре 450 °С в течение 30 мин. Перед анодированием проводилась последовательная химическая очистка образцов в 3 %-м NaOH при температуре 40 °С и 10 %-й HNO_3 при комнатной температуре в течение (10–20) с. Затем образцы промывались в дистиллированной воде. Формирование первой группы образцов проводилось по методике двухступенчатого анодирования (ДСА) алюминия в гальваностатическом режиме (ГСР) при постоянной плотности тока и температуре электролита, которая поддерживалась постоянной посредством перемешивания раствора магнитной мешалкой. Вторая группа образцов была получена с применением методики двухслойного анодирования алюминия [11]. Подробно условия анодирования всех групп образцов представлены в таблице. Регистрация данных кинетических зависимостей роста ПАОА $U_a(t_a)$ и $j_a(t_a)$ выполнялась с помощью цифрового двухкоординатного регистратора «Эрбий–7115», сопряженного с компьютером.

Формирование нанокompозитных покрытий проводилось осаждением наночастиц γ - MnO_2 и Ag в поры АОНМ. При осаждении наночастиц γ - MnO_2 в поры АОНМ реализуется идея создания композитного материала с высокой каталитической активностью, а при осаждении наночастиц Ag — с антимикробными свойствами. Модификация АОНМ термостабильными частицами γ - MnO_2 проводилась методом термического разложения перманганата калия посредством пропитки образцов в теплом растворе 5 %-го KMnO_4 10 мин и последующей сушки на воздухе при 220 °С в течение 10 мин [13]. Осаждение наночастиц Ag в поры АОНМ осуществлялось с применением методики фотохимического синтеза [6], которая заключалась в пропитке образцов в водном растворе 0,1 М AgNO_3 в течение 30 мин и последующем восстановлении серебра в процессе непрерывного воздействия ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda = 325$ нм в течение 30 мин.

Исследование морфологии поверхности АОНМ до и после модификации наночастицами проводилось методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер-некст» (производство ЗАО «НТ–МДТ»). Для получения АСМ-изображений поверхности образцов применялись кантилеверы марки NSG01 с радиусом кривизны зонда ~ 10 нм, жесткостью (1,45–15,1) н / м и резонансной частотой (87–230) кГц. Качественная обработка и количественный анализ АСМ-изображений проводились с помощью пакета программ Image Analysis P9 [14].

Условия формирования АОНМ

| Группа образцов № 1 |
|---|
| Двухступенчатое гальваностатическое анодирование (ГСП–ДСА) алюминия (А99) в 3 %-й $C_2H_2O_4$ при $j_a = 8 \text{ mA} / \text{cm}^2$ и $T_a = (20–22) \text{ }^\circ\text{C}$: Первая стадия: $t_a = 4 \text{ ч}$ Химическое удаление оксида в растворе (6 % вес.) $H_3PO_4 + (1,8 \text{ % вес.) } Cr_2O_3 + H_2O$ при $T = 60^\circ\text{C}$, = 120 мин Вторая стадия: $t_a = 2 \text{ ч}$ Утонение барьерного слоя ПАОА на Al-подложке путем ступенчатого уменьшения стационарного значения U_a на 10 % от текущего до $U_a = 1 \text{ В}$, соответствующего практически нулевому току. Продолжительность выдержки на каждой ступени определялась временем установления стационарного тока [12]. Отделение ПАОА от Al-подложки путем выдержки образцов в растворе $HCl + H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$ при комнатной температуре до полного растворения алюминия |
| Группа образцов № 2 |
| Двухслойное гальваностатическое анодирование алюминия (А99): Первая стадия: 3 %-я $C_2H_2O_4$ при $j_a = 18 \text{ mA} / \text{cm}^2$ и $T_a = (20–22) \text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 4 \text{ ч}$ Химическое удаление оксида в растворе (6 % вес.) $H_3PO_4 + (1,8 \text{ % вес.) } Cr_2O_3 + H_2O$ при $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ мин}$ Вторая стадия: 3 %-я $C_2H_2O_4$ при $j_a = 18 \text{ mA} / \text{cm}^2$ и $T_a = (20–22) \text{ }^\circ\text{C}$, $t_a = 2 \text{ ч}$ Реанодирование образцов в 12 М H_2SO_4 , $j_a = 18 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $t_a = 20 \text{ мин}$, $T_a = (0–13) \text{ }^\circ\text{C}$ Химическое отделение оксида от алюминиевой подложки в растворе (6 % вес.) $H_3PO_4 + (1,8 \text{ % вес.) } Cr_2O_3 + H_2O$ при $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин |

На рисунке 1 показаны зависимости $U_a(t)$, полученные на первой и второй стадиях ГСП–ДСА алюминиевой фольги (группа 1) в 3 %-й $C_2H_2O_4$.

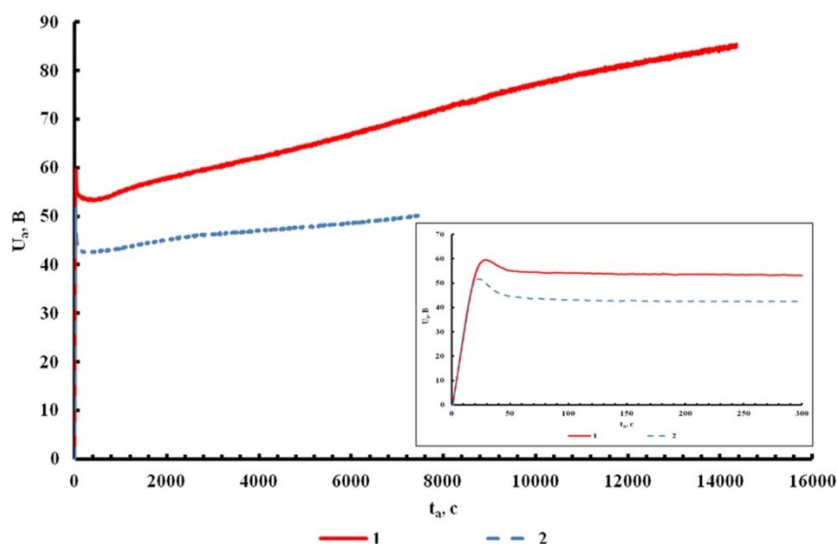


Рис. 1. Зависимости $U_a(t)$ и их начальные участки (вставка), полученные при ГСП–ДСА алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ при $j_a = 18 \text{ mA} / \text{cm}^2$, $T = (20–22) \text{ }^\circ\text{C}$:
 1 — первая стадия анодирования; 2 — вторая стадия анодирования

Из рисунка 1 видно, что в процессе ГСР–ДСА алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ ход зависимостей $U_a(t)$ как на первой, так и на второй стадиях ДСА типичен для роста самоорганизованных ПАОА [6]. На кривых $U_a(t)$ отчетливо выделяются характерные участки, соответствующие различным стадиям формирования пористой анодной оксидной пленки. Установлено, что при ГСР-анодировании алюминия значение напряжения стационарного роста на втором шаге уменьшается (см. вставку на рис. 1). Это может быть объяснено увеличением площади анодируемой поверхности за счет присутствия наноструктурированного рельефа, который остается после удаления оксидной пленки, сформированной на первой стадии анодирования. Наблюдаемое на зависимостях $U_a(t)$ увеличение напряжения после первых 600 с анодирования может быть обусловлено разогревом электролита в порах ПАОА, несмотря на постоянное перемешивание электролита магнитной мешалкой.

АСМ-изучение различных участков поверхности отделенных ПАОА, сформированных на второй стадии ГСР–ДСА алюминиевой фольги в 3 %-й $C_2H_2O_4$ (рис. 2), свидетельствует о том, что оксид имеет регулярное ячеисто-пористое строение. Поверхность пористого слоя ПАОА представлена совокупностью открытых регулярных пор с эффективным диаметром $\langle d_{\text{пор}}^n \rangle \approx 75$ нм (рис. 2, а, в). Из анализа АСМ-изображений поверхности барьерного слоя ПАОА (рис. 2, б, г) следует, что средний эффективный диаметр ячеек составляет $\langle D_{\text{эф.яч.}} \rangle = (150 \pm 15)$ нм.

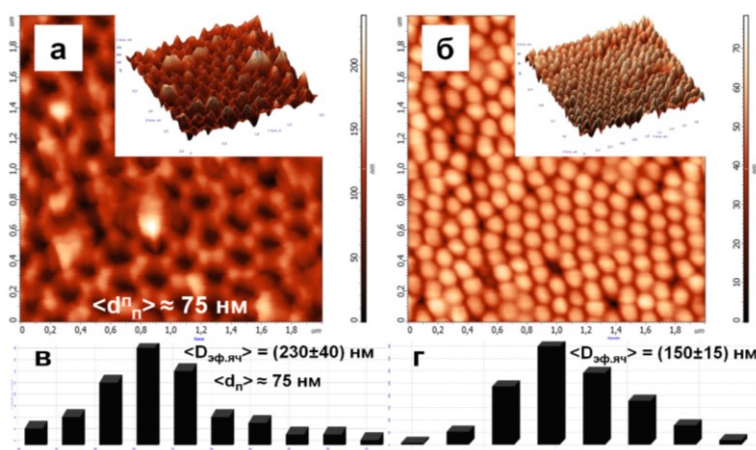


Рис. 2. 2D и 3D (вставка) АСМ-изображения поверхности пористого (а) и барьерного (б) слоев ПАОА, полученного ДСА-анодированием неполированной алюминиевой (А99) фольги в 3 %-й $C_2H_2O_4$ при $j_a = 18$ мА / см², $T = (20-22)$ °С, $t_1 = 4$ ч, $t_2 = 2$ ч. Соответствующие гистограммы распределения ячеек по размерам — в, г

На рисунке 3 представлены АСМ-изображения поверхности барьерного слоя АОНМ первой и второй групп образцов.

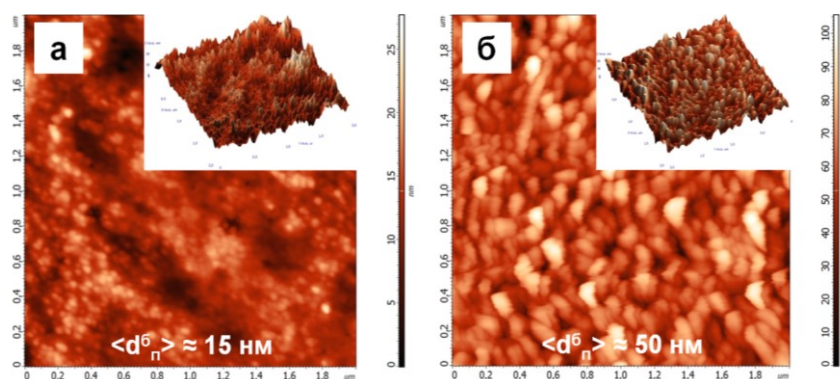


Рис. 3. АСМ-изображения и соответствующие им 3D-модели (вставка) поверхности АОНМ со стороны алюминиевой подложки, полученной утонением барьерного слоя ПАОА (а) и с применением методики двухслойного анодирования алюминиевой фольги (б)

Как видно из АСМ-изображений (рис. 3, *а*), применение ГСР–ДСА химически очищенного алюминия в 3 %-й $C_2H_2O_4$ с последующим применением методики утонения барьерного слоя ПАОА приводит к сглаживанию рельефа поверхности барьерного слоя и формированию системы неупорядоченных пор диаметром $\langle d_{пор}^b \rangle \approx 15$ нм. Следовательно, полученная АОНМ имеет ассиметричное строение.

Анализ АСМ-изображений поверхности барьерного слоя АОНМ, полученных по методике двухслойного анодирования алюминия (рис. 3, *б*), показал, что кратковременное реанодирование образцов в растворе 12 М H_2SO_4 с последующим химическим растворением барьерного слоя ПАОА позволяет получить симметричные АОНМ с более высокой степенью открытости пор диаметром $\langle d_{пор}^b \rangle \approx 50$ нм.

На следующем этапе было проведено АСМ-исследование нанокompозитных покрытий, полученных путем модификации АОНМ частицами γ - MnO_2 и Ag (рис. 4). Установлено, что применение методики термического разложения перманганата калия приводит к формированию на поверхности и в порах АОНМ наночастиц γ - MnO_2 размером (20 ± 5) нм (см. рис. 4, *а*), а применение методики фотохимического синтеза путем пропитки образцов в 0,1 М $AgNO_3$ и последующей УФ-засветке приводит к формированию на поверхности и в порах оксида наночастиц Ag размером (30 ± 5) нм (см. рис. 4, *б*). Полученные наночастицы γ - MnO_2 и Ag равномерно покрывают всю поверхность АОНМ, полного закрытия пор при выбранных параметрах модификации не происходит.

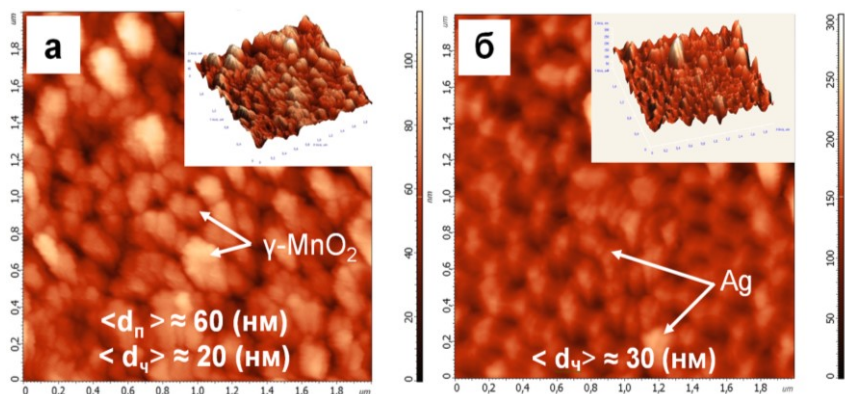


Рис. 4. 2D и 3D АСМ-изображения и соответствующие им 3D-модели поверхности пористого слоя ассиметричной АОНМ после модификации γ - MnO_2 (*а*) и Ag (*б*)

Таким образом, разработанные методики формирования проницаемых алюмооксидных нанопористых мембран и их последующей модификации наночастицами γ - MnO_2 и Ag могут быть эффективно использованы для создания наноструктурированных композитных фильтрующих материалов различной функциональности, например антимикробных и каталитически активных материалов.

Список источников

1. Eftekhari A. Nanostructured materials in electrochemistry. Weinheim, WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. P. 463.
2. Losic D., Santos A. Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications // Springer Series in Materials Science. 2016. V. 219. P. 362.
3. Liu Y., Huang J., Zhou F., Ni L., Shen Y., Liu W., Meng F. A mini-review of three-dimensional network topological structure nanocomposites: Preparation and mechanical properties // Nanotechnology Reviews. 2021. V. 10. P. 1425–1437.
4. Fu Y., Mo A. A Review on the Electrochemically Selforganized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications // Nanoscale Research Letters. 2018. V. 13 (187). 21 p.
5. Sulka G. D., Zaraska L., Stepniowski W. J. Anodic Porous Alumina as a Template for Nanofabrication // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / edited by H. S. Nalwa. 2011. V. 11. P. 261–349.
6. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Васильев С. Г., Шульга А. М. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Обзор. Часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С. 137–152.

7. Sulka G. D., Brzyzka A., Zaraska L., Jaskuła M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. P. 4368–4376.
8. Poinern G. E. J., Le X., O’Dea M., Fawcett D. Can anodic aluminium oxide nanomembranes treated with nanometre scale hydroxyapatite be used as a cell culture substrate // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2014. V. 3, N. 6. P. 331–338.
9. Sola L., Alvarez J., Cretich M., Swann M.J., Chiari M., Hill D. Characterization of porous alumina membranes for efficient, real-time, flow through biosensing // *Journal of Membrane Science*. 2015. V. 476. P. 128–135.
10. Kumeria T., Santos A., Losic D. Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications // *Sensors*. 2014. V. 14. P. 11878–11918.
11. Yanagishita T., Kato A., Masuda H. Preparation of ideally ordered through-hole anodic porous alumina membranes by two-layer anodization // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017. V. 56. P. 0352021–0352024.
12. Chen W., Wu J.-S., Yuan J.-H., Xia X.-H., Lin X.-H. An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina // *J. Electroanal. Chem.* V. 600. 2007. P. 257–264.
13. Кокатев А. Н., Лукиянчук И. В., Яковлева Н. М., Руднев В. С., Чупахина Е. А., Яковлев А. Н., Степанова К. В. Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами γ -MnO₂ // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 5. С. 517.
14. Модуль обработки изображений Image Analysis P9: справочное руководство. М.: НТ-МДТ, 2014. 482 с.

References

1. Eftekhari A. *Nanostructured materials in electrochemistry*. Weinheim, WILEY–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 463 p.
2. Losic D., Santos A. *Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications*. *Springer Series in Materials Science*, 2016, vol. 219, 362 p.
3. Liu Y., Huang J., Zhou F., Ni L., Shen Y., Liu W., Meng F. A mini-review of three-dimensional network topological structure nanocomposites: Preparation and mechanical properties. *Nanotechnology Reviews*, 2021, vol. 10, pp. 1425–1437.
4. Fu Y., Mo A. A Review on the Electrochemically Selforganized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications. *Nanoscale Research Letters*, 2018, vol. 13 (187), 21 p.
5. Sulka G. D., Zaraska L., Stepniowski W. J. Anodic Porous Alumina as a Template for Nanofabrication. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Edited by H. S. Nalwa, 2011, vol. 11, pp. 261–349.
6. Yakovleva N. M., Kokatев A. N., Chupahina E. A., Stepanova K. V., Yakovlev A. N., Vasil'ev S. G., Shul'ga A. M. Nanostrukturirovanie poverhnosti metallov i splavov. Obzor. Chast' 1. Nanostrukturirovannye anodno-oksidnye plenki na Al i ego splavah [Nanostructuring the surface of metals and alloys. Review. Part 1. Nanostructured anodic 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.).
7. Sulka G. D., Brzyzka A., Zaraska L., Jaskuła M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 4368–4376.
8. Poinern G. E. J., Le X., O’Dea M., Fawcett D. Can anodic aluminium oxide nanomembranes treated with nanometre scale hydroxyapatite be used as a cell culture substrate. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2014, vol. 3, no. 6, pp. 331–338.
9. Sola L., Alvarez J., Cretich M., Swann M.J., Chiari M., Hill D. Characterization of porous alumina membranes for efficient, real-time, flow through biosensing. *Journal of Membrane Science*, 2015, vol. 476, pp. 128–135.
10. Kumeria T., Santos A., Losic D. Nanoporous Anodic Alumina Platforms: Engineered Surface Chemistry and Structure for Optical Sensing Applications. *Sensors*, 2014, vol. 14, pp. 11878–11918.
11. Yanagishita T., Kato A., Masuda H. Preparation of ideally ordered through-hole anodic porous alumina membranes by two-layer anodization. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017, vol. 56, pp. 0352021–0352024.

12. Chen W., Wu J.-S., Yuan J.-H., Xia X.-H., Lin X.-H. An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol. 600, pp. 257–264.
13. Kokatev A. N., Lukiyanchuk I. V., Yakovleva N. M., Rudnev V. S., Chupahina E. A., Yakovlev A. N., Stepanova K. V. Kataliticheski aktivnye kompozitnye materialy s poristoj alyumooksidnoj matricej, modifitsirovannoj nanochasticami γ -MnO₂ [Catalytically active composite materials with porous alumina matrix modified by γ -MnO₂ nanoparticles]. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov* [Surface Physicochemistry and Material Protection], 2016, vol. 52, no. 5, pp. 517–525. (In Russ.).
14. *Modul' obrabotki izobrazhenij Image Analysis P9: spravocnoe rukovodstvo* [Image Analysis Module P9: Reference Guide]. Moscow, NT-MDT, 2014, 482 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. Ю. Мотин — аспирант;
А. Н. Кокатев — кандидат технических наук.

Information about the authors

G. Yu. Motin — PhD Student;
A. N. Kokatev — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 28.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 28.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 546.831.4, 666.9-12
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.031

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2 — Al_2O_3$

**Татьяна Олеговна Оболкина¹, Маргарита Александровна Гольдберг²,
Сергей Валерьевич Смирнов³, Ольга Алексеевна Антонова⁴,
Динара Рустамовна Хайрутдинова⁵, Дмитрий Алексеевич Уткин⁶,
Никита Леонидович Котельников⁷**

^{1–7}Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Россия

¹tobolkina@imet.ac.ru

²naiv.syper@gmail.com

³serega_smirnov92@mail.ru

⁴osantonova@yandex.ru

⁵dvdr@list.ru

⁶dimaytkin@bk.ru

⁷n.l.kotelnikov@ya.ru

Аннотация

Исследовано влияние комплексных добавок на основе $Na_2Si_2O_5$ и Mn^{2+} на свойства и температуру спекания керамического материала ZrO_2 , стабилизированного 3 мол. % Y_2O_3 , — 2,5 мас. % Al_2O_3 (Z–A). Было показано, что введение комплексных добавок способствовало росту прочности при трехточечном изгибе и микротвердости керамических материалов. Наибольшая прочность (704 ± 45 МПа) и микротвердость ($9,2 \pm 0,5$ ГПа) достигнута на составе Z–A, содержащем 1 мас. % $Na_2Si_2O_5$ и 0,25 мол. % Mn^{2+} , обожженном при 1300 °С.

Ключевые слова:

керамика, композит, диоксид циркония, оксид алюминия, дисиликат натрия, марганец

Благодарности:

отработка получения порошковых материалов выполнена в рамках государственного задания № 075–00715–22–00.

Original article

DEVELOPMENT AND STUDY OF THE COMPOSITE CERAMIC MATERIALS BASED ON $ZrO_2 — Al_2O_3$

**Tatyana O. Obolkina¹, Margarita A. Goldberg², Sergey V. Smirnov³, Olga A. Antonova⁴,
Dinara R. Khairutdinova⁵, Dmitry A. Utkin⁶, Nikita L. Kotelnikov⁷**

^{1–7}A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹tobolkina@imet.ac.ru

²naiv.syper@gmail.com

³serega_smirnov92@mail.ru

⁴osantonova@yandex.ru

⁵dvdr@list.ru

⁶dimaytkin@bk.ru

⁷n.l.kotelnikov@ya.ru

Abstract

In this work, the effect of a complex additives based on $Na_2Si_2O_5$ and Mn^{2+} on the properties and sintering temperature of ZrO_2 ceramic material stabilized with 3 mol. % Y_2O_3 — 2.5 wt. % Al_2O_3 (Z–A) was studied. It has been found that the introduction of complex additives increases the strength in three-point bending and the microhardness of ceramic materials. The highest strength (704 ± 45 MPa) and microhardness (9.2 ± 0.5 GPa) are achieved on the Z–A material containing with 1 wt. % $Na_2Si_2O_5$ and 0.25 mol. % Mn^{2+} sintered at 1300 °C.

Keywords:

ceramic materials, composite, zirconium dioxide, aluminum oxide, sodium disilicate, manganese

Acknowledgments:

the development of obtaining powder materials was carried out as part of the state task no. 075–00715–22–00.

Керамические материалы на основе диоксида циркония (ZrO_2) благодаря уникальному сочетанию свойств нашли применение во многих областях в качестве огнеупорных материалов, материалов для твердооксидных топливных элементов, анализаторов кислорода и режущих инструментов и т. д. Они также используются в медицине. В последнее время особое внимание уделяется получению композиционных керамических материалов на основе $ZrO_2 - Al_2O_3$. Данная система интересна комбинацией твердости и трещиностойкости. Повышение механических свойств при введении Al_2O_3 было показано во многих работах [1–3]. Однако при всех своих преимуществах у данных материалов есть недостаток — они спекаются при высокой температуре 1600–1750 °С (горячее изостатическое прессование), поэтому требуется дорогостоящее, энергоемкое и менее производительное оборудование.

Актуальной задачей является разработка состава шихты на основе $ZrO_2 - Al_2O_3$ с пониженной температурой спекания, что позволит упростить технологию получения керамических материалов $ZrO_2 - Al_2O_3$. Одним из эффективных подходов такого снижения является введение различных спекающих добавок [4, 5]. В работе [6] установлено, что введение диоксида кремния (SiO_2) в ZrO_2 (стабилизированный CaO), упрочненный оксидом алюминия (ATZ), приводит к росту механических свойств. Так, при введении 5 мол. % SiO_2 наблюдается существенное увеличение вязкости разрушения (от 7,05 до 12,4 МПа · м^{0,5}), а также незначительное увеличение прочности на сжатие (от 2,45 до 2,75 ГПа) и пластичности (от 5,3 до 7,3 %). Улучшение механических свойств ATZ-керамики авторы связывают с повышением трансформируемости тетрагональной фазы *t*- ZrO_2 .

Данная работа посвящена исследованию влияния добавок на основе дисиликата натрия ($Na_2Si_2O_5$) и марганца (Mn^{2+}) на фазовый состав, микроструктуру, спекание и механические свойства композиционного керамического материала ZrO_2 , стабилизированного 3 мол. % $Y_2O_3 - 2,5$ мас. % Al_2O_3 (Z–A).

Композиционные керамические порошки $ZrO_2 - Al_2O_3$ получали методом соосаждения. В работе были использованы следующие реактивы: цирконий хлорокись 8-водный ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) «хч», алюминий хлористый 6-водный ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) «хч», иттрий хлористый 6-водный ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) «хч», аммиак «ос. ч», аммоний углекислый кислый «ч», силикат натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) «хч», тетраэтоксилан ($(C_2H_5O)_4Si$) «хч», кристаллогидрат ацетата марганца (II) ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) «хч». Процесс получения порошка подробно описаны в наших предыдущих работах [5]. В полученный после синтеза порошок вводили комплексные добавки, содержащие 1 и 2 мас. % $Na_2Si_2O_5$ и 0, 0,25 и 0,5 мол. % Mn^{2+} . Обозначение составов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав керамических материалов Z–A

| Маркировка | $Na_2Si_2O_5$, мас. % | Mn^{2+} , мол. % |
|--------------|------------------------|--------------------|
| Z–A | 0 | 0 |
| Z–A–1N–025Mn | 1 | 0,25 |
| Z–A–1N–05Mn | 1 | 0,5 |
| Z–A–2N–05Mn | 2 | 0,25 |
| Z–A–2N–05Mn | 2 | 0,5 |

Формовку образцов осуществляли методом одноосного прессования в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа. Спекание проводили в электрических печах в температурном диапазоне 1250–1500 °С в воздушной атмосфере. Фазовый состав порошков и обожженных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дифрей 401» (Россия) с использованием Cr–K α -излучения. Морфологию порошков и микроструктуру керамики исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Vega II (Чехия). Открытую пористость спеченных образцов определяли в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Для исследования механических свойств спеченные образцы подвергали шлифовке и полировке. Прочность материалов при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Instron 3382 (США), микротвердость — на микротвердомере 401/402–MVD (США).

По данным измерений насыпной плотности ($\rho_{\text{нас.}}$), порошки состава Z–A характеризовались значением $\rho_{\text{нас.}} = 0,47 \text{ г/см}^3$.

На рисунке 1 представлены РЭМ-изображения полученных порошков. Видно, что порошки, содержащие комплексные добавки, состоят как из мелких (менее 1 мкм), так и из крупных (до 5 мкм) агрегатов, которые сформированы частицами размером менее 1 мкм (см. рис. 1).

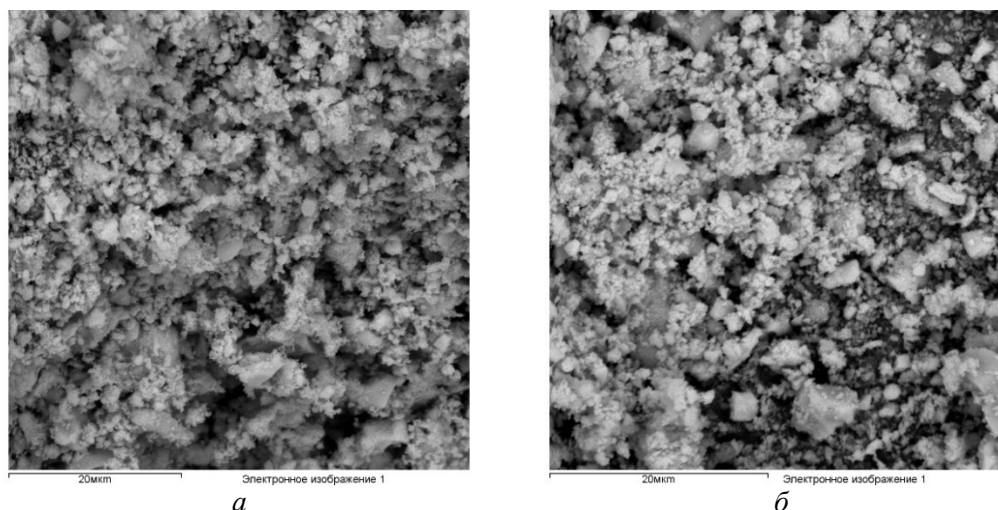


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков:
a — Z–A–1N–05Mn; *б* — Z–A–2N–05Mn

Согласно данным РФА, порошки составов Z–A, термобработанные при 650 °С, характеризовались низкой степенью закристаллизованности и наличием пиков характерных *c*-ZrO₂. Введение комплексных добавок приводит к незначительному росту интенсивности пиков *c*-ZrO₂.

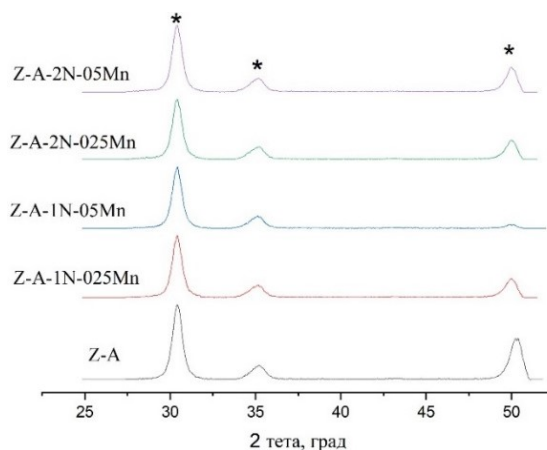


Рис. 2. Дифрактограммы порошков Z–A, Z–A–1N–025Mn, Z–A–1N–05Mn, Z–A–2N–025Mn, Z–A–2N–05Mn:
* — *c*-ZrO₂ (JCPDS, card 27–0997)

Открытая пористость керамики состава Z–A, обожженной при 1450 °С, составляет 0,25 %. Повышение температуры обжига до 1500 °С приводит к незначительному повышению открытой пористости до 0,56 %.

Введение комплексной добавки на основе Na₂Si₂O₅ и Mn²⁺ приводит к снижению пористости при 1300 °С (табл. 2). Для образца состава Z–A–1N–05Mn, спеченного при 1250 °С, получена открытая пористость более 18 %. Повышение температуры спекания до 1300 °С привело к уменьшению открытой пористости менее чем на 1 %. Также следует отметить, что для материалов состава Z–A, содержащих добавки 1N–025Mn и 2N–025Mn, характерна более высокая пористость по сравнению с материалами, содержащими добавки 1N–05Mn и 2N–05Mn.

Таблица 2

Зависимость открытой пористости (P_o) от состава керамик Z–A и температуры обжига

| № | Материал | $T_{обж.}, ^\circ\text{C}$ | $P_o, \%$ |
|---|--------------|----------------------------|-----------|
| 1 | Z–A | 1450 | 0,25 |
| 1 | Z–A | 1500 | 0,50 |
| 2 | Z–A–1N–025Mn | 1300 | 1,11 |
| 3 | Z–A–1N–05Mn | 1300 | 0,28 |
| 4 | Z–A–2N–025Mn | 1300 | 6,75 |
| 5 | Z–A–2N–05Mn | 1300 | 2,76 |

Микроструктуру образцов наблюдали в режиме обратнорассеянных электронов (BSE). Поверхность образцов подвергали химическому травлению в течение 7 мин в плавиковой кислоте. Согласно данным РЭМ, материал Z–A–1N–025Mn, спеченный при 1300 °С, характеризовался равномерной микроструктурой с размером зерен диоксида циркония до 100 нм (рис. 3).

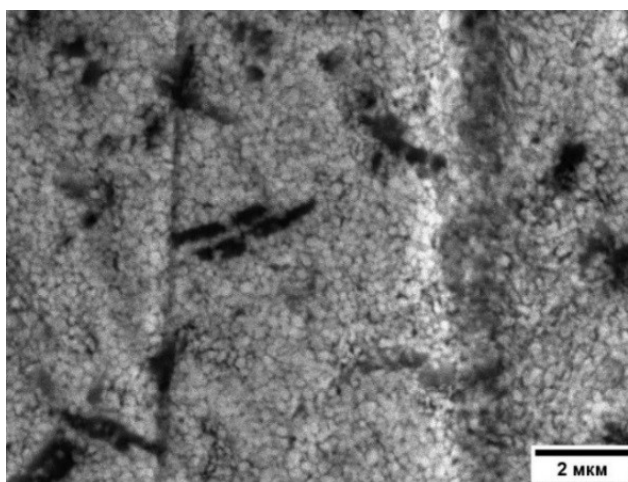


Рис. 3. Микроструктура керамического материала Z–A–1N–025Mn, обожженного при 1300 °С

Исследование механических свойств показало, что введение добавок способствовало существенному росту прочности (табл. 3). Введение комплексных добавок (1N–025Mn и 1N–05Mn) приводит к росту прочности при изгибе. Материал ОК–1–1N–025Mn, спеченный при 1300 °С, имел прочность 704 ± 45 МПа. Составы, содержащие добавки 2N–025Mn и 2N–05Mn, характеризовались меньшими значениями прочности.

Таблица 3

Зависимость прочности при изгибе (σ) и микротвердости (HV) от состава керамик и температуры обжига ($T_{обж.}$)

| № | Маркировка | $T_{обж.}, ^\circ\text{C}$ | $\sigma, \text{МПа}$ | $HV, \text{ГПа}$ |
|---|--------------|----------------------------|----------------------|------------------|
| 1 | Z–A | 1500 | 448 ± 22 | $8,6 \pm 0,4$ |
| 2 | Z–A–1N–025Mn | 1300 | 704 ± 45 | $9,2 \pm 0,5$ |
| 3 | Z–A–1N–05Mn | 1300 | 683 ± 20 | $9,0 \pm 0,5$ |
| 4 | Z–A–2N–025Mn | 1300 | 575 ± 30 | $6,9 \pm 0,3$ |
| 5 | Z–A–2N–05Mn | 1300 | 594 ± 50 | $8,5 \pm 0,4$ |

Также было выявлено, что введение добавок повышает микротвердость. Введение в Z–A комплексных добавок 1N–025Mn и 1N–05Mn приводит к росту микротвердости с $8,6 \pm 0,4$ ГПа (1500 °С) до $9,2 \pm 0,5$ ГПа для состава ОК–1–1N–025Mn²⁺. Обратное (падение микротвердости) наблюдается при введении добавки 2N–025Mn — снижение до $6,9 \pm 0,3$ ГПа.

Таким образом, введение комплексных добавок на основе Na₂Si₂O₅ и Mn²⁺ способствует росту прочности и микротвердости керамических материалов системы ZrO₂ — 3 мол. % Y₂O₃ — 2,5 мас. % Al₂O₃.

Список источников

1. 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, № 2. P. 128–133.
2. Zhang F., Li L., Wang E. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al₂O₃/3Y-TZP composites // Ceramics International. 2015. Vol. 41, № 9. P. 12417–12425.
3. Tang D. et al. Effect of the Al₂O₃ content on the mechanical properties and microstructure of 3Y-TZP ceramics for dental applications // Metals and Materials International. 2012. Vol. 18, № 3. P. 545–551.
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, № 10. P. 16323–16335.
5. Lakusta M., Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., Nosolev I., Gorban O., Burkhovetskiy V. The Effect of a Small Amount SiO₂ on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12, № 1. P. 1–9.
6. Dmitrievskii A. A. et al. The Influence of Silicon Dioxide on the Stability of the Phase Composition and Mechanical Properties of Alumina-Toughened Zirconia-Based Ceramics // Technical Physics. 2020. Vol. 65, № 12. P. 2016–2025.

References

1. Ragurajan D., Satgunam M., Golieskardi M., Ariffin A. K., Ghazali M. J. 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.
2. Zhang F., Li L., Wang E. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al₂O₃/3Y-TZP composites. Ceramics International, 2015, vol. 41, no. 9, pp. 12417–12425.
3. Tang D., Lee Ki-Ju, Xu J., Lim H.-B., Park K., Cho W.-S. Effect of the Al₂O₃ content on the mechanical properties and microstructure of 3Y-TZP ceramics for dental applications. Metals and Materials International, 2012, vol. 18, no. 3, pp. 545–551.
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. Lakusta M., Danilenko I., Konstantinova T., Volkova G., Nosolev I., Gorban O., Burkhovetskiy V. The Effect of a Small Amount SiO₂ on Sintering Kinetics of Tetragonal Zirconia Nanopowders. Nanoscale Research Letters, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 1–9.
6. Dmitrievskii A. A., Zhigachev A. O., Zhigacheva D. G., Rodaev V. V. The Influence of Silicon Dioxide on the Stability of the Phase Composition and Mechanical Properties of Alumina-Toughened Zirconia-Based Ceramics. Technical Physics, 2020, vol. 65, no. 12, pp. 2016–2025.

Информация 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;
Д. Р. Хайрутдинова — кандидат технических наук;
Д. А. Уткин — студент;
Н. Л. Котельников — инженер-исследователь.

Information about the authors

T. O. Obolkina — Junior Researcher;

M. A. Goldberg — PhD (Engineering);

S. V. Smirnov — PhD (Engineering);

O. A. Antonova — Junior Researcher;

D. R. Khairutdinova — PhD (Engineering);

D. A. Utkin — Student;

N. L. Kotelnikov — Research Engineer.

Статья поступила в редакцию 11.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 11.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 541.135
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.032

СОЗДАНИЕ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА: ПРОЦЕССЫ И АППАРАТУРА

**Максим Александрович Окунев¹, Антон Решатович Дубровский²,
Вадим Викторович Ефремов³, Сергей Александрович Кузнецов⁴**

*^{1, 2, 3, 4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*m.okunev@ksc.ru*

²*a.dubrovskii@ksc.ru*

³*v.efremov@ksc.ru*

⁴*s.kuznetsov@ksc.ru*

Аннотация

Рассмотрены технологические операции и аппаратура, применяемые при создании ротора криогирокопа: электроосаждение, электрополирование и оксидирование ниобия. Представлены результаты импеданс-спектроскопии электроизоляционных пленок пентаоксида ниобия, формованных в растворе фосфорной кислоты.

Ключевые слова:

ротор, ниобий, электроосаждение, электрополировка, оксидирование

Original article

CREATION OF A CRYOGYROSCOPE ROTOR: PROCESSES AND EQUIPMENT

Maksim A. Okunev¹, Anton R. Dubrovskiy², Vadim V. Efremov³, Sergey A. Kuznetsov⁴

*^{1, 2, 3, 4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*m.okunev@ksc.ru*

²*a.dubrovskii@ksc.ru*

³*v.efremov@ksc.ru*

⁴*s.kuznetsov@ksc.ru*

Abstract

Technological operations used in the creation of a cryogyroscope rotor are considered: electrodeposition, electropolishing and oxidation of niobium. The results of impedance spectroscopy of niobium pentoxide films formed in a phosphoric acid solution, are presented.

Keywords:

rotor, niobium, electrodeposition, electropolishing, oxidation

Введение

Ротор является одним из ключевых элементов гироскопа — устройства, использующегося в системах стабилизации и навигации движущихся объектов. Наиболее высокоточными приборами являются криогирокопы, работающие при сверхнизких температурах. Для эксплуатации этих устройств требуется ротор со сверхпроводящим покрытием [1]. Разрабатываемый ротор должен быть сплошным и сферической формы. К материалу подложки предъявляются определенные требования: изотропия физических свойств во всех направлениях, низкая плотность, высокая электропроводность. Также необходимо, чтобы подложка не взаимодействовала с расплавом электролита при нанесении покрытия ниобия. В качестве такого материала использовали углеситалл (УС) — материал на основе углерода, в кристаллическую структуру которого входит бор [2]. Ниобий использовали как сверхпроводник, поскольку он имеет наиболее высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Такая комбинация подложки из УС и покрытия ниобия в качестве ротора криогирокопа позволяет существенно повысить точность устройства и улучшить его эксплуатационные характеристики — отсутствие деформаций под влиянием центробежных сил при его вращении, повышение качества подвеса с точки зрения повышения надежности и перегрузочной способности.

В данной статье рассматриваются процессы и аппаратура, необходимые для выполнения работы по созданию ротора криогирокопа.

Экспериментальная часть

Первая технологическая операция по созданию ротора криогироскопа — электроосаждение. Подготовка электролита проводилась следующим образом. Хлориды натрия, калия квалификации «ч. д. а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0,6 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 200, 400, 600 °С. После этого ее заполняли аргоном и расплавляли электролит.

Фторид натрия очищался двойной перекристаллизацией из расплава; NaF сушился при температуре 400–500 °С в вакууме, затем нагревался до температуры на 50 °С 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 °С ниже точки плавления. После затвердевания соль переносили при 120 °С в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание O₂ и H₂O ≤ 2 ppm), и в боксе механически удаляли загрязнения.

Гептафторониобат калия готовили перекристаллизацией из растворов плавиковой кислоты высокочистой соли (содержание металлических примесей на уровне 10⁻³ мас. %) производства опытного цеха Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук с последующей промывкой этиловым спиртом и сушкой в вакуумном шкафу при 110–120 °С.

Солевою смесь, подготовленную по вышеописанной методике, помещали в тигель из стеклоуглерода марки СУ–2000, стенки и дно которого были футерованы металлическим ниобием, и переносили в реторту.

Принципиальная схема установки для нанесения электролитических покрытий на сферические подложки приведена на рис. 1.

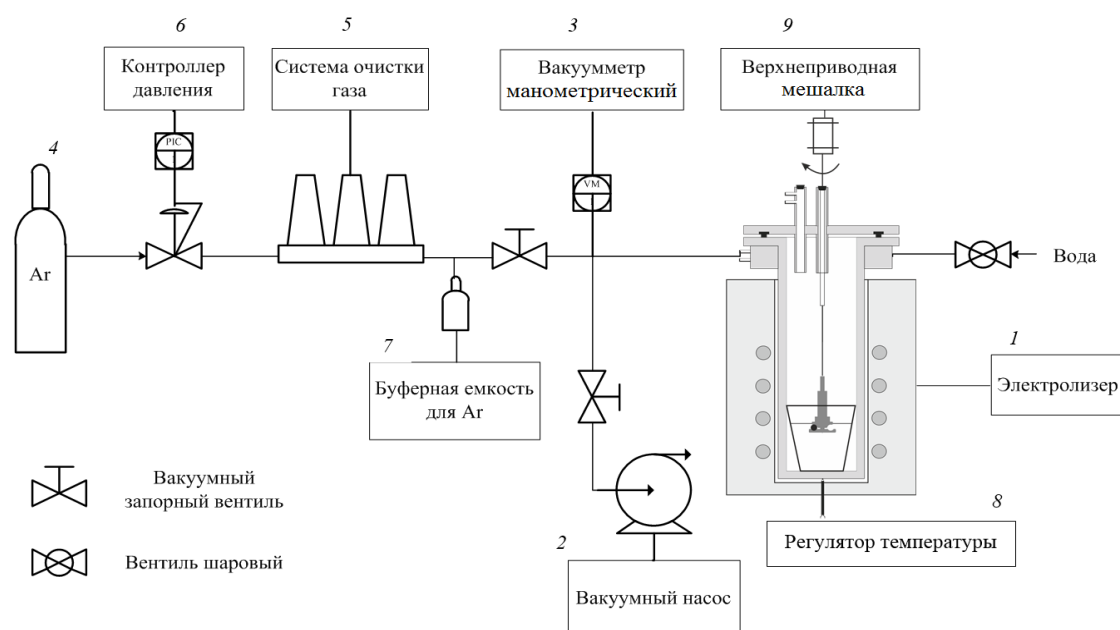


Рис. 1. Схема установки для нанесения электролитических покрытий на сферические образцы

Герметичная толстостенная реторта из жаростойкой стали X18H10T помещалась в печь с резистивным нагревом. Электролит в реторте электролизера (1) вакуумировали до остаточного давления 3 Па при температуре 120 °С с помощью вакуумного насоса с затворными вентилями (2) и вакуумметра манометрического (3), заполняли аргоном квалификации «чистый» (4), который перед поступлением в электрохимическую ячейку пропускали через газоочистку, и осуществляли плавление электролита. Инертная атмосфера в электролизере поддерживалась с помощью регулятора давления (6) и резервуара для инертного газа (7). Контроль температуры с точностью ± 0,5 °С осуществлялся с помощью регулятора температуры (8). Вращение катода обеспечивалось верхнеприводной мешалкой (9).

После расплавления электролит выдерживался в контакте с металлическим ниобием в течение двух часов для протекания реакции металл — соль [3, 4]:



Равновесие реакции (1) нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации ниобия в расплаве в 1,25 раза [3].

Покрyтия ниобия наносили на сферические образцы диаметром 10 мм в солевом расплаве NaCl — KCl — NaF (10 мас. %) — K₂NbF₇ (8 мас. %) в присутствии металлического ниобия при температуре 750 °С. Катодная плотность тока при электролизе составляла $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Время электролиза — 8–10 ч. Для осаждения покрyтий использовалась специальная конструкция катода (рис. 2), включающая в себя верхний неподвижный диск и нижний диск, имеющий бортик для предотвращения падения образца в расплав электролита. Токoподвод приводился в движение при помощи верхнеприводной мешалки, что обеспечивало электрический контакт в любой точке поверхности сферы и позволяло получать равномерные и сплошные покрyтия. Скорость вращения мешалки — 30–35 об. · мин⁻¹, так как при меньших скоростях вращения наблюдается повышение степени неравномерности покрyтия, а при более высоких — повышение уровня шероховатости поверхности покрyтия за счет соосаждения нерастворимых в расплаве взвесей.

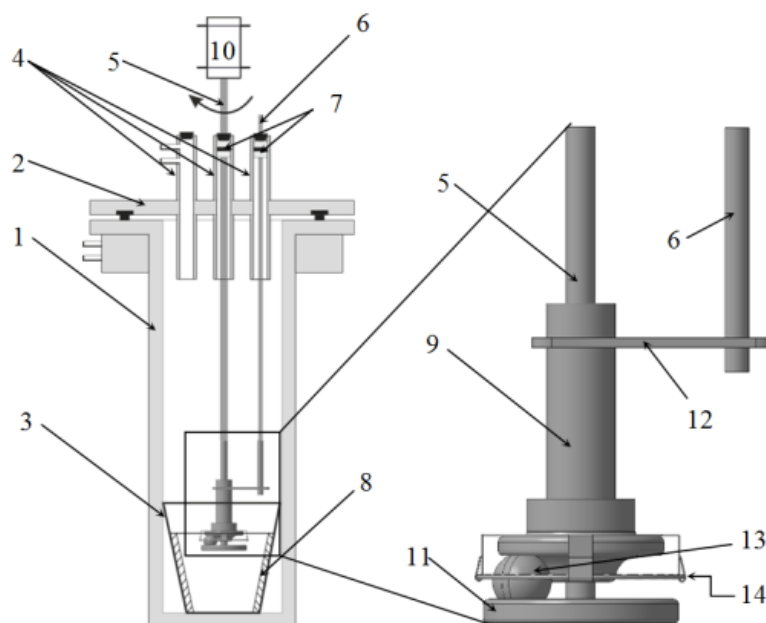


Рис. 2. Электрохимическая ячейка для нанесения покрyтий ниобия на сферические образцы: 1 — реторта; 2 — крышка; 3 — СУ тигель; 4 — отверстия с патрубками; 5 — токоподвод; 6 — фиксирующий стержень; 7 — система прокладок; 8 — анод; 9 — катод; 10 — верхнеприводная мешалка; 11 — вращающийся дисковый электрод; 12 — фиксатор; 13 — образец; 14 — кольцевой ограничитель

Вторая технологическая операция по созданию ротора криогироскопа — электрохимическое полирование. Поскольку после электроосаждения покрyтия ниобия его шероховатость соответствует 9–10-му классам чистоты обработки поверхности, для улучшения сверхпроводящих свойств требуется дополнительная обработка.

Электрохимическое полирование осуществляли в классическом электролите — смеси H₂SO₄ — HF (9 : 1) [5, 6]. Контейнер из стеклоуглерода марки СУ–2000 являлся одновременно и катодом, и вспомогательным электродом. Анодом служил токоподвод с ротором с покрyтием ниобия, который приводился в движение с помощью верхнеприводной мешалки. Скорость вращения мешалки составляла 100 об. · мин⁻¹. Схема установки для электрохимического полирования покрyтий ниобия на роторе приведена на рис. 3.

Такая обработка позволяет достичь 12-го класса чистоты обработки поверхности, что положительно сказывается на сверхпроводящих свойствах ниобия.

Третья технологическая операция по созданию ротора криогироскопа — анодное оксидирование [7]. Для применения ротора в криогироскопе необходимо произвести электроизоляцию полученного покрытия для экранирования его от магнитных полей, возникающих при работе прибора, способных влиять на точность гироскопа. Это препятствие преодолевается созданием анодного защитного покрытия Nb_2O_5 . В данной работе создание оксидной пленки проводилось электрохимическим способом, поскольку это один из наиболее удобных способов получения тонких оксидных плёнок в неравновесных условиях с образованием метастабильных структурных и химических фаз.

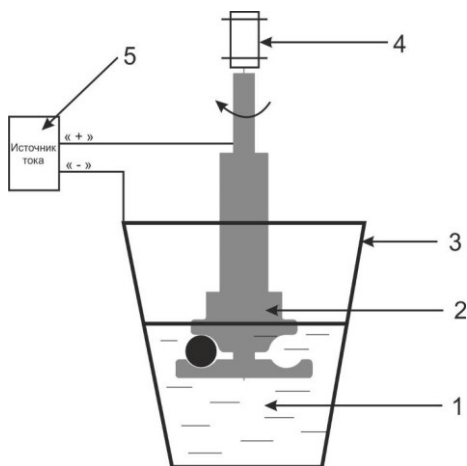


Рис. 3. Схема установки для электрохимического полирования покрытий ниобия:
1 — контейнер из стеклоглерида марки СУ-2000 с раствором $H_2SO_4 - HF$ (9 : 1); 2 — вращающийся анод с ротором; 3 — катод из стеклоглерида СУ-2000; 4 — мешалка; 5 — источник питания

Формование тонких пленок пентаоксида ниобия осуществляли в 1 %-м растворе ортофосфорной кислоты. В качестве катода использовался молибден, анодом служил токоподвод с ротором, покрытым ниобием, который приводился в движение с помощью верхнеприводной мешалки. Скорость вращения мешалки составляла $100 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$. Контейнер из стеклоглерида марки СУ-2000 являлся вспомогательным электродом. Процесс оксидирования вели в потенциостатическом режиме с использованием источника питания постоянного тока Б5-50. Схема установки для анодного оксидирования покрытий ниобия представлена на рис. 4.

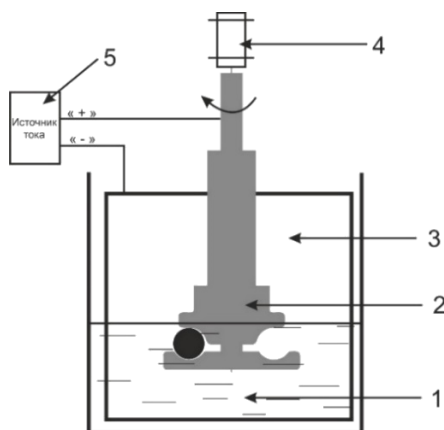


Рис. 4. Установка для электрохимического оксидирования ниобия:
1 — контейнер с 1 %-м раствором H_3PO_4 ; 2 — вращающийся анод с ротором; 3 — молибденовый катод; 4 — мешалка; 5 — источник питания

На данный момент не представляется возможным измерить диэлектрические характеристики на сферических образцах, поэтому для изучения диэлектрических свойств и проводимости был исследован комплексный импеданс [8] пленок пентаоксида ниобия Nb_2O_5 , полученных на подложках в виде пластин ниобия (НБ1) прямоугольной формы с геометрическими размерами $2,0 \times 0,8$ см. Для этого на образцы с полученной оксидной пленкой наносился графит. Измерения выполнялись на приборе Solartron 1260 в диапазоне частот 100 Гц — 10 МГц.

На рисунке 5 представлены диаграммы годографа Найквиста пленки Nb_2O_5 , полученной методом анодирования в растворе H_3PO_4 (0,15 М), время оксидирования — 15 мин при потенциалах $E = 30$ и 90 В.

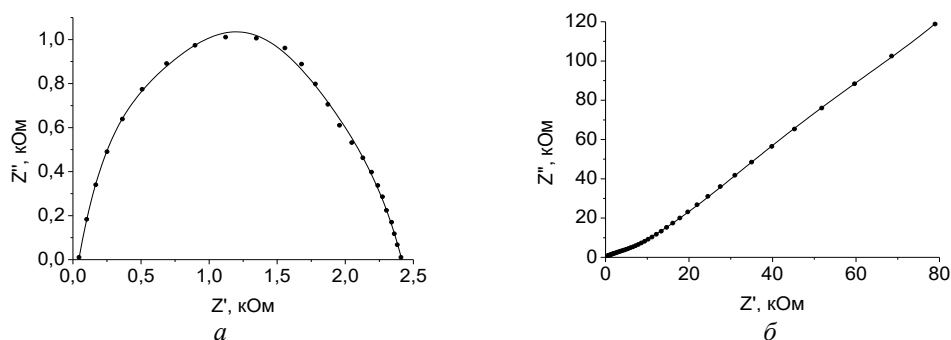


Рис. 5. Диаграммы комплексного импеданса пленок Nb_2O_5 , полученных в растворе H_3PO_4 (0,15 М), время оксидирования 15 мин, потенциал E , В:
 a — 30; b — 90

Было установлено, что пленка пентаоксида ниобия, полученная при напряжении оксидирования 90 В, обладает более выраженными диэлектрическими свойствами, чем пленка, полученная при напряжении 30 В.

Закключение

Таким образом, были рассмотрены следующие технологические операции, необходимые для создания ротора криогироскопа: электроосаждение ниобия на сферу из углесталла из солевого расплава; электрохимическое полирование покрытия для получения поверхности 12-го класса чистоты; создание защитного электроизоляционного слоя пентаоксида ниобия на роторе с покрытием ниобия методом анодного оксидирования.

Рассмотрена аппаратура, необходимая для осуществления этих процессов.

Представлены результаты импеданс-спектроскопии пленок пентаоксида ниобия, формованных в растворе фосфорной кислоты. Установлено, что пленка пентаоксида ниобия, полученная при более высоком напряжении 90 В, проявляет более выраженные электроизоляционные свойства.

Список источников

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. P. 213.
2. Дубровский А. Р., Окунев М. А., Макарова О. В., Махаев Е. А., Кузнецов С. А. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия // *ЖПХ*. 2016. Т. 89, № 5. С. 612–618.
3. Кузнецов С. А., Гриневиц 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. Eozenou F., Aspart A., Antoine C., Malki B. Electropolishing of niobium: best EP parameters // in *Care-Report-06-010-SRF*. 2006.

6. Мигай Л. Л., Аронс В. И. Электролитическое полирование ниобия // Научные труды Гиредмета. 1974. № 57. С. 62–69.
7. Young L. *Anodic Oxide Films*. London, New York: Academic Press, 1961. 377 с.
8. Macdonald D. D., Mc Kubre C. H. Impedance Measurements in Electrochemical Systems // *Modern Aspects of Electrochemistry*. 1982. Vol. 14. P. 61–150.

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, p. 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 a Substrate Material for Superconducting Coating]. *Zhurnal prikladnoj khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2016, vol. 89, no 5, pp. 612–618.
3. Kuznetsov S. A., Grinevich V. V. Vzaimodejstvie niobiya so svoimi chloridnymi, fluoridnymi i oksofluoridnymi kompleksami v rasplavah chloridov shchelochnyh metallov [Interaction of niobium with its chloride, fluoride, and oxofluoride complexes in alkali metal chloride melts]. *Zhurnal prikladnoj khimii* [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. *in Care-Report-06-010-SRF*, 2006.
6. Migaj L. L., Arons V. I. Elektroliticheskoe polirovanie niobiya [Electrolytic polishing of niobium Scientific]. *Nauchnye Trudy Giredmeta* [Proceedings of Giredmet], 1974, no. 57, pp. 62–69.
7. Young L. *Anodic Oxide Films*. London, New York, Academic Press, 1961, 377 p.
8. Macdonald D. D., Mc Kubre C. H. Impedance Measurements in Electrochemical Systems. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1982, vol. 14, pp. 61–150.

Информация об авторах

М. А. Окунев — инженер-исследователь;
А. Р. Дубровский — кандидат технических наук;
В. В. Ефремов — кандидат технических наук;
С. А. Кузнецов — доктор химических наук.

Information about the authors

M. A. Okunev — Research Engineer;
A. R. Dubrovskiy — PhD (Engineering);
V. V. Efremov — PhD (Engineering);
S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 543.41
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.033

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ПОЛИФЕНОЛОВ И ФЛАВОНОИДОВ, ОБЩЕЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ) В ПРИСУТСТВИИ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Елена Юрьевна Пасичник¹, Никита Сергеевич Цветов²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, wlondr@yandex.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, n.tsvetov@ksc.ru

Аннотация

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) — это биологически безопасные растворители, содержащие доноры и акцепторы водородных связей. Они считаются перспективными альтернативными растворителями, применяемыми в экстракции биологически активных веществ из растений. Для характеристики экстрактов используются спектрофотометрические методы, основанные на различных реакциях комплексообразования, такие как количественное определение общего содержания флавоноидов, полифенолов, определение общей антиоксидантной активности. Однако в статьях указываются градуировочные характеристики по водным либо этанольным растворам стандартных веществ, а в среде DES градуировочных зависимостей найдено не было. Остается открытым вопрос о справедливости применения градуировочных характеристик с использованием этанольных растворов для DES. Поэтому целью работы являлась оценка влияния присутствия глубоких эвтектических растворителей на применимость методов определения полифенолов, флавоноидов и общей антиоксидантной активности. Получены градуировочные зависимости в среде глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина и малоновой, яблочной, лимонной и винной кислот. Установлено, что природа растворителя сильно влияет на градуировочные коэффициенты, что говорит о необходимости использования отдельных градуировок для каждого типа растворителя.

Ключевые слова:

глубокие эвтектические растворители, полифенолы, флавоноиды, антиоксидантная активность

Благодарности:

работа выполнена в рамках темы научно-исследовательской работы FMEZ–2022–0018 при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП–1326.2022.4 и гранта «УМНИК» (договор 16176ГУ / 2020 от 24 декабря 2020 года).

Original article

FEATURES OF THE APPLICATION OF METHODS FOR DETERMINING THE TOTAL CONTENT OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES (POLYPHENOLS AND FLAVONOIDS, TOTAL ANTIOXIDANT AND ANTIRADICAL ACTIVITIES) IN THE PRESENCE OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Elena Yu. Pasichnik¹, Nikita S. Tsvetov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, wlondr@yandex.ru

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, n.tsvetov@ksc.ru

Abstract

Deep eutectic solvents (DES) are biologically safe solvents containing donors and acceptors of hydrogen bonds. They are considered promising alternative solvents used in the extraction of biologically active substances from plants. To characterize extracts, spectrophotometric methods based on various complexation reactions are used, such as quantitative determination of the total content of flavonoids, polyphenols, determination of the total antioxidant activity. However, the articles indicate calibration characteristics for aqueous or ethanol solutions of standard substances, and no calibration dependencies were found in the DES medium. The question of the validity of the application of calibration characteristics using ethanol solutions for DES remains open. Therefore, the aim of our work was to assess the effect of the presence of deep eutectic solvents on the applicability of methods for determining polyphenols, flavonoids and total antioxidant activity. In the course of the work, calibration dependences were obtained in the medium of deep eutectic solvents based on choline chloride and malonic, malic, citric and tartaric acids. It has been established that the nature of the solvent strongly influences the calibration coefficients, which indicates the need to use separate graduations for each type of solvent.

Keywords:

deep eutectic solvents, polyphenols, flavonoids, antioxidant activity

Acknowledgments:

the study was carried as part of research work FMEZ–2022–0018 and supported by President of Russia Scholarship СП–1326.2022.4 as well as by UMNIC grant (2020, December 24 contract 16176ГУ / 2020).

© Пасичник Е. Ю., Цветов Н. С., 2022

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) — это биологически безопасные растворители, содержащие такие компоненты, как, например, глицерин, мочеви́на или яблочная, лимонная, малоновая, винная кислоты и хлорид холина. Их огромный потенциал в качестве альтернативных растворителей получил широкое признание. На данный момент признано, что количество возможных DES может соперничать с количеством ионных жидкостей и органическими растворителями. DES также являются биodeградируемыми, нелетучими, невоспламеняющимися и относительно дешевыми. Кроме того, они имеют широкий спектр применений в различных областях, включая синтез, катализ и химический анализ, а также в экстракции биологически активных веществ из растительных материалов и в аналитической химии [1–4].

Для характеристики экстрактов используются спектрофотометрические методы, основанные на реакциях комплексообразования, такие как количественное определение общего содержания полифенолов (total phenolic content, TPC), флавоноидов (total flavonoid content, TFC) и общей антиоксидантной активности (total antioxidant activity, TAC). В основе количественного определения полифенолов лежит реакция образования вольфраммолибденовой сини, механизм которой до конца не установлен, с помощью реагента Фолина — Чокальтеу, в состав которого входит смесь разнолигандных молибдовольфрамных гетерополикомплексов структуры Доусона $\text{Na}_6\text{P}_2\text{Mo}_n\text{W}_{18-n}\text{O}_{62}$ ($n = 4-5$), градуировочная зависимость строится на основе раствора галловой кислоты [5, 6]. С помощью комплексообразования с раствором хлорида алюминия и градуировочной зависимости, построенной на основе раствора рутина, можно определить количество флавоноидов, содержащиеся в экстракте [7]. Антиоксидантную активность можно оценить с помощью фосфомолибдатного метода, в основе которого лежит реакция перехода молибдена (VI) в молибден (V) с образованием окрашенного комплекса, градуировочная зависимость строится по реакции реакционного раствора с раствором аскорбиновой кислоты [8, 9].

Зачастую в статьях указываются градуировочные характеристики по водным либо этанольным растворам в стандартных веществах, а в среде DES градуировочных зависимостей найдено не было. Поэтому целью нашей работы являлась оценка влияния присутствия DES на применимость методов определения полифенолов, флавоноидов и общей антиоксидантной активности.

Реагенты и оборудование

Хлорид холина (99 %, Xi'an Tian Guangyuan Biotech Co., Ltd), малоновая, яблочная, щавелевая, лимонная, винная кислоты (все кислоты ЧДА, «Вектон»), алюминий хлористый 6-водный (99 % ИПМ, «Вектон»), фенол Фолина — Чокальтеу (соотв. ИМП, «Вектон»), карбонат натрия (ХЧ, «Вектон»), свободный радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH) (99 %, Sigma–Aldrich), молибдат аммония (ХЧ, «Вектон»), аскорбиновая кислота (> 99,7 %, HUGESTONE, China), галловая кислота (98 % Sigma–Aldrich), рутин (≥ 94 %, Sigma–Aldrich), этанол медицинский (95 %, ООО «Росбио»), деионизованная вода Millipore quality.

Ультразвуковая ванна («Вилитек VBS–3–DP»), сушильный шкаф, дозатор лабораторный 100–1000 мкл (Join Lab, Китай), хроматографический шприц объемом 50 мкл, фотометр КФК–3–01 («ЗОМЗ», Россия), кювета на 5,170 мм.

Методы

К навеске хлорида холина, выступающего в качестве акцептора водородных связей, добавляли навеску донора водородных связей, а именно малоновой (MA), яблочной (Mal), лимонной (CA), винной (Tar) кислот в молярном соотношении 1 : 1 (2 : 1 для винной кислоты). Смеси выдерживали при 60–70 °С до образования гомогенной жидкости (DES). В качестве экстрагентов часто используется смесь DES с водой в соотношении 7 : 3 по массе, а при определении параметров экстрактов их разбавляют в 100 раз [10]. Поэтому для построения градуировочных зависимостей в качестве растворителя DES разбавляли водой в 100 раз.

Градуировочная зависимость для количественного определения TPC строилась с помощью серии стандартных растворов галловой кислоты. К навеске галловой кислоты 2 мг добавляли 4 мл растворителя, получая раствор с концентрацией 500 мкг / мл. Далее, последовательными разбавлениями готовили серию

стандартных растворов 12,5–500 мкг / мл. К 1 мл 0,2 М раствора Фолина — Чокальтеу добавляли 0,2 мл градуировочного раствора. Затем приливали 0,8 мл 5 %-го раствора карбоната натрия и оставляли в темноте на 1 ч при комнатной температуре. С помощью фотоколориметра КФК–3–01 («ЗОМЗ», Россия) при длине волны 765 нм измеряли оптическую плотность.

Для построения градуировочной зависимости определения ТФС использовался раствор рутина. Навеску галловой кислоты 2 мг растворили в 4 мл растворителя, полученный раствор имел концентрацию 500 мкг / мл. С помощью последовательных разбавлений приготовили серию стандартных растворов в концентрационном диапазоне 12,5–500 мкг / мл. К 1 мл 2 %-го раствора хлорида алюминия в 95 %-м этаноле добавляли 1 мл стандартного раствора рутина. Через час оптическую плотность снимали при длине волны 420 нм.

Определение ТАС экстрактов на основе DES требует использования модифицированной методики [11], которая в самом простом случае сводится к уменьшению объема аликвоты экстракта, приливаемого к реакционному раствору. Поскольку при определении ТАС не требуется разбавления экстракта [9], навеску аскорбиновой кислоты растворяли в смеси DES + вода 7 : 3 по массе. К 2 мл реакционного раствора (4 мМ молибдата аммония, 28 мМ дигидрофосфата калия, 0,6 М серной кислоты) с помощью хроматографического шприца добавляли по 5 мкл градуировочных растворов аскорбиновой кислоты концентраций 1–20 мг / мл. Полученные растворы выдерживали 90 мин при температуре 95 °С. Оптическая плотность измерялась при длине волны 805 нм.

Во всех экспериментах проводилось три параллельных измерения.

Обсуждение результатов

Параметры линейной аппроксимации градуировочных зависимостей a и b (наклон и сдвиг соответственно), стандартные ошибки их определения (SE) и коэффициент детерминации (R^2) для всех экстрагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры линейной аппроксимации градуировочных зависимостей a и b (наклон и сдвиг соответственно), стандартные ошибки их определения (SE) и коэффициент детерминации (R^2) для всех экстрагентов

| Экстрагент | a | b | $SE a$ | $SE b$ | R^2 |
|-------------|-------|---------|--------|--------|-------|
| <i>TAC</i> | | | | | |
| EtOH | 0,150 | -0,086 | 0,002 | 0,030 | 0,996 |
| MA | 0,147 | -0,138 | 0,004 | 0,039 | 0,994 |
| Mal | 0,120 | -0,085 | 0,004 | 0,044 | 0,988 |
| CA | 0,110 | -0,117 | 0,002 | 0,030 | 0,994 |
| Tar | 0,125 | -0,049 | 0,002 | 0,026 | 0,996 |
| <i>TPC*</i> | | | | | |
| EtOH | 4,630 | 45,505 | 0,053 | 12,361 | 0,998 |
| MA | 4,643 | 172,106 | 0,084 | 19,590 | 0,995 |
| Mal | 4,730 | 17,947 | 0,078 | 18,256 | 0,996 |
| CA | 3,919 | 49,077 | 0,047 | 11,037 | 0,998 |
| Tar | 4,315 | 26,221 | 0,034 | 7,927 | 0,999 |
| <i>TFC*</i> | | | | | |
| EtOH | 4,363 | 0,476 | 0,093 | 26,229 | 0,991 |
| MA | 2,589 | -43,296 | 0,043 | 11,972 | 0,995 |
| Mal | 3,581 | -17,732 | 0,054 | 15,270 | 0,996 |
| CA | 3,884 | -53,493 | 0,059 | 16,700 | 0,996 |
| Tar | 3,820 | -20,291 | 0,052 | 14,634 | 0,996 |

* Для градуировочных зависимостей TPC и TFC приведены значения параметров, умноженных на 1000.

Для оценки влияния природы растворителя на результаты определения ключевых параметров экстрактов был проведен однофакторный дисперсионный анализ в программе MS Excel 2010, который позволял учесть и при необходимости исключить случайные факторы. Дисперсионный анализ коэффициентов линейного уравнения a и b (наклон и сдвиг соответственно) приведен в табл. 2. Если F -распределение Фишера — Снедекора менее табличного (F -критическое, равное 3,478 для всех методов), то это означает, что влияния природы растворителя на получаемые коэффициенты нет.

Таблица 2

Значение F -распределения для коэффициентов линейных уравнений a и b градуировочных зависимостей в методах определения ТАС, ТРС, ТФС

| Анализ | $F(a)$ | | $F(b)$ | |
|--------|----------|---------------|----------|---------------|
| | Значение | Интерпретация | Значение | Интерпретация |
| ТАС | 18,1 | Значимо | 1,9 | Не значимо |
| ТРС | 6,8 | То же | 57,1 | Значимо |
| ТФС | 54,3 | » | 4,5 | То же |

Получено, что для всех параметров аппроксимаций $F > F$ -критического. Только на параметр b для определения ТАС не было обнаружено влияния природы растворителя ($F = 1,9$). Наибольшее влияние природы растворителя на параметр b заметно в случае определения ТРС, что говорит о значительном матричном эффекте. Из этого можно заключить, что при использовании в качестве экстрагентов DES и определении ключевых параметров экстрактов на их основе необходимо проводить градуировку с использованием каждого конкретного растворителя.

Выводы

В работе были найдены коэффициенты градуировочных зависимостей для методов определения общего содержания полифенолов по методу Фолина — Чокальтеу, флавоноидов с использованием реакции комплексообразования с хлоридом алюминия и общей антиоксидантной активности по фосфомолибдатному методу для случаев использования этилового спирта в сравнении с глубокими эвтектическими смесями хлорида холина с малоновой, яблочной, винной и лимонной кислотами в качестве растворителя. Проведен дисперсионный анализ полученных данных для определения влияния природы растворителя на параметры линейных зависимостей. Было установлено, что природа растворителя сильно влияет на градуировочные коэффициенты, что говорит о необходимости использования отдельных градуировок для каждого типа растворителя.

Полученные данные служат расширением и углублением методологической базы фотометрического определения указанных параметров в растительных экстрактах, в особенности приготовленных с использованием DES.

Список источников

1. Tang B., Row K. H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences // Monatshefte für Chemie. 2013. Vol. 144, № 10. P. 1427–1454.
2. Zainal-Abidin M. H., Hayyan M., Hayyan A., Jayakumar N. S. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review // Anal. Chim. Acta. Elsevier Ltd. 2017. Vol. 979. P. 1–23.
3. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // TrAC — Trends Anal. Chem. Elsevier Ltd. 2020. Vol. 129. P. 115956.
4. Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Trends in Analytical Chemistry Deep eutectic solvents are not only effective extractants // Trends Anal. Chem. Elsevier Ltd. 2020. Vol. 129. P. 115956.
5. Ainsworth E. A., Gillespie K. M. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin — Ciocalteu reagent // Nat. Protoc. 2007. Vol. 2, № 4. P. 875–877.

- Denisenko T. A., Vishnikin A. B., Tsiganok L. P. Spectrophotometric determination of phenolic compounds sum in plants using aluminum chloride, 18-molybdodiphosphate and Folin — Ciocalteu reagents // *Anal. i Kontrol.* 2015. Vol. 19, № 4. P. 373–380.
- Korovkina A., Zhirov V., Tsvetov N., Petrashova D. Herbaceous plants growing in Arctic zones as potential perspective sources of valuable flavonoids // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2020. Vol. 613, № 1.
- Korovkina A. V., Tsvetov N. S., Nikolaev V. G. Flavonoid content and antioxidant activity of extracts of *Polygonum Weyrichii* Fr. Schmidt // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2020. Vol. 421, № 5.
- Пасичник Е. Ю., Цветов Н. С. Применение эвтектической смеси хлорид холина + малоновая кислота для экстракции биологически активных соединений из *Chamaenerion Angustifolium* (L.) // Сборник научных трудов IX Международной научной конференции молодых ученых «Современные тенденции развития технологий здоровьесбережения». 2021. С. 283–288.
- Tsvetov N., Sereda L., Korovkina A., Artemkina N., Kozerozhets I., Samarov A. Ultrasound-assisted extraction of phytochemicals from *Empetrum hermafroditum* Hager. using acid-based deep eutectic solvent: kinetics and optimization // *Biomass Convers. Biorefinery.* Springer Berlin Heidelberg, 2022. № 12.
- Паукшта О. И., Цветов Н. С., Петрова В. И. Разработка метода определения антиоксидантной активности экстрактов на основе глубоких эвтектических растворителей // Труды Кольского Научного центра РАН. 2020. Т. 3, № 4. С. 142–145.

References

- Tang B., Row K. H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences. *Monatshefte für Chemie*, 2013, vol. 144, no 10, pp. 1427–1454.
- Zainal-Abidin M. H., Hayyan M., Hayyan A., Jayakumar N.S. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2017, vol. 979, pp. 1–23.
- Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Deep eutectic solvents are not only effective extractants. *TrAC — Trends Anal. Chem.*, 2020, vol. 129, p. 115956.
- Shishov A., Pochivalov A., Nugbienyo L., Andruch V., Bulatov A. Trends in Analytical Chemistry Deep eutectic solvents are not only effective extractants. *Trends Anal. Chem.*, 2020, vol. 129, p. 115956.
- Ainsworth E. A., Gillespie K. M. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-Ciocalteu reagent. *Nat. Protoc.*, 2007, vol. 2, no 4, pp. 875–877.
- Denisenko T. A., Vishnikin A. B., Tsiganok L. P. Spectrophotometric determination of phenolic compounds sum in plants using aluminum chloride, 18-molybdodiphosphate and Folin — Ciocalteu reagents. *Anal. i Kontrol*, 2015, vol. 19, no. 4, pp. 373–380.
- Korovkina A., Zhirov V., Tsvetov N., Petrashova D. Herbaceous plants growing in Arctic zones as potential perspective sources of valuable flavonoids. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 2020, vol. 613, no. 1.
- Korovkina A. V., Tsvetov N. S., Nikolaev V. G. Flavonoid content and antioxidant activity of extracts of *Polygonum Weyrichii* Fr. Schmidt. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 2020, vol. 421, no. 5.
- Pasichnik E. Yu., Tsvetov N. S. Primenenie evtekticheskoy smesi hlorid holina + malonovaya kislota dlya ekstrakcii biologicheskii aktivnykh soedinenij iz *Chamaenerion Angustifolium* (L.) [Application of eutectic mixture of choline chloride + malonic acid to extract biologically active compounds from *Chamaenerion angustifolium* (L.)]. *Sbornik nauchnyh trudov IX Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii molodyh uchenykh "Sovremennye tendencii razvitiya tekhnologij zdorov'esberezheniya"* [Proceedings of the IX International Scientific Conference of Young Scientists "Modern trends in health saving technologies"], 2021, pp. 283–288.
- Tsvetov N., Sereda L., Korovkina A., Artemkina N., Kozerozhets I., Samarov A. Ultrasound-assisted extraction of phytochemicals from *Empetrum hermafroditum* Hager. using acid-based deep eutectic solvent: kinetics and optimization. *Biomass Convers. Biorefinery.* Springer Berlin Heidelberg, 2022, no. 0123456789.
- Paukshta O. I., Cvetov N. S., Petrova V. I. Razrabotka metoda opredeleniya antioksidantnoj aktivnosti ekstraktov na osnove glubokih evtekticheskikh rastvoritelej [Development of a method for determining the antioxidant activity of extracts based on deep eutectic solvents]. *Trudy Kol'skogo Nauchnogo Centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center RAS], 2020, vol. 3, no. 4, pp. 142–145.

Информация об авторах

Е. Ю. Пасичник — студентка;

Н. С. Цветов — кандидат химических наук.

Information about the authors

E. Yu. Pasichnik — Student;

N. S. Tsvetov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 548.736.442, 620.179.152.1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.034

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ

**Софья Владимировна Петрова¹, Ольга Владимировна Сидорова²,
Михаил Николаевич Палатников³, Александра Владимировна Кадетова⁴**

^{1, 2}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

^{3, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*sonjapetrova61@gmail.com*

²*solvak@yandex.ru*

³*palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

Аннотация

Исследовались структурные характеристики образцов $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$ (0,13—2,15 мол. %). Рассмотрены концентрационные зависимости периодов элементарной ячейки кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$. Установлены механизм вхождения примеси и расположение собственных дефектов в кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$ (0,43 мол. %). Церий занимает вакантную позицию лития в решётке ниобата лития.

Ключевые слова:

ниобат лития, рентгеноструктурный анализ, дефекты, структурные характеристики, легирование

Original article

STRUCTURAL STUDIES OF LITHIUM NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH CERIUM

Sofya V. Petrova¹, Olga V. Sidorova², Mikhail N. Palatnikov³, Alexandra V. Kadetova⁴

^{1, 2}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

^{3, 4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*sonjapetrova61@gmail.com*

²*solvak@yandex.ru*

³*palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

⁴*ttyc9@mail.ru*

Abstract

In this research the structural characteristics of $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$ (0.13–2.15 mol. %) samples were studied. The concentration dependences of the unit cell parameters of $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$ crystals were considered. The mechanism of impurity incorporation and the location of intrinsic defects in a $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce}$ crystal (0.43 mol. %) were established. Cerium occupied the vacant lithium position in the lithium niobate lattice.

Keywords:

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

Кристалл LiNbO_3 — многофункциональный материал, обладающий уникальными свойствами (сегнетоэлектрическими, пьезоэлектрическими, нелинейно-оптическими и др.), находит применение в различных областях оптики. Кристаллы ниобата лития обладают фоторефрактивным эффектом — локальным изменением показателя преломления в освещенной области кристалла. Наличие эффекта фоторефракции в кристаллах ниобата лития обуславливает необходимость решения двух задач: 1) поиск путей его подавления; 2) оптимизация фоторефрактивных свойств.

Фоторефрактивные кристаллы LiNbO_3 активно используются в нелинейной оптике в качестве среды для записи оптических фазовых голограмм для эффективного ввода / вывода света из многомодового волокна в одномодовое, фильтрации сигналов на основе голографических решеток, создания объемных голографических запоминающих устройств и т. д. [1, 2]. Фоторефрактивными свойствами можно управлять, для подавления данного эффекта кристалл легируют нефоторефрактивными примесями Zn, Mg, Er, Tb [3, 4], а для оптимизации фоторефрактивных свойств в кристаллы добавляют примеси Fe, Ce, Mn [5].

Хранение объёмных фазовых голограмм в данных кристаллах зависит от наличия локализованных центров, захватывающих электроны. В основном для оптимизации фоторефрактивных свойств используется легирование ниобата лития железом, так как многие исследования показали, что данный элемент наиболее

эффективный, однако для достижения стойкости хранения информации разрабатываются новые методы легирования, например, двойное легирование Fe и Ce [6], Pr и Ce [7]. Атомы церия также являются эффективным ловушечным центром захвата электрона [5]. В работе [5] было показано, что кристаллы с двойным легированием атомами Ce и Mn обладают высоким фотохромным эффектом и перспективны для двуцентровой схемы записи голограммы.

В данной работе были выполнены структурные исследования кристаллов, легированных церием, концентрации легирующих примесей приведены в табл. 1. Кристаллы конгруэнтного ниобата лития, легированные церием, были получены методом «прямого легирования» и предоставлены Лабораторией материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Таблица 1

Концентрации примеси (Ce) исследуемых конгруэнтных кристаллов ниобата лития

| № образца | Концентрация Ce в кристалле, мас. % | Концентрация Ce в кристалле, мол. % |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,12 | 0,13 |
| 2 | 0,40 | 0,43 |
| 3 | 0,88 | 0,95 |
| 4 | 1,5 | 1,62 |
| 5 | 2,0 | 2,15 |

Рентгенограммы исследуемых образцов были получены на рентгеновском дифрактометре «ДРОН–6» в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Регистрация интенсивности проводилась в диапазоне углов от 10 до 145 градусов. Для проведения расчетов с помощью метода полнопрофильного анализа были сняты области брэгговских отражений с шагом 0,02 градуса и области фона с шагом 0,2 градуса.

На начальном этапе рентгеноструктурного анализа выполнялось FPD-разложение (разложение рентгенограммы на сумму интегральных интенсивностей) методом Паули, использование которого позволяет уточнить профильные параметры рентгенограммы. В них, в первую очередь, входят периоды и углы элементарной ячейки и величины Z (сдвиг нуля счетчика), D (смещение образца с оси гониометра), T (сдвиг, обусловленный прохождением рентгеновских лучей в глубь образца), так как все они в совокупности определяют сдвиг рассчитанной рентгенограммы относительно экспериментальной. Кроме того, к профильным параметрам относятся параметры полинома фона и параметры профильной функции. Достоверность результатов, полученных в процессе FPD-разложения, оценивается по общепринятым факторам недостоверности (R -факторы). FPD-разложение проводилось в программе MR1A [8].

Графический результат FPD-разложения для всех исследуемых в данной работе образцов приведён на рис. 1. Разностная кривая показывает степень несовпадения теоретической рентгенограммы к экспериментальной.

Рентгенограммы исследуемых образцов соответствуют рентгенограмме ниобата лития с пространственной группой симметрии $R3c$. При разных концентрациях церия на рентгенограммах наблюдается перераспределение интенсивности, что может быть обусловлено текстурой или изменением координат атомов в решётке.

В таблице 2 представлены результаты уточнения параметров элементарной ячейки (a и c) исследуемых образцов, а также указаны факторы недостоверности.

Таблица 2

Результаты уточнения параметров элементарной ячейки исследуемых образцов и факторы недостоверности

| № образца | Концентрация, мол. % | a , \AA | c , \AA | R -факторы ($R_p / R_b / R_w / R_e$), % |
|-----------|----------------------|--------------------|--------------------|---|
| 1 | 0,13 | 5,15088 | 13,85751 | 4,85 / 5,85 / 7,06 / 4,45 |
| 2 | 0,43 | 5,15758 | 13,85460 | 5,62 / 6,78 / 7,12 / 3,96 |
| 3 | 0,95 | 5,14897 | 13,83299 | 4,18 / 5,08 / 6,15 / 3,94 |
| 4 | 1,62 | 5,14846 | 13,83508 | 4,74 / 5,61 / 7,08 / 4,21 |
| 5 | 2,15 | 5,15515 | 13,84826 | 4,35 / 5,32 / 5,85 / 3,96 |

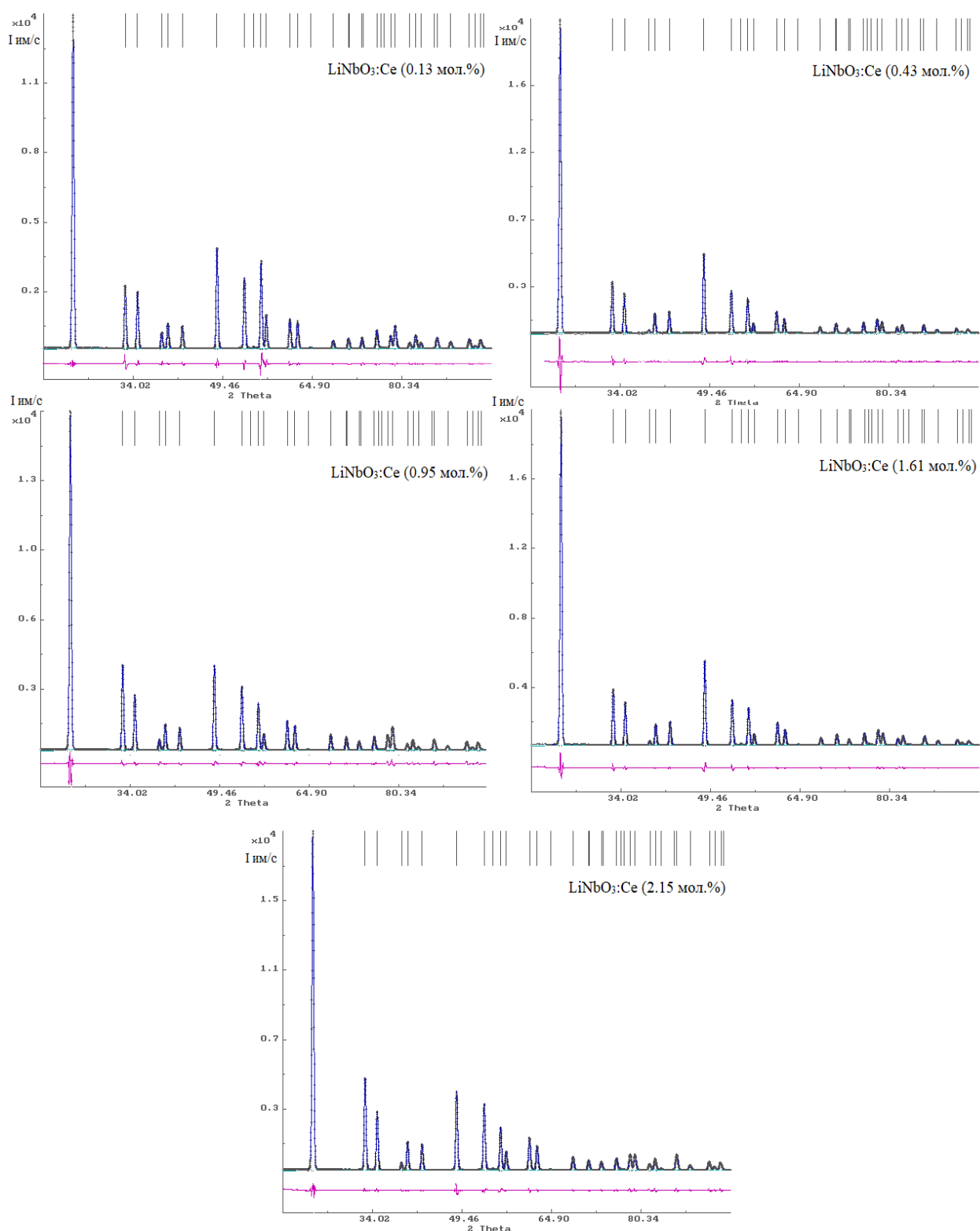


Рис. 1. Графический результат FPD-разложения для образцов $\text{LiNbO}_3:\text{Ce}$:

— экспериментальная кривая; — рассчитанная кривая; — разностная кривая

Наиболее близкие значения периодов a к соответствующим значениям в стехиометрическом кристалле ($a = 5,1428 \text{ \AA}$, $c = 13,8443 \text{ \AA}$) наблюдаются у образцов 3 и 4, а периода c — у образца с максимальной концентрацией церия (образец 5).

На рисунках 2, 3 приведены зависимости уточненных значений периодов a и c элементарной ячейки исследуемых образцов от концентрации церия.

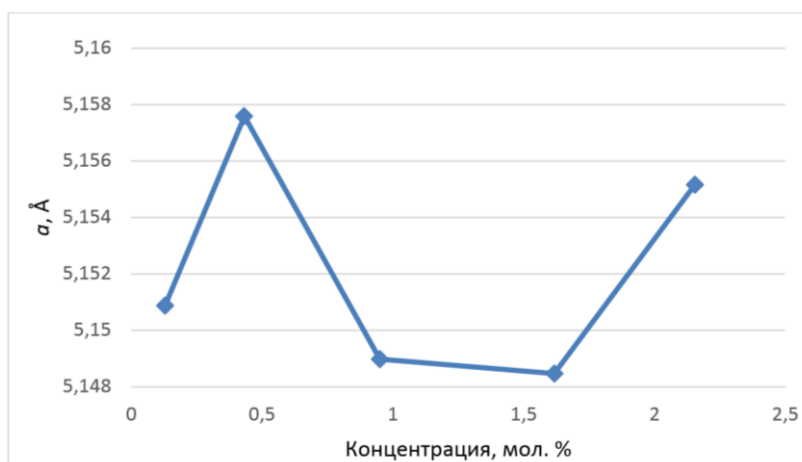


Рис. 2. Концентрационная зависимость периода a элементарной ячейки от концентрации Ce в кристалле LiNbO_3



Рис. 3. Концентрационная зависимость периода c элементарной ячейки от концентрации Ce в кристалле LiNbO_3

При малых концентрациях легирующей примеси порядка 0,13 мол. % (образец 1) величина периода a составила 5,15088 Å. У образца 2 с концентрацией 0,43 мол. % наблюдается максимальная величина периода a (5,15758 Å). При высоких концентрациях церия (образцы 3–5, 0,95–2,15 мол. % Ce) сначала наблюдается резкое уменьшение, а затем увеличение данного периода. При наименьшей концентрации легирующей примеси достигается наибольшее значение периода c (13,85751 Å), затем с увеличением концентрации значения периода уменьшаются (образцы 2, 3), а при высоких концентрациях снова наблюдается его увеличение (образцы 5, 6).

Вторым этапом нашей работы было уточнение структурных параметров и определение дефектной структуры исследуемых образцов методом Ритвельда в программе MR1A [8]. На данном этапе уточнялись структурные параметры кристалла: координаты атомов в элементарной ячейке (x/a , y/b , z/c), тепловые параметры (B_{ij}) и заселенность атомных позиций (G).

Следует отметить, что при уточнении структурных параметров дополнительно к профильным параметрам рентгенограммы, уточненным на этапе FPD-разложения, учитывались характеристики текстуры, то есть преимущественной ориентации кристаллитов в порошке. При уточнении были рассмотрены три основные модели расположения Се в решётке ниобате лития: Се располагается в позиции Li; Се располагается в пустом октаэдре; Nb и Се занимают вакантные позиции Li.

В таблице 3 приведены результаты уточнения трех моделей расположения собственных и примесных дефектов для кристалла с концентрацией церия, равной 0,4 % (образец 2).

Таблица 3

Уточнённые модели расположения собственных и примесных дефектов для кристалла, легированного церием (0,43 мол. %)

| | <i>G</i> | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | | <i>G</i> | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> |
|---|----------|------------|------------|------------|--|----------|------------|------------|------------|
| Модель 1: $(Li_{1-x}Ce_x)NbO_3$ $R_p = 10,06 \%$, $R_{wp} = 14,57 \%$; $a = 5,1576 \text{ \AA}$, $c = 13,8548 \text{ \AA}$ | | | | | Модель 2: $(Li_{1-x-y}Ce_xNb_y)NbO_3$ $R_p = 9,78 \%$, $R_{wp} = 14,43 \%$; $a = 5,1566 \text{ \AA}$, $c = 13,8523 \text{ \AA}$ | | | | |
| Nb | 0,98 | 0 | 0 | 0 | Nb | 0,98 | 0 | 0 | 0 |
| O | 1 | 0,0744 | 0,3232 | 0,0681 | O | 1 | 0,0734 | 0,3223 | 0,0682 |
| Li | 0,99 | 0 | 0 | 0,2617 | Li | 0,98 | 0 | 0 | 0,265 |
| Ce _{Li} | -0,003 | 0 | 0 | 0,2909 | Ce _{Li} | 0,003 | 0 | 0 | 0,2725 |
| | | | | | Nb _{Li} | 0,002 | 0 | 0 | 0,2777 |
| Модель 3: $Li(Ce_{окт})Nb_{1-x}O_3$ $R_p = 13,41 \%$, $R_{wp} = 16,84 \%$; $a = 5,1564 \text{ \AA}$, $c = 13,8535 \text{ \AA}$ | | | | | | | | | |
| Nb | 0,99 | 0 | 0 | 0 | | | | | |
| O | 1 | 0,093 | 0,3013 | 0,0596 | | | | | |
| Li | 0,99 | 0 | 0 | 0,2873 | | | | | |
| Ce _{окт} | 0,02 | 0 | 0 | 0,131 | | | | | |

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы: 1) первая дефектная модель не подходит для описания структуры исследуемого кристалла ввиду отрицательного значения уточненного коэффициента заселённости атомов церия в позиции лития; 2) вторая модель оказалась наиболее устойчивой в процессе уточнения, для нее характерны наименьшие значения факторов недоверности, отклонения значений структурных характеристик данного образца от таковых для конгруэнтного кристалла лежат в пределах допустимых значений; проверка на электронейтральность показала, что количество катионов близко к теоретическому значению ($A + B + C = 6$, где *A*, *B*, *C* — полное число катионов лития, ниобия и церия в химической формуле): $0,95 + 5 \cdot (0,98 + 0,02) + 3 \cdot 0,004 = 5,87$; 3) в третьей модели наблюдается сильное отклонение координаты (*x/a*) атомов кислорода от стартового значения, соответствующего таковому в кристалле конгруэнтного состава (0,054), факторы недоверности принимают более высокие значения по сравнению с *R*-факторами, рассчитанными для первых двух моделей, в связи с этим данная модель не описывает реальную структуру данного образца.

Таким образом, при легировании ниобата лития церием с концентрацией 0,43 мол. % атомы церия располагаются в вакантных позициях лития и наблюдается антиструктурный дефект Nb_{Li}. Концентрационные зависимости периодов для кристаллов LiNbO₃ : Се (0,13–2,15 мол. %) носят немонотонный характер, на кривых наблюдаются минимумы и максимумы значений периодов *a* и *c*.

Список источников

1. Брыксин В. В., Петров М. П. Теория фоторефрактивного резонанса // Физика твердого тела. 1998. Т. 8, № 8. С. 1450–1459.
2. Сюй А. В., Строганов В. И., Лихтин В. В. Запись изображения в легированных кристаллах ниобата лития // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 7. С. 1382–1384.

3. Growth and properties of Pr^{3+} doped LiNbO_3 crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification / Chenglin Yang, Xiaoniu Tu, Sheng Wang, Kainan Xiong, Yunlin Chen, Yanqing Zheng, Erwei Shi // *Optical Materials*. 2020. V. 105. P. 109893. doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109893
4. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 <\text{Zn}>$ / М. Н. Палатников, И. В. Бирюкова, О. В. Макарова, В. В. Ефремов, О. Э. Кравченко, В. И. Скиба, Н. В. Сидоров, И. Н. Ефремов // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 4. С. 428432.
5. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording / Yue Xuefeng, A. Adibi, T. Hudson, K. Buse, and D. Psaltis // *Journal of Applied Physics*. 2000. V. 87, № 9. doi: 10.1063/1.373043.
6. Effect of UV light on multiplexing holograms in near-stoichiometric $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Fe}$ / Biao Wang, Cheng Xiang Guan, Geng Tao, Teng Dong Dong, Wei Yuan, Ning Sun // *Optics Communications*. 2004. V. 241. P. 293–298
7. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRJA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // *J. Appl. Cryst.* 1992. Vol. 25. P. 447–451.

References

1. Bryksin V. V., Petrov M. P. Teoriya fotorefraktivnogo rezonansa [The theory of photorefractive resonance]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 1998, vol. 8, no. 8, pp. 1450–1459. (In Russ.).
2. Syuj A. V., Stroganov V. I., Lihtin V. V. Zapis' izobrazheniya v legirovannykh kristallakh niobata litiya [Image recording in doped lithium niobate crystals]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 2009, vol. 51, issue 7, pp. 1382–1384. (In Russ.).
3. Chenglin Yang, Xiaoniu Tu, Sheng Wang, Kainan Xiong, Yunlin Chen, Yanqing Zheng, Erwei Shi Growth and properties of Pr^{3+} doped LiNbO_3 crystal with Mg^{2+} incorporation: A potential material for quasi-parametric chirped pulse amplification. *Optical Materials*, 2020, vol. 105, p. 109893.
4. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Vyrashchivanie sil'no legirovannykh kristallov $\text{LiNbO}_3 <\text{Zn}>$ [Cultivation of heavily doped $\text{LiNbO}_3 <\text{Zn}>$ crystals]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2015, vol. 51, no. 4, pp. 428–432. (In Russ.).
5. Xuefeng Yue, Adibi A., Hudson T., Buse K., and Psaltis D. Role of cerium in lithium niobate for holographic recording. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, no. 9, pp. 4051–4055.
6. Biao Wang, Cheng Xiang Guan, Geng Tao, Teng Dong Dong, Wei Yuan, Ning Sun. Effect of UV light on multiplexing holograms in near-stoichiometric $\text{LiNbO}_3 : \text{Ce} : \text{Fe}$. *Optics Communications*, 2004, vol. 241, pp. 293–298.
7. Zlokazov V. B., Chernyshev V. V. MRJA — a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra. *J. Appl. Cryst.* 1992, vol. 25, pp. 447–451.

Информация об авторах

С. В. Петрова — студентка;
О. В. Сидорова — кандидат физико-математических наук;
М. Н. Палатников — доктор технических наук;
А. В. Кадетова — аспирант.

Information about the authors

S. V. Petrova — Student;
O. V. Sidorova — PhD (Physics & Mathematics);
M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering);
A. V. Kadetova — Postgraduate.

Статья поступила в редакцию 26.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 26.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 666.3
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.035

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНОГО ФОСФАТА МАГНИЯ — НАТРИЯ

Илья Иванович Преображенский¹, Валерий Иванович Путляев²

^{1, 2}Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

¹preo.ilya@yandex.ru

²valery.putlayev@gmail.com

Аннотация

Были найдены оптимальные условия синтеза двойного фосфата магния — натрия $MgNaPO_4$, который, согласно литературе, не удавалось получить однофазным. Изучены полиморфные превращения соединения методами термического анализа, что важно при дальнейшем получении керамических материалов из рассматриваемого соединения.

Ключевые слова:

фосфаты магния, твердофазный синтез, биокерамика

Original article

SYNTHESIS AND PHASE TRANSFORMATIONS OF MAGNESIUM — SODIUM DOUBLE PHOSPHATE

Ilya I. Preobrazhenskiy¹, Valery I. Putlyaev²

^{1, 2}Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

¹preo.ilya@yandex.ru

²valery.putlayev@gmail.com

Abstract

In this work we found optimal conditions for magnesium — sodium double phosphate $MgNaPO_4$ synthesis, which according to the literature could not be obtained single-phase. Compounds polymorphic transformations have been studied with thermal analysis methods, which is important for further ceramic materials production from the considering compound.

Keywords:

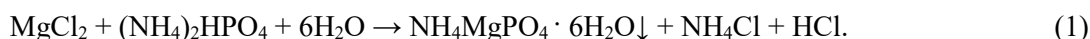
magnesium phosphates, solid-phase synthesis, bioceramics

Из-за роста числа заболеваний, связанных с костной тканью, активно разрабатываются новые биоматериалы [1–3], главным образом на основе фосфатов кальция [4, 5], что обуславливается схожестью с составом натуральной костной ткани, но низкая скорость резорбции кальцийфосфатных материалов делает актуальным поиск фаз, обладающих большей растворимостью. Было показано, что фосфаты магния обладают большей растворимостью [6, 7], что можно связать с большим энтальпийным вкладом в гидратацию катиона. Несмотря на большой интерес для легирования биокерамики на основе фосфатов кальция магнием [8, 9], в литературе по керамике на основе фосфатов магния наблюдается мало работ [10], что делает актуальным изучение и разработку новых биоматериалов на основе фосфатов магния.

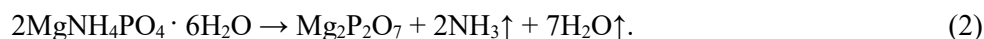
Целью данной работы является определение оптимальных условий синтеза двойного фосфата магния — натрия $MgNaPO_4$, а также исследование его полиморфных превращений.

Экспериментальная часть

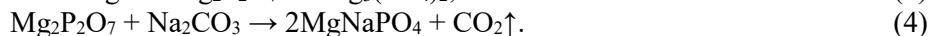
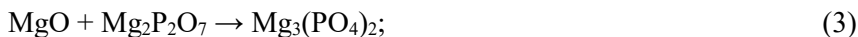
Первой стадией работы было получение пирофосфата магния, для чего изначально готовили струвит (гексагидрат двойного фосфата магния аммония $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) путем осаждения из водных растворов солей по реакции:



Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при 1100 °С в течение 6 ч по реакции:



Получение следующих компонентов осуществляли твердофазным методом согласно реакциям:



Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан, сделанный из стабилизированного диоксида циркония, и проводили гомогенизацию и механическую активацию частиц смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин со скоростью 500 об / мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония с диаметром 1 мм, соотношение материал — шары составляло 1 : 10. В качестве жидкой среды использовали ацетон ((CH₃)₂CO, х. ч.) для увеличения эффективности помола и гомогенизации. Для синтеза ортофосфата магния исходные порошки после сушки подвергали обжигу при температуре 1100 °С в течение 12 ч. Для поиска оптимальных условий синтеза MgNaPO₄ проводили серию обжигов в муфельной печи Nabertherm (Германия) в интервале температур от 700 до 1000 °С с выдержкой 10 ч.

Результаты и обсуждение

Согласно фазовому анализу в результате синтеза раствором методом струвита был получен однофазный образец (рис. 1, а, карта ICDD 15–762). После термообработки струвита при 1100 °С происходит образование фазы пирофосфата магния, которая тоже характеризуется отсутствием примесей (рис. 1, б, карта ICDD 72–19).

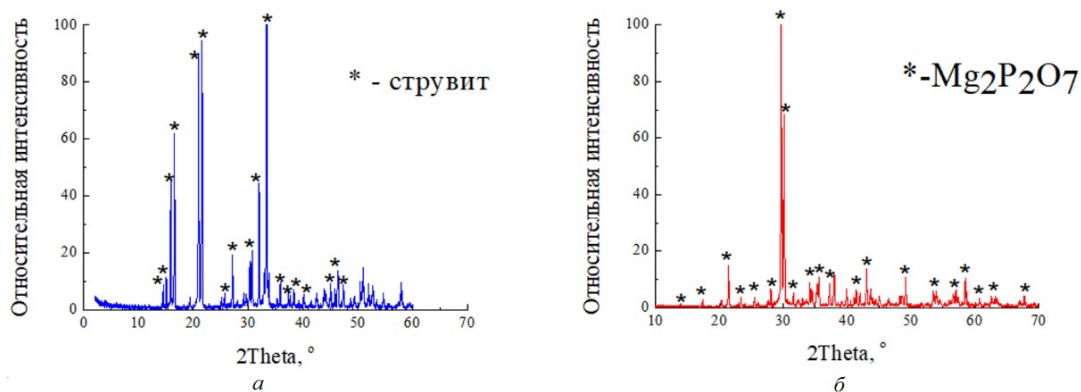


Рис. 1. Дифрактограммы порошков на основе:
а — струвита NH₄MgPO₄ · 6H₂O; б — пирофосфата магния Mg₂P₂O₇

Синтез ортофосфата магния проводили с использованием смеси на основе синтезированных пирофосфата магния и оксида магния (карта ICDD 45–946). При термообработке смеси при 1100 °С в течение 12 ч образуется однофазный образец ортофосфата магния (карта ICDD 35–134).

Поскольку в литературе нет данных о получении однофазного двойного фосфата магния — натрия MgNaPO₄ [11], исследовали различные режимы термообработки в интервале температур от 700 до 1000 °С для поиска оптимальных условий получения данной фазы. Согласно РФА оптимальной температурой обжига является 900 °С с выдержкой в течение 10 ч, при которой основной фазой является MgNaPO₄ (карта ICDD 32–1119). Однако также были отмечены рефлексы, отнесенные к MgNaPO₄, находящемуся в другой полиморфной модификации (карта ICDD 32–1121).

Для предотвращения образования нежелательной примеси, связанной с другой полиморфной модификацией, проводили изучение других режимов обжига при 900 °С с последующим повторным обжигом для закалки нужной полиморфной модификации (рис. 2).

Было показано, что оптимальный режим обжига — при 900 °С с охлаждением печью до 600 °С и выдержкой в течение 10 ч. Наибольшее количество примеси наблюдается при дополнительном обжиге при 700 °С. Полученные данные согласуются с результатами термического анализа, где было выявлено наличие двух фазовых переходов: при 727 и 893 °С. Данные эффекты можно связать с полиморфными переходами исследуемого соединения, которые можно условно обозначить как α и β.

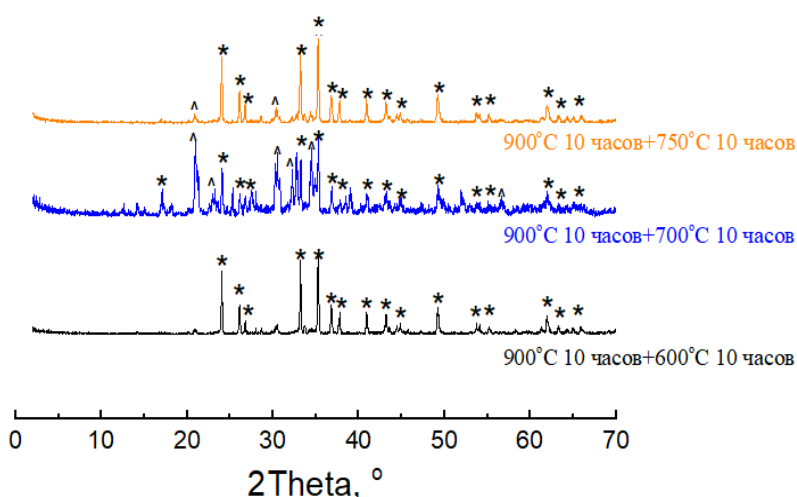


Рис. 2. Дифрактограммы порошков на основе смеси $Mg_2P_2O_7$ и Na_2CO_3 , обожженных при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$, с дополнительным обжигом при различных температурах:

* — пики, отнесенные к $MgNaPO_4$ (карта ICDD 32–1119); ^ — $MgNaPO_4$ (карта ICDD 32–1121)

Выводы

Таким образом, в результате работы удалось снизить количество примеси и найти оптимальный режим термообработки фазы двойного фосфата магния — натрия при $900\text{ }^\circ\text{C}$ с дальнейшим повторным обжигом при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. Вследствие того что рассматриваемое соединение имеет несколько полиморфных превращений, их следует учитывать при дальнейшем получении биокерамических материалов.

Список источников

1. Preobrazhenskiy I. I., Tikhonov A. A., Evdokimov P. V., Shibaev A. V., Putlyaev V. I. DLP printing of hydrogel/calcium phosphate composites for the treatment of bone defects // *Open Ceramics*. 2021. Vol. 6. P. 100115.
2. Gulati K., Abdal-hay A., Ivanovski S. Novel Nano-Engineered Biomaterials for Bone Tissue Engineering // *Nanomaterials*. 2022. V. 12 (3). P. 333.
3. Преображенский И. И., Тихонов А. А., Климашина Е. С., Евдокимов П. В., Путляев В. И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных бруситом и октакальциевым фосфатом // *Известия АН. Серия хим.* 2020. № 8. С. 1601–1603.
4. Фадеева И. В., Фомин А. С., Баринов С. М., Давыдова Г. А., Селезнева И. И., Преображенский И. И., Русаков М. К., Фомина А. А., Волченкова В. А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56, № 7. С. 738–745.
5. Zhang Y., Lin T., Meng H. et al. 3D gel-printed porous magnesium scaffold coated with dibasic calcium phosphate dihydrate for bone repair in vivo // *Journal of Orthopaedic Translation*. 2022. Vol. 33. P. 13–23.
6. Nabyouni M., Brückner T., Zhou H., Gbureck U., Bhaduri S. B. Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications // *Acta biomaterialia*. 2018. Vol. 66. P. 23–43.
7. Tamimi F., Le Nihouannen D., Bassett D. C. et al. Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions // *Acta biomaterialia*. 2011. Vol. 7 (6). P. 2678–2685.
8. Vahabzadeh S., Robertson S., Bose S. Beta-phase stabilization and increased osteogenic differentiation of stem cells by solid-state synthesized magnesium tricalcium phosphate // *Journal of Materials Research*. 2021. Vol. 36 (15). P. 3041–3049.
9. Gu Y., Zhang J., Zhang X., Liang G., Xu T., Niu W. Three-dimensional printed Mg-doped β -TCP bone tissue engineering scaffolds: effects of magnesium ion concentration on osteogenesis and angiogenesis in vitro // *Tissue engineering and regenerative medicine*. 2019. Vol. 16 (4). P. 415–429.

10. Zhang S., Li L., Lv X. Synthesis and characterization of a novel $Mg_3(PO_4)_2$ ceramic with low dielectric constant // *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*. 2017. Vol. 28, № 2. P. 1620–1623.
11. Alkemper J., Fuess H. The crystal structures of $NaMgPO_4$, $Na_2CaMg(PO_4)_2$ and $Na_{18}Ca_{13}Mg_5(PO_4)_{18}$: new examples for glaserite related structures // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystall. Mat.* 1998. Vol. 213, №5. P. 282–287.

References

1. Preobrazhenskiy I. I., Tikhonov A. A., Evdokimov P. V., Shibaev A. V., Putlyaev V. I. DLP printing of hydrogel/calcium phosphate composites for the treatment of bone defects. *Open Ceramics*, 2021, vol. 6, p. 100115.
2. Gulati K., Abdal-hay A., Ivanovski S. Novel Nano-Engineered Biomaterials for Bone Tissue Engineering. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12 (3), p. 333.
3. Preobrazhenskij I. I., Tihonov A. A., Klimashina E. S., Evdokimov P. V., Putlyaev V. I. Nabuhaniye akrilatnyh gidrogelej, napolnennyh brushitom i oktakal'cievym fosfatom [Swelling of acrylate hydrogels filled with bruchite and octacalcium phosphate]. *Izvestiya AN. Seriya khim.* [Proceedings of the Academy of Sciences. Chem.], 2020, no. 8, pp. 1601–1603. (In Russ.).
4. Fadeeva I. V., Fomin A. S., Barinov S. M., Davydova G. A., Selezneva I. I., Preobrazhenskij I. I., Rusakov M. K., Fomina A. A., Volchenkova V. A. Sintez i svoystva marganecsoderzhashchih kal'cijfosfatnyh materialov [Synthesis and properties of manganese-containing calcium phosphate materials]. *Neorgan. materialy* [Inorganic Materials], 2020, vol. 56, no. 7, pp. 738–745. (In Russ.).
5. Zhang Y., Lin T., Meng H., Wang X., Peng H., Liu G., Wei Sh., Lu Q., Wang Yu, Wang A., Xu W., Shao H., Peng J. 3D gel-printed porous magnesium scaffold coated with dibasic calcium phosphate dihydrate for bone repair in vivo. *Journal of Orthopaedic Translation*, 2022, vol. 33, pp. 13–23.
6. Nabiyouni M., Brückner T., Zhou H., Gbureck U., Bhaduri S. B. Magnesium-based bioceramics in orthopedic applications. *Acta biomaterialia*, 2018, vol. 66, pp. 23–43.
7. Tamimi F., Le Nihouannen D., Bassett D. C. Biocompatibility of magnesium phosphate minerals and their stability under physiological conditions. *Acta biomaterialia*, 2011, vol. 7 (6), pp. 2678–2685.
8. Vahabzadeh S., Robertson S., Bose S. Beta-phase stabilization and increased osteogenic differentiation of stem cells by solid-state synthesized magnesium tricalcium phosphate. *Journal of Materials Research*, 2021, vol. 36 (15), pp. 3041–3049.
9. Gu Y., Zhang J., Zhang X., Liang G., Xu T., Niu W. Three-dimensional printed Mg-doped β -TCP bone tissue engineering scaffolds: effects of magnesium ion concentration on osteogenesis and angiogenesis in vitro. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2019, vol. 16 (4), pp. 415–429.
10. Zhang S., Li L., Lv X. Synthesis and characterization of a novel $Mg_3(PO_4)_2$ ceramic with low dielectric constant. *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*, 2017, vol. 28, no. 2, pp. 1620–1623.
11. Alkemper J., Fuess H. The crystal structures of $NaMgPO_4$, $Na_2CaMg(PO_4)_2$ and $Na_{18}Ca_{13}Mg_5(PO_4)_{18}$: new examples for glaserite related structures. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystall. Mat.*, 1998, vol. 213, no. 5, pp. 282–287.

Информация об авторах

И. И. Преображенский — аспирант;
В. И. Путляев — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

I. I. Preobrazhenskiy — PhD Student;
V. I. Putlyaev — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 17.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 17.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 66.087.7 : 544.478-03
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.036

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ «КАРБИД ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА — УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО» В ПЕРОКСИДЕ ВОДОРОДА И СУЛЬФАТЕ НАТРИЯ

Максим Степанович Романюк¹, Владимир Сергеевич Долматов²

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, sokol.ku@yandex.ru

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, v.dolmatov@ksc.ru

Аннотация

Было проведено исследование двойного электрического слоя методом импеданс-спектроскопии на поверхности различных композиционных материалов: карбидов молибдена, тантала и ниобия в 1 М растворе сульфата натрия и концентрированном растворе пероксида водорода. Были сопоставлены данные об энергии активации процесса электрокаталитического разложения пероксида водорода на поверхности композиционных материалов с емкостью двойного электрического слоя в растворе пероксида водорода.

Ключевые слова:

композиционный материал, карбид тугоплавкого металла, двойной электрический слой, импеданс, емкость, электрокатализ

Original article

STUDY OF THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER ON COMPOSITES “REFRACTORY METAL CARBIDE — CARBON FIBER” IN HYDROGEN PEROXIDE AND SODIUM SULFATE

Maksim S. Romaniuk¹, Vladimir S. Dolmatov²

¹Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, sokol.ku@yandex.ru

²I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, v.dolmatov@ksc.ru

Abstract

The electric double layer was studied by impedance spectroscopy on the surface of various composite materials: molybdenum, tantalum and niobium carbides in 1 M sodium sulfate solution and concentrated hydrogen peroxide solution. The data on the activation energy of the electrocatalytic decomposition of hydrogen peroxide on the surface of composite materials were compared with the capacity of the electrical double layer in hydrogen peroxide solution.

Keywords:

composite material, refractory metal carbide, electrical double layer, impedance, capacitance, electrocatalysis

Карбиды тугоплавких металлов не только обладают защитными свойствами, но и проявляют каталитическую активность. Так, например, карбид вольфрама катализирует образование воды из водорода и кислорода при комнатной температуре, помимо традиционно известных каталитических систем из платины, палладия и родия [1]. Карбиды тугоплавких металлов проявляют также электрокаталитическую активность, например, в реакции разложения пероксида водорода [2].

Целью данного исследования было изучение двойного электрического слоя на композиционных материалах «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно» методом электрохимической импеданс-спектроскопии. Продолжение работ по изучению кинетики электрокаталитических реакций, протекающих на поверхности композиционных материалов, сводится к изучению структуры двойного слоя. Ведь для протекания процесса на электроде необходимо, чтобы ион прошел через двойной электрический слой либо из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля двойного слоя, зависящее от строения поля. Поэтому для изучения кинетики электродных процессов актуальным является исследование строения двойного слоя, образующегося на поверхности электрода.

Для достижения этих целей ставятся следующие задачи: 1) электрохимический синтез композиционных материалов «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно»; 2) расчет, построение и изучение емкостных кривых, полученных методом электрохимической импеданс-спектроскопии на поверхности композиционного материала «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно» в растворе сульфата натрия и пероксида водорода.

Эксперимент

Для синтеза карбидов тугоплавких металлов на подложке из углеродного волокна марки «Карбопон-В-22» в стеклоглеродный тигель марки СУ-2000 помещалась эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, металлосодержащая соль в высшей степени окисления металла синтезируемого карбида и стружка этого же металла. Тигель помещался в реторту из нержавеющей стали, на тигель ставился стеклоглеродный экран для защиты стенок реторты от возгонов солей. Синтез композиционных материалов проводился методом бестокового переноса при температуре 850 °С в атмосфере аргона в течение 1–12 ч.

Исследование импеданса проводилось в трехэлектродной ячейке, состоящей из стеклоглеродного тигля, который являлся противозлектродом, хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором хлорида калия, в качестве рабочего электрода использовались синтезированные композиционные материалы. Тигель заполняли электролитом — 1 М раствором Na_2SO_4 или концентрированным раствором H_2O_2 (37,5 мас. %). Сульфат натрия был выбран в качестве системы, в которой в широком диапазоне потенциалов не происходит электродных реакций, влияющих на двойной электрический слой. А изучение двойного электрического слоя в перексиде водорода представляет интерес с целью подтверждения ранее обнаруженных электрокаталитических свойств композиционных материалов «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно».

Импеданс-спектроскопия проводилась с помощью электрохимической лаборатории Voltalab PGZ301 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Выполнялась съемка Найквиста кривых зависимости мнимой части сопротивления от вещественной, из которой проводился расчет емкостей двойного электрического слоя по формуле [3]:

$$C_d = -\frac{1}{2\pi f Z_{im}}$$

C_d — емкость двойного электрического слоя; f — частота, при которой достигался максимум мнимой части сопротивления; Z_{im} — максимальное значение мнимой части сопротивления.

С использованием методов анализа Potential Tutorial EIS (Impedance) и Potential Fixed Frequency EIS (Capacitance) были исследованы емкостные характеристики двойного электрического слоя при одинаковой высокой частоте 50 кГц переменного тока в широком диапазоне потенциалов от -2 до 2 В.

Результаты и обсуждение

С использованием электрохимического метода бестокового переноса в расплавленных солях, содержащих соединения молибдена, тантала или ниобия, синтезированы композиционные материалы $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$ с кристаллами полукарбида молибдена, покрытиями карбида тантала TaC / C и карбида ниобия NbC / C на поверхности углеродного волокна.

Зависимости мнимой части сопротивления от вещественной для синтезированных композиционных материалов изображены на рис. 1, на котором показан импеданс двойного электрического слоя каждого из материалов. Импеданс углеродного волокна представлен отдельно на рис 2 из-за более низких значений. Из рисунков 1 и 2 видно, что сопротивление электролита составляет 5–6 Ом · см².

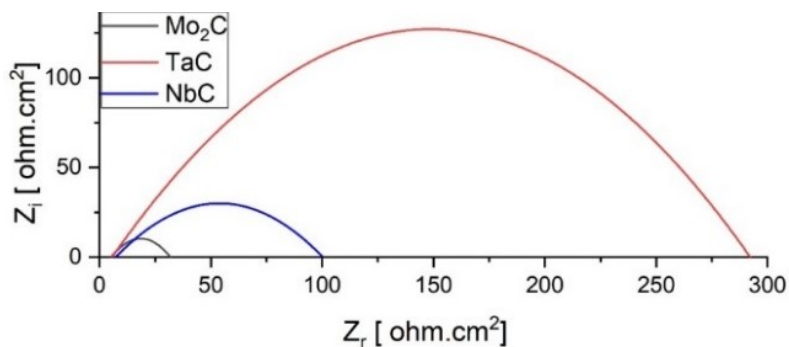


Рис. 1. Импедансные спектры $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$, TaC / C и NbC / C в 1 М растворе Na_2SO_4

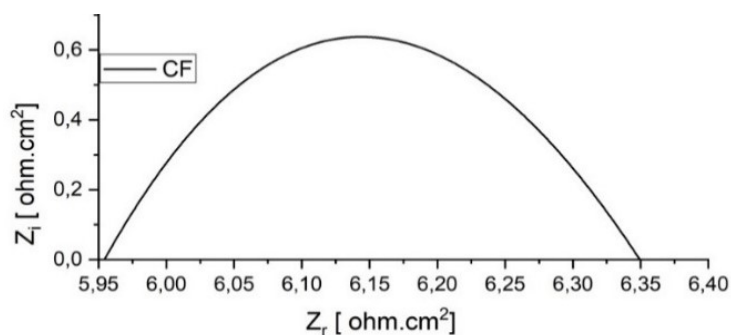


Рис. 2. Импедансный спектр углеродного волокна в 1 М растворе Na_2SO_4

На рисунке 3 представлены емкостные кривые всех исследуемых материалов в 1 М растворе сульфата натрия при частоте переменного тока 50 кГц. Емкость двойного электрического слоя на композиционном материале TaC / C составляет 1–2 мкФ / cm^2 , что является не сильно высоким значением, меньше средней стандартной емкости двойного слоя (от 20 до 60 мкФ / cm^2). Практически такую же емкость имеет композиционный материал NbC / C — порядка 2–4 мкФ / cm^2 . $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$ имеет большие значения емкости, чем TaC / C и NbC / C , — от 2 до 10 мкФ / cm^2 в зависимости от потенциала. Наибольшие значения емкости имеет немодифицированное углеродное волокно — от 8 до 12 мкФ / cm^2 .

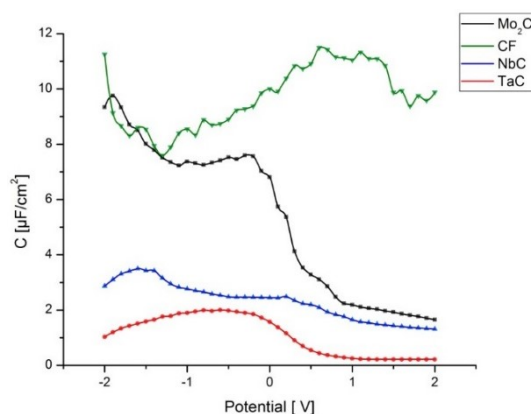


Рис. 3. Зависимость емкости двойного электрического слоя от потенциала на границах раздела $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$ — электролит, TaC / C — электролит и NbC / C — электролит, углеродное волокно — электролит (1 М Na_2SO_4) в диапазоне потенциалов от -2 до 2 В

На рисунках 4, 5 представлены импедансные спектры всех исследуемых материалов и емкостные кривые в зависимости от приложенного потенциала соответственно. Сопротивление электролита составило 10–12 Ом · cm^2 .

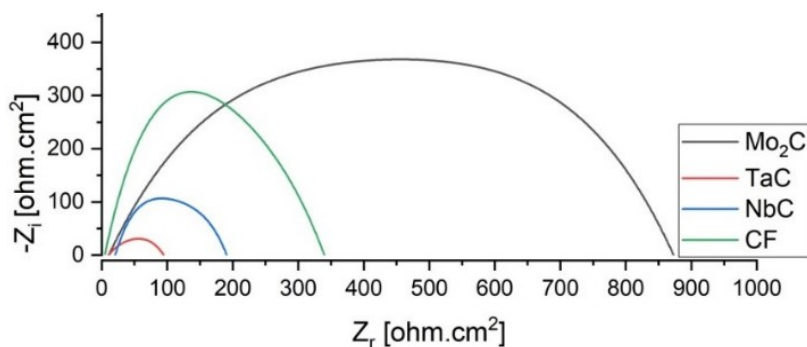


Рис. 4. Импедансные спектры $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$, TaC / C и NbC / C в растворе H_2O_2

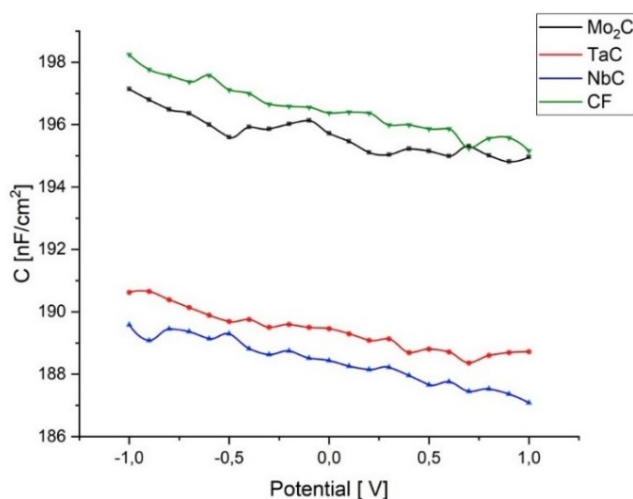


Рис. 5. Зависимость емкости двойного электрического слоя от потенциала на границах раздела $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$ — электролит, TaC / C — электролит, NbC / C — электролит, углеродное волокно — электролит (концентрированный раствор пероксида водорода) в диапазоне потенциалов от -1 до 1 В

По емкостным кривым рис. 5 видно, что наименьшей емкостью двойного электрического слоя обладает слой на поверхности покрытия карбида ниобия. Это говорит о наиболее быстро протекающей реакции разложения пероксида водорода на этом композиционном материале, чем на других композиционных материалах, о чем свидетельствуют также ранее полученные данные об энергии активации этого процесса [2]. Емкость двойного электрического слоя в перексиде водорода для всех синтезированных композиционных материалов и углеродного волокна на несколько порядков ниже нормальной емкости, имеет размерность в nF / cm^2 , что является крайне низким значением емкости.

В таблице представлены ранее полученные сведения об энергии активации электрокаталитического процесса разложения пероксида водорода на композиционных материалах «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно» и максимальные значения емкости двойного электрического слоя, образующегося на этих материалах в растворе пероксида водорода [2, 4, 5].

Энергии активации процесса разложения пероксида водорода на композиционных материалах «карбид тугоплавкого металла — углеродное волокно» и максимальные значения емкости двойного электрического слоя в перексиде водорода

| Материал электрода | E_a , кДж / моль | $C_{d \max}$, нФ / см ² |
|----------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$ | 107,2 | 197 |
| TaC / C | 82,24 | 190 |
| NbC / C | 37,07 | 189 |

Выводы

Электрохимическим методом бестокового переноса в расплавленных солях синтезированы композиционные материалы карбидов тугоплавких металлов на поверхности углеродного волокна «Карбопон–В–22».

Было проведено исследование двойного электрического слоя методом импеданс-спектроскопии в широком диапазоне потенциалов на поверхности композиционных материалов — карбидов молибдена $\text{Mo}_2\text{C} / \text{C}$, тантала TaC / C и ниобия NbC / C — в 1 М растворе сульфата натрия и концентрированном растворе пероксида водорода.

Построены емкостные кривые, показавшие нормальные значения емкости в растворе сульфата натрия и крайне низкие значения емкости в перексиде водорода, что указывает на протекание электродной реакции. С наибольшей скоростью разложение пероксида водорода протекает на поверхности композиционного материала NbC / C . Чем ниже энергия активации этого процесса, тем выше скорость разряда ионов на поверхности композиционного материала, тем ниже емкость двойного электрического слоя.

Список источников

1. Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas // *Journal of Catalysis*. 1973. P. 146–153.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of the Electrochemical Society*. 2021. 122501.
3. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова; 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.
4. Miklashov D. G., Luneva S. O., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties // *ECS Transactions*. 2020. 14686.
5. Лунева С. О., Долматов В. С. Синтез и свойства композиционного материала «Mo₂C — углеродное волокно» // Труды КНЦ РАН: Химия и материаловедение. 2021. С. 159–163.

References

1. Benson J. E., Hwang H. S., Boudart M. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. *Journal of Catalysis*, 1973, vol. 30, pp. 146–153.
2. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, vol. 168, p. 122501.
3. Emel'yanova Yu. V., Morozova M. V., Mihajlovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i primeneniye* [Impedance Spectroscopy: Theory and Application]. Yekaterinburg, Izd-vo Uralskogo universitetata, 2017, 156 p. (In Russ.).
4. Miklashov D. G., Luneva S. O., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers in molten salts and their electrochemical and electrocatalytic properties. *ECS Transactions*, 2020, p. 14686.
5. Luneva S. O., Dolmatov V. S. Sintez i svojstva kompozicionnogo materiala “Mo₂C — uglirodnoye volokno” [Synthesis and properties of the composite material “Mo₂C — carbon fiber”]. *Trudy KNC RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of KSC RAS: Chemistry and Material Science], 2021, vol. 12, issue 5, pp. 159–163. (In Russ.).

Информация об авторах

М. С. Романюк — студент;

В. С. Долматов — кандидат химических наук.

Information about the authors

M. S. Romaniuk — Student;

V. S. Dolmatov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 24.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 24.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 546.05, 546.06
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.037

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ СТАННАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Михаил Александрович Рюмин

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, Ryumin@igic.ras.ru

Аннотация

Рассматриваются синтетические подходы к получению соединений со структурой пирохлора на примере соединений состава $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). Установлены оптимальные температурно-временные схемы получения однофазных образцов и определены кристаллографические параметры соединений. Определена морфология полученных в разных условиях образцов. Измерена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции в широком интервале температур (2,5–1300 К).

Ключевые слова:

пирохлор, станнаты, методы синтеза, теплоемкость

Благодарности:

исследование выполнено в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования Центра коллективного пользования Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук.

Original article

FEATURES OF SYNTHETIC APPROACHES TO THE PRODUCTION OF STANNATES WITH A PYROCHLORE STRUCTURE AND THE STUDY OF THEIR THERMODYNAMIC PROPERTIES

Mikhail A. Ryumin

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

Abstract

The paper discusses synthetic approaches to the preparation of compounds with a pyrochlore structure using the example of compounds of composition $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$). Optimal temperature-time schemes for synthesis of single-phase samples were established and crystallographic parameters of compounds were determined. Morphology of samples obtained at different conditions was determined. Heat capacity measured and calculated thermodynamic functions in a wide temperature range (2.5–1300 K).

Keywords:

pyrochlore, stannates, methods of synthesis, heat capacity

Acknowledgments:

the work was carried out as part of state assignment of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences for fundamental researches using Collective Use Center of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

Довольно продолжительное количество времени не ослабевает интерес к соединениям со структурой типа пирохлора. Они имеют эмпирическую формулу $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, в которой «А» обычно является редкоземельным элементом (РЗЭ) со степенью окисления +3, а «В» обычно является переходным элементом со степенью окисления +4. Структура допускает большое разнообразие замен металлов в решетке как в позиции катиона «А», так и в позиции катиона «В».

Станнаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ формируют полный ряд соединений со структурой пирохлора от La до Lu [1], в отличие от цирконатов и гафнатов, для которых она формируется не у всех представителей. Ее особенностью можно назвать наличие кислородных вакансий в кристаллической решетке. Структура пирохлора является производной от флюорита (CaF_2), в которой нет вакансий в анионной подрешетке. Возможно, в наличии кислородных вакансий в структуре пирохлора заключается главная причина снижения теплопроводности в термобарьерных материалах, по сравнению с используемым повсеместно диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия [2, 3].

Станнаты отличаются высокой термической и химической стабильностью, на их основе можно получить люминесцентные и сенсорные материалы и катализаторы, поэтому в последние годы они являются объектами повышенного внимания [4–7].

Для оценки возможности использования $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ как материалов необходима информация об отсутствии фазовых переходов в рабочей области температур, а также комплекс надежных термодинамических данных, позволяющих рассчитать энтропию и энергию Гиббса образования, а также уточнить температуру синтеза.

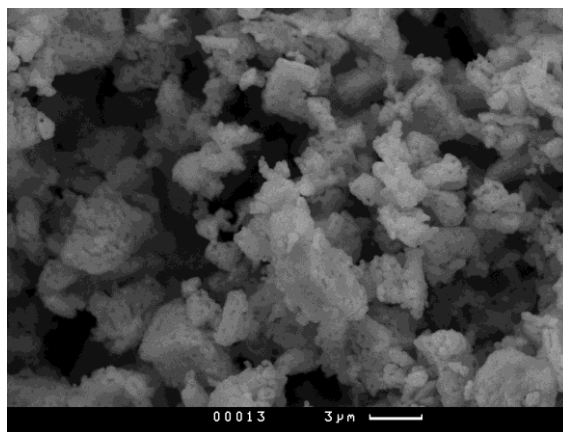
Существующие методики синтеза станнатов не позволяют однозначно судить о выборе оптимальных условий проведения эксперимента, слабо изучено влияние метода получения на размер частиц продукта и, соответственно, на возможное изменение свойств. Вопрос об изучении свойств станнатов РЗЭ и методах их получения на данный момент является актуальным.

Проведен анализ основных методов синтеза станнатов состава $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, представленных в литературе и нами, для проведения синтетических экспериментов.

Твердофазный синтез отличается простотой в исполнении и получении хорошо закристаллизованных образцов, что важно для физико-химических исследований. Зачастую это требует наличия высокотемпературного отжига. Так, в большинстве известных методик прокаливания смеси исходных оксидов РЗЭ и диоксида олова температура взаимодействия варьируется от 1473 до 1873 К. При этом длительность отжига может достигать до 200 ч [4, 8–11]. Для того чтобы проанализировать полноту взаимодействия компонентов и оптимизировать процесс синтеза однофазного продукта, был проведен поэтапный отжиг стехиометрической смеси оксидов при температурах 1073, 1273, 1473 и 1673 К. После каждой стадии отжига образцы тщательно гомогенизировали и изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Результаты РФА показали, что взаимодействие между компонентами начинается уже при температуре 1273 К. Однако процесс фазообразования кинетически затруднен, и однофазные продукты $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$) были получены только после отжига при температуре 1673 К в течение достаточно короткого времени (4 ч). Для получения станнатов подгруппы иттрия температуру взаимодействия необходимо повышать до 1773 К. В результате синтезированы пористые керамические образцы станнатов РЗЭ с размерами кристаллитов $\approx 100–400$ нм.

Дифрактограммы полученных станнатов проиндексированы в предположении кубической сингонии с параметрами, характерными для соединений структурного типа пироклор. Параметры кристаллической решетки рассчитаны методом полнопрофильного анализа на основе данных ICDDPDF2 и хорошо согласуются с литературными данными [4–5, 10–11].

Соотношение катионов в полученных станнатах и отсутствие примесей подтверждены с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.



Микрофотография станната гадолиния, полученного твердофазным методом

Для получения станнатов РЗЭ методом осаждения из растворов необходимо подобрать удобные в обращении соединения, устойчивые в растворах. Как правило, используют нитратные или хлоридные растворы. Растворы, содержащие РЗЭ, могут быть получены как растворением соответствующих солей, так и растворением оксидов РЗЭ в азотной или соляной кислотах. Для олова в качестве перкурсоров можно

использовать растворимые хлориды или станнаты щелочных металлов. Осаждение проводят прямым или обратным методами, используя раствор аммиака. Полученные осадки отделяют от растворов и сушат при определенной температуре. В результате спекания такой смеси получают однофазные образцы при температурах начиная с 1073 К.

При использовании метода гидротермальной обработки можно снизить температуру взаимодействия компонентов исходной смеси за счет увеличения давления в системе. В результате проведения синтеза можно получить однофазные образцы станнатов, используя различные реагенты. В таком синтезе очень важно контролировать pH реакционной смеси, поскольку в системе могут образовываться устойчивые гидроксиды РЗЭ в качестве основной или примесной фаз. При использовании гидротермальных условий проведения эксперимента возможно получение наноразмерных образцов станнатов РЗЭ.

Золь — гель метод также может быть использован для получения станнатов РЗЭ. Для этого необходимо получить растворы исходных веществ, содержащих РЗЭ и Sn. После этого в раствор добавляется органический компонент, который способствует образованию геля. Гель высушивается при невысоких температурах (393 К), и образец дальше прокаливается на воздухе короткое время (2 ч) при температурах не ниже 1073 К. При неправильно подобранных условиях возможно образование побочных продуктов, которые не позволяют получить на конечном этапе однофазный образец.

Керамические образцы, полученные методом твердофазного синтеза, были использованы для измерения термодинамических свойств в широком интервале температур. Измерение изобарной теплоемкости в области температур 5–350 К проводили на калориметрической установке БКТ–3 (АОЗТ «ТЕРМИС», город Менделеево Московской области), которая представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Измерение теплоемкости в температурном диапазоне 2,5–35,0 К выполнено методом релаксационной калориметрии на установке PPMs–9 Quantum Design. Теплоемкость станнатов $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ измерена методом ДСК на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter® в температурном интервале 330–1300 К.

Получены температурные зависимости теплоемкости станнатов РЗЭ подгруппы церия. Анализ зависимостей позволяет судить об отсутствии аномалий, связанных с фазовыми превращениями, в изучаемой области температур. Однако в самой низкотемпературной части на кривых теплоемкости станнатов можно обнаружить нисходящую ветвь фазового перехода, связанного с изменением магнитного состояния. Температурный максимум этого перехода располагается за пределами области исследования.

На основе сглаженных значений теплоемкости в интервале 2,5–1300 К были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций — энтропии $S^\circ(T)$, приращения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$, оценены величины стандартной энергии Гиббса образования $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из простых веществ.

Список источников

1. Subramanian M. A., Aravamudan G., Subbarao G. V. Oxide pyrochlores — a review // *Progress in Solid State Chemistry*. 1983. Vol. 15. P. 55–143.
2. Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stover D. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings // *Journal of American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. P. 2023–2028.
3. Zhao M., Ren X., Yang J., Pan W. Low Thermal Conductivity of Rare-Earth Zirconate-Stannate Solid Solutions $(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x$ (Ln = Nd, Sm) // *Journal of American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. P. 293–299.
4. Kennedy B. J., Hunter B. A., Howard C. J. Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides // *Journal of Solid State Chem*. 1997. V. 130. P. 58–65.
5. Chen Z. J., Xiao H. Y., Zu X. T., Wang L. M., Gao F., Lian J., Ewing R. C. Structural and bonding properties of stannate pyrochlores: A density functional theory investigation // *Comput. Mater. Sci*. 2008. V. 42. P. 653–658.

- Zhang J., Wang D., Lai L., Fang X., Xu J., Xu X., Zhang X., Liu J., Peng H., Wang X. Probing the reactivity and structure relationship of $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$ and Y) pyrochlore catalysts for CO oxidation // *Catalysis Today*. 2019. Vol. 327. P. 168–176.
- Merkushkin A. O., Aung T., and Mo U Z. E. Ceramic based on REE zirconates, titanates, and stannates // *Glass and Ceramics*, 2011. Vol. 67, No. 11–12. P. 347–350.
- Pruneda J. M., Artacho E. First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores // *Physical Review B*. 2005. Vol. 72. P. 085107.
- Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Денисов В. М. Теплоемкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // *Неорганические Материалы*. 2017. Т. 53, № 9. С. 975–981.
- Vandenborre M. T., Husson E., Chatry J. P., Michel D. Rare-Earth Titanates and Stannates of Pyrochlore Structure; Vibrational Spectra and Force Fields // *Journal of Raman Spectrosc.* 1983. V. 14, № 2. P. 63–71.
- Whinfreyd C., Eckar O., Tauber A. Preparation and X-Ray Diffraction Data for Some Rare Earth Stannates // *Journal of American Chemical Society* 1960. V. 82, № 11. P. 2695–2697.

References

- Subramanian M. A., Aravamudan G., Subbarao G. V. Oxide pyrochlores — a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, vol. 15, pp. 55–143.
- Vassen R., Cao X., Tietz F., Basu D., Stover D. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings. *Journal of American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, pp. 2023–2028.
- Zhao M., Ren X., Yang J., Pan W. Low Thermal Conductivity of Rare-Earth Zirconate-Stannate Solid Solutions $(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$). *Journal of American Ceramic Society*, 2016, vol. 99, pp. 293–299.
- Kennedy B. J., Hunter B. A., Howard C. J. Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides. *Journal of Solid State Chem.*, 1997, vol. 130, pp. 58–65.
- Chen Z. J., Xiao H. Y., Zu X. T., Wang L. M., Gao F., Lian J., Ewing R. C. Structural and bonding properties of stannate pyrochlores: A density functional theory investigation. *Comput. Mater. Sci.*, 2008, vol. 42, pp. 653–658.
- Zhang J., Wang D., Lai L., Fang X., Xu J., Xu X., Zhang X., Liu J., Peng H., Wang X. Probing the reactivity and structure relationship of $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$ and Y) pyrochlore catalysts for CO oxidation. *Catalysis Today*, 2019, vol. 327, pp. 168–176.
- Merkushkin A. O., Aung T., and Mo U Z. E. Ceramic based on REE zirconates, titanates, and stannates. *Glass and Ceramics*, 2011, vol. 67, no. 11–12, pp. 347–350.
- Pruneda J. M., Artacho E. First-principles study of structural, elastic, and bonding properties of pyrochlores. *Physical Review B*, 2005, vol. 72, p. 085107.
- Denisova L. T., Kargin Yu. F., Denisov V. M. Teploemkost' stannatov redkozemel'nyh elementov v oblasti 350–1000 K [Heat capacity of rare earth element stannates in the region of 350–1000 K]. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 2017, vol. 53, no. 9, pp. 975–981. (In Russ.).
- Vandenborre M. T., Husson E., Chatry J. P., Michel D. Rare-Earth Titanates and Stannates of Pyrochlore Structure; Vibrational Spectra and Force Fields. *Journal of Raman Spectrosc.*, 1983, vol. 14, no. 2, pp. 63–71.
- Whinfreyd C., Eckar O., Tauber A. Preparation and X-Ray Diffraction Data for Some Rare Earth Stannates. *Journal of American Chemical Society*, 1960, vol. 82, no. 11, pp. 2695–2697.

Информация об авторе

М. А. Рюмин — кандидат химических наук.

Information about the author

M. A. Ryumin — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 541.145 : 546.824.31
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.038

ИНАКТИВАЦИЯ БАКТЕРИЙ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО ВОЛЬФРАМОМ ИЛИ ЖЕЛЕЗОМ, ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Сергей Александрович Сафарян¹, Максим Леонидович Беликов², Надежда Викторовна Фокина³, Вера Вячеславовна Редькина⁴

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

^{3, 4}*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*S63-50-26@yandex.ru*

²*m.belikov@ksc.ru*

³*nadezdavf@yandex.ru*

⁴*kalmykova_v_v@mail.ru*

Аннотация

Показана возможность фотокаталитической инактивации бактериальных клеток (*Pseudomonas alcaliphila* и *Pseudomonas fluorescens*) в присутствии синтезированных фотокатализаторов на основе диоксида титана, модифицированного иновалентными катионами W или Fe, при облучении видимым светом.

Ключевые слова:

диоксид титана, вольфрам, железо, фотокатализ, инактивация, бактерии

Original article

INACTIVATION OF BACTERIA IN THE PRESENCE OF PHOTOCATALYSTS BASED ON TiO_2 MODIFIED WITH TUNGSTEN OR IRON WHEN IRRADIATED WITH VISIBLE LIGHT

Sergey A. Safaryan¹, Maxim L. Belikov², Nadezhda V. Fokina³, Vera V. Redkina⁴

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^{3, 4}*Institute of North Ecological Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*S63-50-26@yandex.ru*

²*m.belikov@ksc.ru*

³*nadezdavf@yandex.ru*

⁴*kalmykova_v_v@mail.ru*

Abstract

The possibility of photocatalytic inactivation of bacterial cells (*Pseudomonas alcaliphila* and *Pseudomonas fluorescens*) in the presence of synthesized photocatalysts based on titanium dioxide modified with inovalent W or Fe cations under irradiation with visible light, is shown.

Keywords:

titanium dioxide, tungsten, iron, photocatalysis, inactivation, bacteria

Ранее была показана высокая фотокаталитическая активность (ФКА) синтезированных фотокаталитически активных материалов на основе диоксида титана, модифицированного различными иновалентными примесями [1–11]. Максимальную эффективность при организации фотокаталитической деструкции различных органических веществ (ферроина, анилина, метиленового синего) при облучении видимым светом показали образцы диоксида титана, модифицированные вольфрамом или железом.

С целью расширения областей применения разработанных фотокаталитических материалов в рамках соглашения о научно-творческом сотрудничестве с Институтом проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук были проведены исследования по оценке возможности фотокаталитической дезактивации бактерий с помощью диоксида титана, модифицированного вольфрамом или железом.

Эффективность фотокаталитических материалов оценивали по степени ингибирования роста клеток грамотрицательных бактерий (*Pseudomonas fluorescens* и / или *Pseudomonas alcaliphila*) при облучении бактериальной суспензии, содержащей фотокатализатор (ФК), видимым светом ($\lambda > 400$ нм). Эксперименты проводились при комнатной температуре. Навеску ФК помещали в стеклянную пробирку, содержащую 19 мл физраствора, затем вносили 1 мл бактериальной суспензии.

Изменение численности бактерий после контакта с ФК и облучения светом фиксировали с помощью посева бактериальной суспензии на плотную питательную среду — мясопептонный агар в чашках Петри. Посев проводили через определенные промежутки времени. Колонии бактерий подсчитывали после инкубации при 27 °С в течение 72 ч по формуле:

$$N = M \cdot P / V, \quad (1)$$

где N — КОЕ в 1 мл исходного инокулята; P — разведение, из которого сделан высев; $P = 10^n$, где 10 — коэффициент разведения, n — порядковый номер разведения; M — среднее количество КОЕ, выросших на чашке Петри, в разведении P ; V — объем инокулята, взятого для посева в чашку Петри из разведения P .

Образцами сравнения служили TiO_2 аналогичного с модифицированным вольфрамом TiO_2 генезиса и промышленный TiO_2 фирмы Degussa (P-25), предложенный ранее в качестве стандарта сравнения [12].

На основании сравнительных экспериментов (по фотокаталитической инактивации роста *Pseudomonas fluorescens*) установлено, что наиболее эффективными в процессе фотокаталитической инактивации бактерий являются образцы диоксида титана, модифицированного вольфрамом.

Ранее было показано, что максимальной ФКА обладают образцы, прокаленные при температуре 600 °С [11], поэтому оценку возможности фотокаталитической деструкции бактерий начали проводить в присутствии образцов 600–W– x , где $x = 5, 20$ или 30. Маркировка образцов модифицированного TiO_2 , например 600–W–5, содержит данные о температуре термообработки (600 °С), модифицирующем металле (W) и его содержании в композите (5 мас. %).

В таблице 1 и на рисунке 1 показано изменение численности бактериальных клеток при облучении видимым светом искусственного происхождения ($E = 4300$ лк) в присутствии различных ФК. Концентрация ФК для всех образцов составила 10 мг / мл.

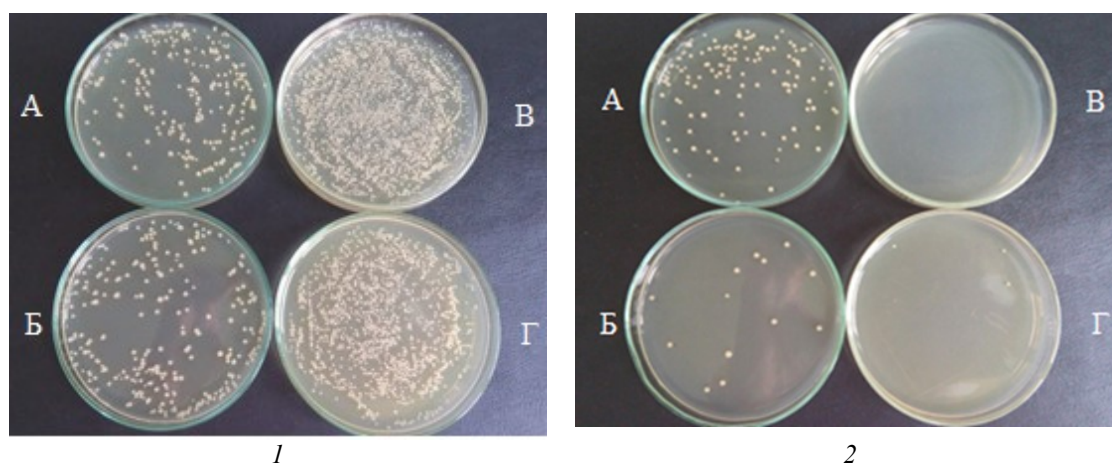


Рис. 1. Изображение колоний *Pseudomonas fluorescens* при облучении видимым светом в присутствии ФК: 1 — P-25 и 600–W–5; 2 — 600–W–20 и 600–W–30. Масса катализатора 0,5 г на 50 мл бактериальной суспензии. А и Б — исходная численность бактериальных клеток; В и Г — конечная численность бактериальных клеток

Из таблицы 1 и рисунка 1 видно, что применение коммерческого ФК (P-25) фирмы Degussa не приводит к снижению численности бактериальных клеток, напротив, идет их активный рост во времени. Применение низкомодифицированного диоксида титана (образец 600–W–5) также не приводит к снижению численности бактериальных клеток, которые также продолжают делиться.

Таблица 1

Изменение численности бактериальных клеток (*Pseudomonas fluorescens*) в зависимости от времени облучения в присутствии различных ФК (10 мг / мл)

| Образец | Численность бактериальных клеток, $\times 10^7$ кл / мл | |
|----------|---|------------|
| | исходная | через 24 ч |
| Контроль | 6,3 | 361 |
| P-25 | 2,1 | 132 |
| 600-W-5 | 1,8 | 102 |
| 600-W-20 | 1,4 | 0 |
| 600-W-30 | 1,2 | 0,4 |

Применение образцов 600-W-20 и 600-W-30 позволило достигнуть существенного сокращения численности бактериальных клеток. Так, через 24 ч облучения бактериальной суспензии в присутствии образца 600-W-20 колониеобразующих бактериальных клеток не обнаружено.

На примере грамотрицательной бактерии *Pseudomonas alcaliphila* для образцов 600-W-10 и 600-Fe-5 также была показана возможность фотокаталитического ингибирования роста их колоний, вплоть до практически полной деструкции в присутствии образца 600-W-10 через 4 ч облучения видимым светом (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Зависимость численности бактериальных клеток от времени облучения и применяемого фотокатализатора

| Образец | Численность клеток, $\times 10^6$ кл / мл | | |
|----------|---|-----------|-----------|
| | исходная | через 2 ч | через 4 ч |
| 600-W-10 | 250 | 61 | 3 |
| 600-Fe-5 | 84 | 48 | 42 |

Из рисунка 2 видно, что диоксид титана, модифицированный железом, обладает существенной ФКА при облучении видимым светом в процессах фотокаталитической деструкции *Pseudomonas alcaliphila*, хотя и уступает по эффективности образцу 600-W-10.

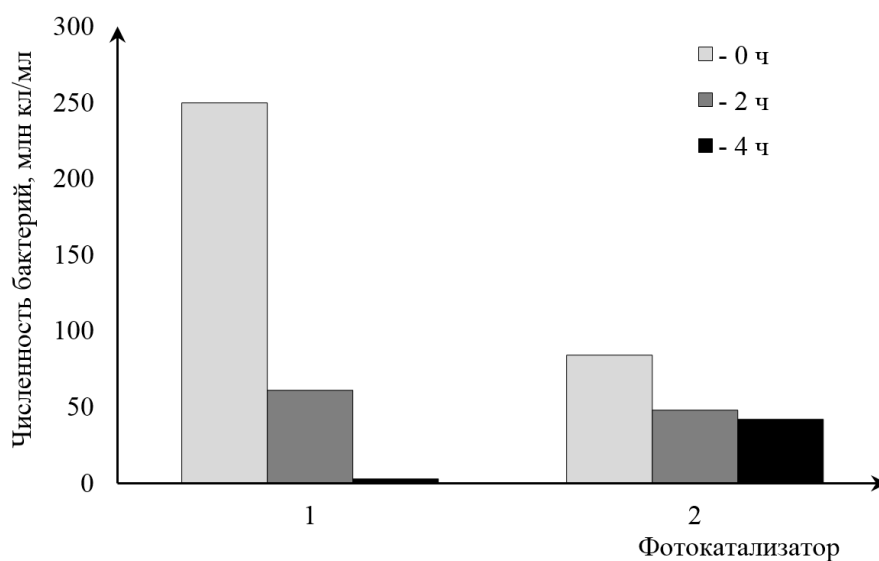


Рис. 2. Зависимость численности бактериальных клеток от времени облучения и фотокатализатора: 1 — образец 600-W-10; 2 — образец 600-Fe-5

Показана возможность фотокаталитической дезактивации различных штаммов грамотрицательных бактерий (*Pseudomonas fluorescens* или *Pseudomonas alcaliphila*) с помощью модифицированного вольфрамом или железом диоксида титана. Установлено, что наиболее эффективными являются образцы W-модифицированного диоксида титана после термической обработки при температуре 600 °С. Достигнуто существенное сокращение численности бактериальных клеток. Через 24 ч облучения бактериальной суспензии колониеобразующих бактериальных клеток не обнаружено (см. табл. 1, рис. 1). Использование коммерческого фотокатализатора TiO₂ (P-25) фирмы Degussa не оказывает ингибирующего действия на бактериальные клетки.

Видно, что степень модифицирования диоксида титана, в частности вольфрамом, существенно влияет на конечную численность бактерий. Наилучшая степень фотокаталитической деструкции бактериальных клеток (*Pseudomonas fluorescens*) наблюдается при использовании образца 600–W–20. При использовании образца 600–W–10 на примере деструкции *Pseudomonas alcaliphila* также наблюдается снижение численности бактерий, хотя и в меньшей степени. Использование коммерческого ФК (P-25) и образца 600–W–5 не оказывает ингибирующего действия на бактериальные клетки.

Таким образом, показана возможность фотокаталитической дезактивации бактерий с помощью диоксида титана, модифицированного иновалентными металлами.

Работы по изучению фотокаталитической деструкции различной микробиоты с применением синтезированных авторами фотокатализаторов продолжаются.

Список источников

1. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Структура и морфология диоксида титана, модифицированного железом // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 11. С. 1323–1332.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая восприимчивость модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75–82.
3. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокомпозитов TiO₂ — Al₂O₃ // Доклады Академии наук. 2012. Т. 447, № 5. С. 523.
4. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Калинин В. Т., Беликов М. Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана // Доклады Академии наук. 2012. Т. 443, № 2. С. 195–197.
5. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Фотокаталитические композиты на основе TiO₂ и Nb₂O₅ // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 4. С. 395–403.
6. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и исследования фотокаталитических оксидных композитов титана (IV) и кобальта (II) // Химическая технология. 2015, № 7. С. 398–407.
7. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Беляевский А. Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана (IV) и кобальта (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 187–196.
8. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе оксидов титана (IV) и церия (IV) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 10. С. 1081–1090.
9. Седнева Т. А., Беликов М. Л., Локшин Э. П. Синтез и фотокаталитические свойства наноматериалов на основе титана (IV) и цинка (II) // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 12. С. 1343–1352.
10. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Синтез, свойства и фотокаталитическая активность в видимом свете нестехиометрических оксидных композитов на основе диоксида титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 6. С. 762–773.
11. Беликов М. Л., Седнева Т. А., Локшин Э. П. Адсорбционные и фотокаталитические свойства диоксид титана, модифицированного вольфрамом // Неорганические материалы. 2021. Т. 47, № 2. С. 154–162. DOI: 10.31857/S0002337X21020020
12. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis // Solar Energy. 1992. V. 49. P. 507–513. DOI: 10.1016/0038-092X(92)90159-8

References

1. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Struktura i morfologiya dioksida titana, modifitsirovannogo zhelezom [Structure and morphology of iron-modified titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2011, vol. 47, no. 11, pp. 1323–1332. (In Russ.).
2. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya vospriimchivost' modifitsirovannogo zhelezom dioksida titana [Photocatalytic susceptibility of iron-modified titanium dioxide]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, no. 2, pp. 75–82. (In Russ.).
3. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Kalinnikov V. T. Fotokataliticheskaya aktivnost' mezoporistykh nanokompozitov TiO₂-Al₂O₃ [Photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ — Al₂O₃ nanocomposites]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 447, no. 5, pp. 523–525. (In Russ.).
4. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Kalinnikov V. T., Belikov M. L. Fotokataliticheskaya aktivnost' modifitsirovannogo vol'framom dioksida titana [Photocatalytic activity of tungsten-modified titanium dioxide.]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of the Academy of Sciences], 2012, vol. 443, no. 2, pp. 195–197. (In Russ.).
5. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Fotokataliticheskie kompozity na osnove TiO₂ i Nb₂O₅ [Photocatalytic composites based on TiO₂ and Nb₂O₅]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2013, vol. 49, no. 4, pp. 395–403. (In Russ.).
6. 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 studies of photocatalytic oxide composites of titanium (IV) and cobalt (II)]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2015, no. 7, pp. 398–407. (In Russ.).
7. Sedneva T. A., Lokshin E. P., Belikov M. L., Belyaevskij A. T. Sintez i fiziko-himicheskie svoystva fotokataliticheskikh oksidnykh kompozitov na osnove titana(IV) i kobal'ta(II) [Synthesis and physicochemical properties of photocatalytic oxide composites based on titanium(IV) and cobalt(II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 2, pp. 187–196. (In Russ.).
8. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svoystva nanomaterialov na osnove oksidov titana(IV) i ceriya(IV) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium(IV) and cerium(IV) oxides]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 10, pp. 1081–1090. (In Russ.).
9. Sedneva T. A., Belikov M. L., Lokshin E. P. Sintez i fotokataliticheskie svoystva nanomaterialov na osnove titana (IV) i cinka (II) [Synthesis and photocatalytic properties of nanomaterials based on titanium (IV) and zinc (II)]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1343–1352. (In Russ.).
10. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Sintez, svoystva i fotokataliticheskaya aktivnost' v vidimom svete nestekhiometricheskikh oksidnykh kompozitov na osnove dioksida titana [Synthesis, properties and photocatalytic activity in visible light of non-stoichiometric oxide composites based on titanium dioxide]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2020, vol. 56, no. 6, pp. 762–773. (In Russ.).
11. Belikov M. L., Sedneva T. A., Lokshin E. P. Adsorbtsionnye i fotokataliticheskie svoystva dioksid titana, modifitsirovannogo vol'framom [Adsorptive and photocatalytic properties of titanium dioxide modified with tungsten]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, vol. 47, no. 2, pp. 154–162. (In Russ.).
12. Matthews R. W., McEvoy S. R. Destruction of Phenol in Water with Sun, Sand, and Photocatalysis. *Solar Energy*, 1992, vol. 49, pp. 507–513.

Информация об авторах

С. А. Сафарян — аспирант, инженер-исследователь;

М. Л. Беликов — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Н. В. Фокина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

В. В. Редькина — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

S. A. Safaryan — Graduate Student, Research Engineer;

M. L. Belikov — PhD (Engineering), Senior Researcher;

N. V. Fokina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

V. V. Redkina — PhD (Biology), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 21.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 21.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья

УДК 539.213.2 : 548.5 : 538.9 : 539.378.3 : 539.4.015.1

doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.039

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ И СПЛАВА AlMnFe

**Екатерина Антоновна Свиридова^{1, 2}, Тимур Валентинович Цветков³,
Виктор Михайлович Ткаченко⁴, Александр Иванович Лимановский⁵,
Валерий Николаевич Саяпин⁶, Сергей Владимирович Васильев^{7, 8},
Виктор Иванович Ткач⁹**

^{1, 3, 4, 5, 6, 7, 9}Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина, Донецк,
Донецкая Народная Республика

^{2, 7, 8}Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка,
Донецкая Народная Республика

¹kasv@i.u

³tamerlan1925@mail.ru

⁴vfti@mail.ua

⁵alexlim@i.ua

⁶den_syaopin@mail.ru

⁷vasils75@gmail.com

⁹vit@dfti.donbass.com

Аннотация

Приведены результаты измерений микротвёрдости, испытаний на трёхточечный изгиб и рентгенографических исследований образцов, состоящих из двенадцати фольг чистого алюминия или из двух быстроохлажденных лент сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$, консолидированных методом кручения под высоким давлением. Установлено, что обусловленные интенсивной деформацией структурные изменения приводят к существенному увеличению прочностных свойств консолидированных образцов при сохранении приемлемого уровня пластичности.

Ключевые слова:

быстроохлажденная лента, алюминиевая фольга, кручение под высоким давлением, консолидация, структура, микротвердость, прочность, пластичность

Original article

EFFECT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PURE ALUMINUM AND AlMnFe ALLOY

**Kateryna A. Svyrydova^{1, 2}, Timur V. Tsvetkov³, Viktor M. Tkachenko⁴, Aleksandr I. Limanovskii⁵,
Valeriy N. Sayapin⁶, Sergey V. Vasiliev^{7, 8}, Victor I. Tkatch⁹**

^{1, 3, 4, 5, 6, 7, 9}Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin, Donetsk,
Donetsk People's Republic

^{2, 7, 8}Donbas National Academy of Engineering and Architecture, Makeyevka, Donetsk People's Republic

¹kasv@i.u

³tamerlan1925@mail.ru

⁴vfti@mail.ua

⁵alexlim@i.ua

⁶den_syaopin@mail.ru

⁷vasils75@gmail.com

⁹vit@dfti.donbass.com

Abstract

The results of the hardness measurements, three-point tests and X-ray diffraction studies of the samples consisted of 12 aluminum foils or of two rapidly cooled $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ ribbons consolidated by high pressure torsion processing, are presented. It is established that the structural changes caused by severe deformation results in essential increase of strength of the consolidated samples combined with accepted level of plasticity.

Keywords:

rapidly quenched ribbon, aluminum foil, high pressure torsion, consolidation, structure, microhardness, strength, plasticity

Сплавы на основе алюминия представляют собой класс конструкционных материалов, которые широко используются практически во всех отраслях промышленности, а сочетание высокого уровня механических свойств с малым удельным весом, характерное для ряда алюминиевых сплавов, определяет их исключительную важность для использования в аэрокосмической отрасли и транспортном машиностроении. Следовательно, разработка новых подходов к созданию высокопрочных материалов на основе Al представляет не только чисто научный интерес, но и во многом определяет темпы развития этих и некоторых других областей промышленности. Использование традиционных методик разработки сплавов (легирования и термической обработки) позволили создать группу высокопрочных сплавов системы Al — Zn — Mg — Cu с достаточно высоким пределом прочности вплоть до 700 МПа [1], однако их прочностные характеристики резко снижаются при температурах выше 150 °С, поскольку высокая диффузионная подвижность атомов легирующих элементов обуславливает огрубление структурных составляющих.

Для повышения термической устойчивости структуры алюминиевых сплавов более перспективным представляется легирование переходными элементами (ПМ), имеющими существенно более низкие коэффициенты диффузии [2], однако низкая растворимость ПМ в твёрдом алюминии не позволяет в полной мере реализовать механизмы твердорастворного упрочнения и повышения прочности за счёт формирования дисперсных продуктов распада твёрдых растворов. Эффективным методом повышения растворимости является кристаллизация расплавов с высокими ($\geq 10^4$ К / с) скоростями охлаждения, применение которой позволило получить сильно пересыщенные твёрдые растворы в широком круге сплавов алюминия с переходными металлами [3]. Дополнительным достоинством быстроохлаждённых сплавов на основе Al является мелкокристаллическая структура, что является одним из факторов, повышающих прочность. Однако высокие скорости охлаждения могут быть достигнуты только в образцах, имеющих малые (< 1 мм) геометрические размеры, которые нуждаются в последующей консолидации.

Многочисленные эксперименты по консолидации быстроохлаждённых материалов традиционными методами порошковой металлургии (горячим прессованием, экструзией) показали, что полная консолидация дисперсных материалов достигается в температурных диапазонах, в которых происходят процессы распада неравновесных состояний и деградация свойств [3, 4]. С этой точки зрения более эффективными оказались процессы интенсивной пластической деформации [5], в которых пластическое течение материала обеспечивает консолидацию при существенно более низких, вплоть до комнатной, температурах [6, 7]. Кроме этого, интенсивная пластическая деформация приводит к ряду структурных изменений, в частности, к значительному измельчению зёрновой структуры [5, 8] или частичной кристаллизации аморфных фаз [6, 7], что вносит дополнительный вклад в повышение прочностных характеристик консолидированных образцов.

Эксперименты по консолидации быстроохлаждённых сплавов $Al_{99,55}Zr_{0,45}$ [9], $Al_{95,1}Cr_{2,5}Mo_{1,4}Ti_{0,4}Zr_{0,3}V_{0,3}$ [10] и $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ [11] с использованием одного из наиболее эффективных методов интенсивной пластической деформации — кручения под высоким давлением (КВД) [12] — показали, что микротвёрдость деформированных образцов была примерно в 2, 1,4 и в 2,2 раза выше, чем исходных. Из анализа видно, что основными факторами, определяющими упрочнение, являются диспергирование зёрен твердого раствора на основе Al и интерметаллических соединений, а также повышение уровня микронапряжений. Достигнутые в деформированных образцах значения микротвёрдости 1,5–2,7 ГПа являются высокими для низколегированных сплавов алюминия, поэтому с практической точки зрения представляется интересным не только изучить факторы, влияющие на уровень прочностных свойств, но и оценить другие механические характеристики, в частности пластичность.

Учитывая геометрические размеры консолидированных образцов (диски диаметром 5 мм и толщиной порядка 100 μ m), для оценки механических свойств в настоящей работе был выбран метод испытаний на трёхточечный изгиб, а в качестве объектов исследования в дополнение к двухслойным образцам из быстроохлаждённых лент толщиной 50–60 мкм сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$, изученных в работе [11], были добавлены консолидированные диски, состоящие из двенадцати слоёв фольг чистого Al ($\geq 99,5$ мас. %). Как и в работах [10, 11], консолидация пакетов из Al-фольг и быстроохлаждённых лент осуществлялась неограниченным методом КВД [12] путём деформирования на 1 и 4 оборота под давлением 4 ГПа.

Структура образцов в исходном и деформированном состояниях изучалась рентгенографически на автоматизированном дифрактометре «ДРОН–3М» в $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Для оценки размеров областей когерентного рассеяния (о. к. р.) $\langle D \rangle$ и микронапряжений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ использовался метод полнопрофильной подгонки дифракционных максимумов методом аппроксимации функцией Гаусса [13], который подробно описан в работе [11]. Микротвердость H_μ фольг, лент и дисков измеряли на микротвердомере ПМТ–3 под нагрузками 0,196 и 0,49 Н для образцов Al и сплава $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$ соответственно. Значения H_μ , измеренные на различных участках образцов, усреднялись.

Испытания на трёхточечный изгиб консолидированных дисков проводили на специально сконструированном устройстве с расстоянием между опорами 2 мм со скоростью нагружения 0,1 мм / мин. Величины нагрузки и прогиба измерялись с точностью $\pm 1\%$. По результатам испытаний (по графикам «напряжение — деформация») в соответствии с ГОСТ 25.604–82 определялись модуль упругости при изгибе $E_B = PL^3 / (4bh^3\delta)$, прочность при изгибе $\sigma = 3PL / (2bh^2)$ и деформация на внешней поверхности образца $\varepsilon = 6\delta h / L^3$, где P — нагрузка, L — расстояние между опорами, b и h — ширина и толщина образца соответственно, а δ — прогиб в центре образца.

Полученные в процессе испытаний на изгиб консолидированных дисков кривые «напряжение — деформация», показанные на рис. 1, имеют плавный характер, что свидетельствует о хорошей адгезии между слоями фольг и лент, и состоят из двух частей — линейной, отражающей упругую деформацию, и нелинейной, обусловленной пластической деформацией. По экспериментальным кривым рассчитывались значения упругих модулей (наклоны линейных участков), значения максимальной прочности на изгиб σ_m в точке максимума и пластическая деформация ε_{pl} как разность между общей и упругой деформацией. Рассчитанные по усредненным результатам испытаний трёх образцов значения E_B , σ_m и ε_{pl} приведены в таблице.

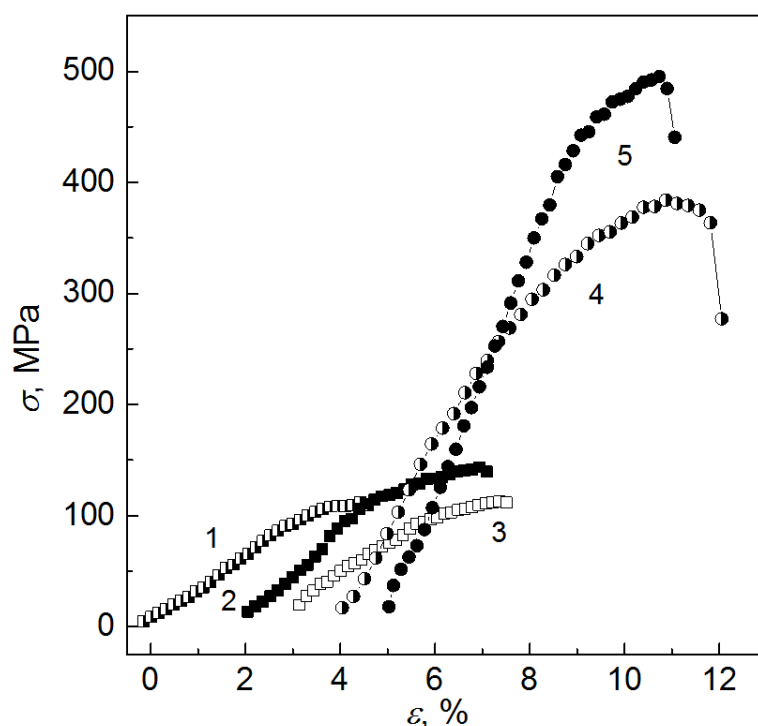


Рис. 1. Кривые «напряжение— деформация» испытаний на трёхточечный изгиб консолидированных образцов: 1, 2 — Al-фольги после 1 и 4 оборотов соответственно под давлением 4 ГПа; 3 — образец 2 после естественного старения в течение года; 4, 5 — ленты сплава $\text{Al}_{95,8}\text{Mn}_{3,8}\text{Fe}_{0,4}$ после 1 и 4 оборотов соответственно под давлением 4 ГПа. Кривые 2–5 сдвинуты вдоль оси абсцисс для наглядности

Механические свойства и структурные параметры Al фольг и лент сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ в исходном и консолидированных состояниях

| Состояние | H_{μ} , ГПа | E_B , ГПа | σ_m , МПа | ε_{pl} , % | $\langle D \rangle$, нм | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ |
|--|------------------|----------------|------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Материал — Al | | | | | | |
| Исходное | $0,286 \pm 0,03$ | – | – | – | 123 ± 16 | $(0,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| 1 оборот | $0,802 \pm 0,07$ | $3,0 \pm 0,4$ | 145 ± 15 | $2,97 \pm 0,07$ | 107 ± 4 | $(0,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| 4 оборота | $1,2 \pm 0,1$ | $10,3 \pm 0,5$ | 200 ± 19 | $1,1 \pm 0,1$ | 58 ± 3 | $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| 4 оборота, старение | $0,98 \pm 0,07$ | $4,6 \pm 0,3$ | 143 ± 20 | $3,8 \pm 0,3$ | 57 ± 2 | $(0,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| Материал — $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ | | | | | | |
| Исходное | $1,23 \pm 0,19$ | – | – | – | > 200 | $(0,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| 1 оборот | $2,1 \pm 0,05$ | $8,4 \pm 1,2$ | 394 ± 20 | $4,7 \pm 0,5$ | 58 ± 6 | $(3,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |
| 4 оборота | $2,7 \pm 0,7$ | $13,6 \pm 1,7$ | 495 ± 20 | $2,97 \pm 0,4$ | 49 ± 3 | $(3,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ |

Учитывая наличие характерных для деформации по неограниченной схеме вариаций толщины центрального и периферического участков всех дисков [12], приведенные в таблице результаты испытаний на трёхточечный изгиб носят, прежде всего, сравнительный характер и могут использоваться для оценки влияния режимов КВД на прочностные характеристики и пластичность. В частности, из этих результатов следует, что увеличение степени пластической деформации как фольг чистого Al, так и быстроохлажденных лент сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ приводит к увеличению E_B и σ_m и снижению пластичности, что типично для деформационного механизма упрочнения кристаллических материалов [14]. Аналогичные тенденции изменений величины упругого модуля E_B в зависимости от степени деформации образцов чистого Al приведены в работе [15], хотя абсолютные значения, измеренные на образцах толщиной 1 мм и расстоянии между опорами 60 мм, были заметно (от 15 до 48 ГПа) выше.

В то же самое время, значения микротвёрдости образцов алюминиевой фольги в исходном и деформированном состояниях, приведенные в таблице, хорошо коррелируют с результатами работы [15], в которой установлено, что значения H_{μ} пластинок коммерчески чистого Al по мере увеличения степени деформации многократной прокаткой возрастают от примерно 310 до 800 МПа.

Для выяснения природы изменений механических свойств в настоящей работе были проведены рентгенографические исследования деформированных образцов и по результатам полнопрофильного анализа линий (111), (200), (222) и (400) [11] были определены размеры областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ и средние значения микронапряжений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. Поскольку изменения дисперсности структуры наиболее сильно проявляются на рефлексах под малыми углами, а напряжений — на большеугловых отражениях, для иллюстрации влияния деформации на дифракционную картину на рис. 2 приведены экспериментально измеренные профили линий (111) и (400). Как можно видеть из приведенных данных, наиболее заметно влияние деформации проявляется на изменении профиля и ширины линии (400), что связано с изменениями уровня микронапряжений или плотности дислокаций [16]. Рассчитанные по рентгенографическим данным значения $\langle D \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ приведены в таблице.

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что увеличение степени деформации пакета Al-фольг приводит к двукратному снижению размеров о. к. р. и четырёхкратному увеличению микронапряжений, чем и обусловлен рост прочностных характеристик. С другой стороны, исследования показали, что установленный в работе эффект частичного разупрочнения Al-дисков в процессе естественного старения (вылеживания в течение года при комнатной температуре) обусловлен исключительно снятием микронапряжений. Тем не менее относительно высокий уровень механических характеристик состаренных образцов (см. таблицу) позволяет предположить, что в упрочнение Al-образцов основной вклад вносит диспергирование структуры. С этим предположением согласуется тот факт, что определённые рентгенографически размеры о. к. р. в деформированных многократной прокаткой образцах Al с микротвёрдостью 800 МПа были выше (74 нм), чем в дисках, подвергнутых четырехоборотному кручению.

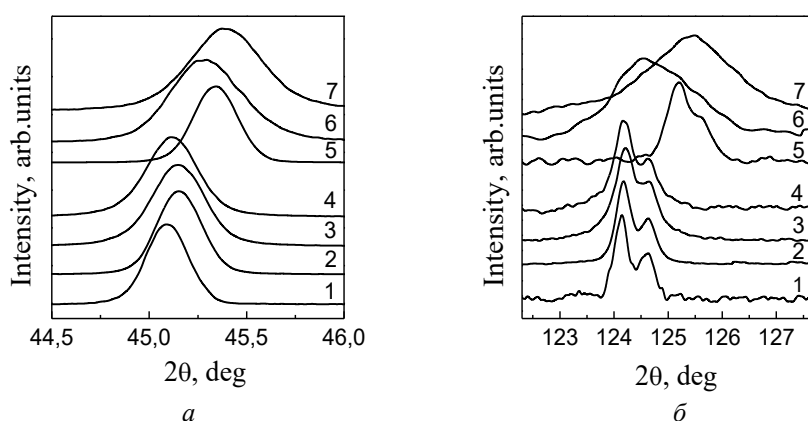


Рис. 2. Экспериментальные профили рентгеновских линий Al (111) (а) и (400) (б):

1 — Al-фольга в исходном состоянии; 2, 3 — Al-фольги, консолидированные по режиму 4 ГПа 1 и 4 оборота соответственно; 4 — образец (3) после естественного старения в течение года; 5 — быстроохлажденная лента сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$; 6, 7 — двухслойные образцы лент сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$, консолидированные по режимам 4 ГПа 1 и 4 оборота соответственно

Из результатов, приведенных на рис. 1 и в таблице, следует также, что все измеренные в испытаниях на изгиб прочностные характеристики консолидированных дисков сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ существенно выше, чем чистого Al, несмотря на несущественное различие структурных параметров. Отмеченное различие обусловлено тем, что в упрочнение сплавов дополнительно к зернограничному и деформационному вносят вклады твердорастворный и дисперсионный механизмы. При этом, как установлено в работе [9, 11], структурные изменения могут меняться немонотонно в зависимости от степени деформации. В частности, как установлено в [11], деформация на один оборот приводит к увеличению постоянной решетки (снижению насыщенности твердого раствора на основе Al) и практически пятикратному увеличению микронапряжений (см. таблицу), что видно по сдвигу положения и размытию профиля линии (400) на рис. 2, б. Увеличение степени деформации приводит к повышению прочностных характеристик, хотя параметры тонкой структуры $\langle D \rangle$ и $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ практически не меняются, однако смещение линии (400) в область больших углов свидетельствует об увеличении концентрации атомов Mn и Fe с относительно малыми размерами в решетке Al.

Как известно (например, [17]), значения механических характеристик материалов зависят не только от метода испытаний, но и часто от размеров образца. По этой причине, как отмечалось выше, механические свойства E_B , σ_m и ε_{pl} , измеренные испытаниями консолидированных дисков на изгиб, носят сравнительный характер. В то же самое время, как установлено многочисленными исследованиями, обобщенными в работе [18], величина твердости имеет универсальный характер и связана с пределом прочности на растяжение простым соотношением $\sigma_f \approx H_\mu / 3$. Примечательно, что микротвердость исследованных в работе образцов меняется аналогично величинам E_B и σ_m , а приведенные в таблице значения соответствуют значениям предела прочности образцов Al и сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$ в пределах 95–400 и 410–900 МПа. Имеющиеся в литературе значения σ_f для деформированного чистого Al (70–310 МПа [15]) и от 500 до 1000 МПа для консолидированных из быстроохлажденных гранул и подвергнутых интенсивной пластической деформации сплавов на основе алюминия [1, 3]) свидетельствуют о корректности результатов, полученных в настоящей работе.

Примечательно, что значения пластической деформации консолидированных Al-фольг (1,1–3,8 %) близки к пластичности прокатанных образцов Al, измеренной испытаниями на растяжение [15]. Если предположить, что такое соответствие существует и для сплавов, то сочетание прочности и пластичности, достигнутое в дисках, консолидированных из быстроохлажденных лент сплава $Al_{95,8}Mn_{3,8}Fe_{0,4}$, свидетельствует о перспективности использования методов интенсивной пластической деформации для консолидации быстроохлажденных сплавов на основе Al для создания высокопрочных и термически устойчивых материалов с низким удельным весом.

Список источников

1. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys / P. V. Liddicoat et al. // *Nat. Commun.* 2010. Vol. 1, Art. 63.
2. *Smithells Metals Reference Book* / Editors: W. F. Gale, T. C. Totemeier. 8th edition. Oxford UK: Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd., 2004.
3. Добаткин В. И., Елагин В. И., Федоров В. М. Быстрозакристаллизованные алюминиевые сплавы. М.: ВИЛС, 1995. 341 с.
4. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progr. Mater. Sci.* 1998. Vol. 43. P. 365–520.
5. 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.
6. Nanostructured $\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_6\text{Co}_2$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A. P. Shpak et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 425. P. 172–177.
7. Nanostructured bulk $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$ 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.
8. Korznikov A. V., Safarov L. M., Laptionok D. V., Valiev R. Z. Structure and properties of superfine-grained iron compacted out of ultradisperse powder // *Acta Metall. Mater.* 1991. Vol. 39. P. 3193–3197.
9. 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.
10. 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. Структура и механические свойства быстроохлажденных сплавов на основе алюминия, консолидированных методом кручения под высоким давлением / Е. А. Свиридова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11, вып. 5. С. 219–225.
12. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining / I. V. Alexandrov et al. // *Nanostruct. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 45–54.
13. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
14. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких материалов. Киев: Наукова думка, 1975. 270 с.
15. Eizadjou M., Manesh H. D., Janghorban K. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grains (UFGs) aluminum strips produced by ARB process // *J. Alloys Comps.* 2009. Vol. 474. P. 406–415.
16. Sanchez-Bajo F., Ortiz A. L., Cumbreira F. L. Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry // *Acta Mater.* 2006. Vol. 54. P. 1–10.
17. Effect of cooling rate on the bending plasticity of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_{30}$ bulk metallic glass / Y. Hu et al. // *J. Alloys Comps.* 2012. Vol. 527. P. 36–39.
18. Zhang P., Li S. X., Zhang Z. F. General relationship between strength and hardness // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 529. P. 62–73.

References

1. Liddicoat P. V. et al. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys. *Nat. Commun.* 2010, vol. 1, art. 63.
2. *Smithells Metals Reference Book*, 8th edition. Editors: W. F. Gale, T. C. Totemeier. Oxford UK, Elsevier Butterworth-Heinemann Ltd., 2004.
3. Dobatkin V. I., Elagin V. I., Fedorov V. M. *Bystrozakristalizovannyye alyuminievyye splavy* [Quickly crystallized aluminum alloys]. Moscow, VILS, 1995, 341 p. (In Russ.).
4. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. *Progr. Mater. Sci.*, 1998, vol. 43, pp. 365–520.

5. 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.
6. Shpak A. P., Varyukhin V., Tkatch V., Maslov V., Beygelzimer Y., Synkov S., Nosenko V., Rassolov S. Nanostructured $\text{Al}_{86}\text{Gd}_6\text{Ni}_6\text{Co}_2$ bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, vol. 425, pp. 172–177.
7. Yavari A. R., Botta Filho W. J., Rodriguez C. A. D., Cardoso C., Valiev R. Z. Nanostructured bulk $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Nd}_5$ prepared by cold consolidation of gas atomized powder using severe plastic deformation. *Scripta Mater.*, 2002, vol. 46, pp. 711–716.
8. Korznikov A. V., Safarov L. M., Laptionok D. V., Valiev R. Z. Structure and properties of superfine-grained iron compacted out of ultradisperse powder. *Acta Metall. Mater.*, 1991, vol. 39, pp. 3193–3197.
9. Brodova I., Bashlykov D., Manukhin A. B., Stolyarov V., Soshnikova E. P. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al–Zr alloy by severe plastic deformation. *Scr. Mater.*, 2001, vol. 44, pp. 1761–1764.
10. Sviridova E. A., Burhoveckij V. V., Cvetkov T. V., Parfenij V. I., Tkachenko V. M., Vasil'ev S. V., Tkach V. I., Sidorova O. V., Nikitin A. S., Kadetova A. V., Aleshina L. A. Структура и механические свойства композитных аморфно-кристаллических материалов на основе алюминия, синтезированных кручением под высоким давлением [Structure and mechanical properties of composite amorphous-crystalline aluminum-based materials synthesized by high-pressure torsion]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Material Science], 2020, vol. 11, issue 4, pp. 156–162. (In Russ.).
11. Sviridova E. A., Cvetkov T. V., Tkachenko V. M., Limanovskij A. I., Sayapin V. N., Vasil'ev S. V., Tkach V. I. Структура и механические свойства быстроохлажденных сплавов на основе алюминия, консолидированных методом кручения под высоким давлением [Structure and mechanical properties of fast-cooled aluminum-based alloys consolidated by high-pressure torsion]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Material Science], 2021, vol. 11, issue 5, pp. 219–225. (In Russ.).
12. Alexandrov I., Zhu Yuntian, Lowe T., Islamgaliev R., Valiev R. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining. *Nanostruct. Mater.*, 1998, vol. 10, pp. 45–54.
13. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskij i elektronno-opticheskij analiz* [Radiographic and electron-optical analysis]. Moscow, MISIS, 2002, 360 p. (In Russ.).
14. 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.
15. Eizadjou M., Manesh H. D., Janghorban K. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grains (UFGs) aluminum strips produced by ARB process. *J. Alloys Comps.*, 2009, vol. 474, pp. 406–415.
16. Sanchez-Bajo F., Ortiz A. L., Cumbreira F. L. Novel analytical model for the determination of grain size distributions in nanocrystalline materials with low lattice microstrains by X-ray diffractometry. *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, pp. 1–10.
17. Hu Y., Yan H. H., Lin T., Li J.F., Zhou Y. H. Effect of cooling rate on the bending plasticity of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_{30}$ bulk metallic glass. *J. Alloys Comps.*, 2012, vol. 527, pp. 36–39.
18. Zhang P., Li S. X., Zhang Z. F. General relationship between strength and hardness. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011, vol. 529, pp. 62–73.

Информация об авторах

Е. А. Свиридова — кандидат физико-математических наук;
Т. В. Цветков — ведущий инженер;
В. М. Ткаченко — кандидат физико-математических наук;
А. И. Лимановский — кандидат физико-математических наук;
В. Н. Саяпин — инженер;
С. В. Васильев — кандидат физико-математических наук;
В. И. Ткач — доктор физико-математических наук.

Information about the authors

K. A. Svyrydova — Cand. Sci. (Physics & Mathematics);

T. V. Tsvetkov — Leading Engineer;

V. M. Tkachenko — Cand. Sci. (Physics & Mathematics);

A. I. Limanovskii — Cand. Sci. (Physics & Mathematics);

V. N. Sayapin — Engineer;

S. V. Vasiliev — Cand. Sci. (Physics & Mathematics);

V. I. Tkatch — Dr. Sci. (Physics & Mathematics).

Статья поступила в редакцию 17.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 17.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 621.762 : 621.777
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.040

СИНТЕЗ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА Ta_4HfC_5 — HfB_2 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Илья Евгеньевич Семенчук¹, Владимир Андреевич Щербаков², Александр Николаевич Грядун³

^{1, 2, 3}*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

¹*semenchuk-ilya@mail.ru*

²*Vladimir@ism.ac.ru*

³*Gryadunov@ism.ac.ru*

Аннотация

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением синтезирован ультратугоплавкий композит Ta_4HfC_5 — HfB_2 с субмикронной структурой и относительной плотностью 0,9. Для синтеза использовали механически активированную в планетарной шаровой мельнице смесь коммерческих порошков Ta, Hf, C и B. Исследована микроструктура и термостойкость композита при нагреве в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

Ключевые слова:

экзотермический синтез, электротепловой взрыв, механическая активация, ультратугоплавкая керамика

Original article

SYNTHESIS OF ULTRA-HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE Ta_4HfC_5 — HfB_2 BY ELECTRO-THERMAL EXPLOSION UNDER PRESSURE

Ilya E. Semenchuk¹, Vladimir A. Scherbakov², Alexander N. Gryadunov³

^{1, 2, 3}*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Russia*

¹*semenchuk-ilya@mail.ru*

²*Vladimir@ism.ac.ru*

³*Gryadunov@ism.ac.ru*

Abstract

An ultra-high-temperature ceramic Ta_4HfC_5 — HfB_2 with a submicron structure and a relative density of 0.9 was synthesized by electro-thermal explosion (ETE) under pressure. A mixture of Ta, Hf, C and B powders prepared by mechanical activation (HEBM) in a planetary ball mill was used for synthesis. The heat resistance of composites was searched at heating in the flame of an oxygen-acetylene burner.

Keywords:

exothermic synthesis, electro-thermal explosion, HEBM, ultra-high-temperature ceramic

Карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы являются тугоплавкими соединениями, образующими непрерывный ряд твердых растворов, что обусловлено одинаковой сингонией и близкими параметрами кристаллических решеток. Эти соединения обладают уникальными физико-механическими характеристиками и являются перспективными для использования в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей промышленности, катализе и др.

Керамические композиты получают в основном печным синтезом, горячим прессованием, электроискровым спеканием порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требуют значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей. В Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова Российской академии наук разработан эффективный способ получения ультратугоплавких композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме ЭТВ и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. На рис. 1 представлена схема лабораторной установки для синтеза в режиме ЭТВ.

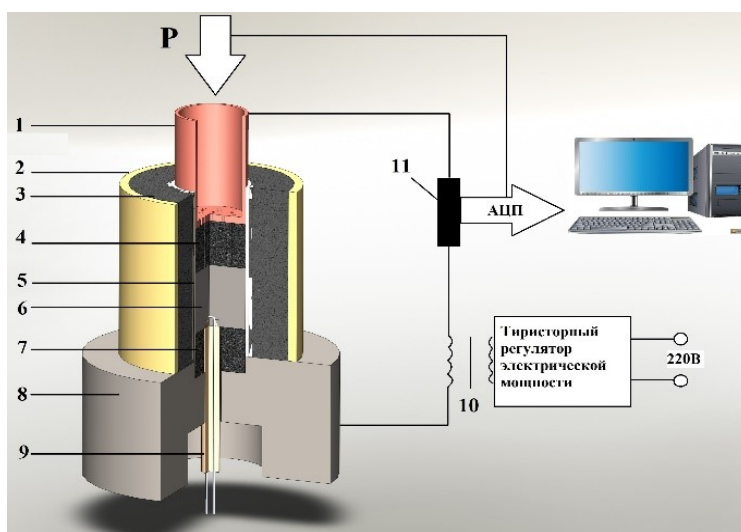
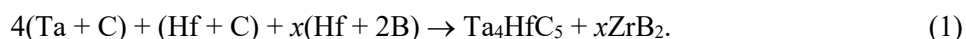


Рис. 1. Схема лабораторной установки для синтеза ультратугоплавкого композита методом ЭТВ под давлением: 1 — пуансон-электрод; 2 — стальной корпус пресс-формы; 3 — керамический теплоизолятор; 4, 7 — промежуточные графитовые пуансоны; 5 — керамическая втулка; 6 — исследуемый образец; 8 — основание пресс-формы; 9 — термопара в керамической соломке

В настоящей работе исходные смеси 1–3 (таблица), использованные в экспериментах, были приготовлены в соответствии со следующей общей схемой реакции:



Массовое содержание компонентов в смесях 1–3

| Содержание, мас. % | | | | | |
|--------------------|-----------|-------|-------|------|------|
| Номер смеси | x, мас. % | Ta | Hf | C | B |
| 1 | 0 | 75,97 | 18,99 | 5,04 | 0 |
| 2 | 20 | 60,78 | 33,03 | 4,03 | 2,16 |
| 3 | 40 | 45,58 | 47,07 | 3,02 | 4,32 |

Представлены результаты по получению ультратугоплавкого композита Ta_4HfC_5 — HfB_2 с субмикронной структурой методом ЭТВ под давлением. Изучено влияние длительности механической активации смеси порошков Ta, Hf, C и B в гексане на характеристики реакционной смеси порошков и формирование фазового состава керамического композита. Установлено, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и гафния в течение 5–90 мин, на второй — к полученной смеси активированных металлических порошков добавляется сажа и бор и продолжается смешивание в течение четырех минут. Показано, что в ходе активированного смешивания в гексане разрушились кристаллические структуры металлических частиц и образовались зародыши новой фазы в виде твердого раствора карбидов тантала и гафния. Количество этой фазы возрастает с увеличением времени мехобработки. При смешивании в течение 60 мин содержание связанного углерода $S_{\text{св}}$ достигает 1,55 % мас., что соответствует 30 %-му переходу исходных металлов в карбидную фазу. Образование карбидов при механоактивации порошков переходных металлов в гексане связано с распадом жидкого углеводорода, продукты распада которого взаимодействуют с металлами с образованием карбидов и карбогидридов. Это позволило при экзотермическом синтезе получить однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния с субмикронной структурой и остаточной пористостью 10 % (рис. 2). Полученные образцы изучали с помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

На рисунке 3 показана микроструктура синтезированного композита после нагрева кислородно-ацетиленовой горелкой при температуре 3000 °С. Видно, что структура композита изменилась в поверхностном слое толщиной 100 мкм. Это проявляется в уменьшении пористости поверхностного слоя (рис. 3, *a*) и изменении его фазового состава (рис. 3, *b*). В отличие от внутренней части образца, которая содержит твердый раствор Ta_4HfC_5 и HfB_2 , поверхностный слой содержит карбид тантала (светлая фаза) и оксид гафния (серая фаза). Таким образом, твердый раствор в поверхностном слое превращается в композит, состоящий из карбида тантала и оксида гафния. Учитывая малую толщину окисленного поверхностного слоя, можно сделать вывод, что композит $Ta-Hf-C-B$ обладает высокой термостойкостью при нагреве в пламени кислородно-ацетиленовой горелки.

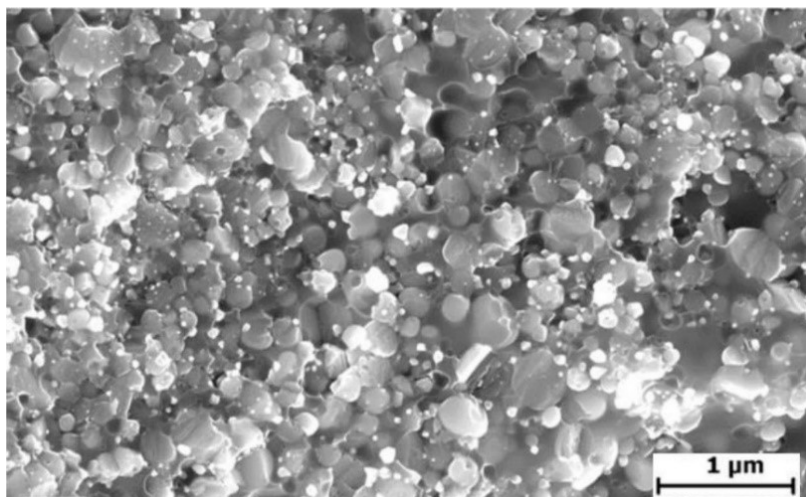


Рис. 2. Микроструктура композита, полученного из смеси 2, приготовленной механической активацией в течении 40 мин

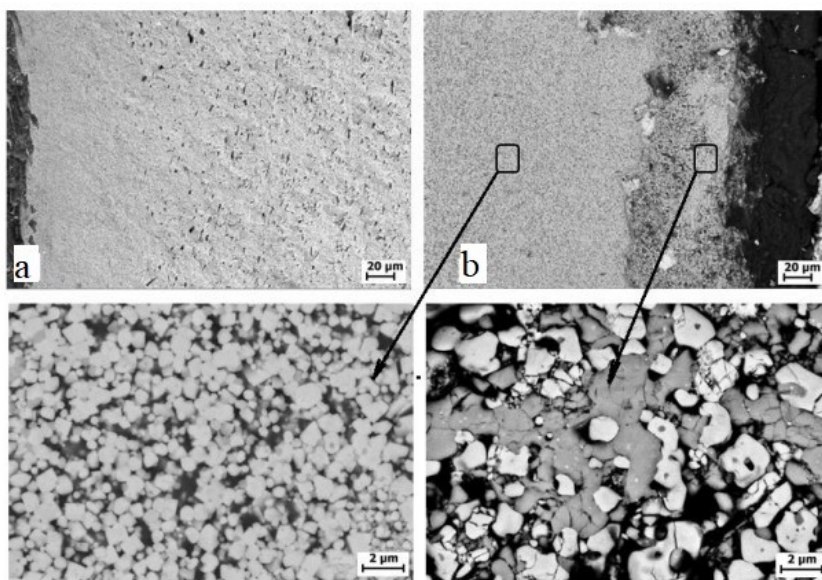


Рис. 3. Микроструктура композитов, полученных из смесей 1 (*a*) и 2 (*б*), подвергнутых механической активации в течении 40 мин и нагреву кислородно-ацетиленовой горелкой в течение 1 мин

Информация об авторах

И. Е. Семенчук — младший научный сотрудник;
В. А. Щербаков — доктор физико-математических наук;
А. Н. Грядун — кандидат технических наук.

Information about the authors

I. E. Semenchuk — Junior Researcher;
V. A. Scherbakov — Dr. Sc. (Physics & Mathematics);
A. N. Gryadunov — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 09.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 09.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 535 : 361 : 456.34 : 882
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.041

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РАЗНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

**Максим Владимирович Смирнов¹, Николай Васильевич Сидоров²,
Михаил Николаевич Палатников³, Виталий Борисович Пикулев⁴**

*^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹m.smirnov@ksc.ru

²n.sidorov@ksc.ru

³m.palatnikov@ksc.ru

⁴Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, pikulev@petsu.ru

Аннотация

Исследовано влияние состава, типа, концентрации легирующего элемента и технологий легирования на фотолюминесценцию номинально чистых и легированных Zn (Mg) кристаллов LiNbO₃. Фотолюминесценция не зависит от типа легирующего элемента, а повышение стехиометрии приводит к её снижению. В слаболегированных кристаллах LiNbO₃ наблюдается уменьшение свечения центра Nb_{Nb} — Nb_{Li}, в сильнолегированных — доминирует эмиссия Nb_{Nb}O₆-группы. Кристаллы LiNbO₃: Zn (Mg), полученные методом гомогенного легирования, показывают излучение двух центров Nb_{Nb}–Nb_{Li} и Nb_{Nb}O₆-групп.

Ключевые слова:

фотолюминесценция, ниобат лития, прямое и гомогенное легирование, биполярны, температурное тушение

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 20–33–90078.

Original article

LUMINESCENCE PROPERTIES OF NOMINALLY PURE AND DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS GROWN BY DIFFERENT TECHNOLOGIES

Maxim V. Smirnov¹, Nikolay V. Sidorov², Michail N. Palatnikov³, Vitaly B. Pikulev⁴

*^{1, 2, 3}J. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹m.smirnov@ksc.ru

²n.sidorov@ksc.ru

³m.palatnikov@ksc.ru

⁴Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, pikulev@petsu.ru

Abstract

The dependence of photoluminescence of nominally pure and Zn (Mg)-doped lithium niobate crystals on composition, kind, concentration of doped element and doping technology, was observed. The photoluminescence did not depend on doped element kind and was decreased with increasing in stoichiometry. A decrease in the luminescence of Nb_{Nb}–Nb_{Li} centers was observed in weakly Zn (Mg)-doped LiNbO₃ crystals, the emission of Nb_{Nb}O₆ groups dominated in strongly ones. LiNbO₃: Zn (Mg) crystals obtained by homogeneous doping had the emission of both Nb_{Nb} — Nb_{Li} centers and Nb_{Nb}O₆-groups.

Keywords:

photoluminescence, lithium niobate, direct and homogeneous doping, bipolarons, luminescence quenching

Acknowledgments:

the work is supported by the Russian Foundation for Basic Research grant number 20–33–90078.

На протяжении десятилетий продолжают исследования влияния состава, типа легирующего элемента, концентрации, технологий легирования и выращивания на физические свойства сегнетоэлектрического монокристалла ниобата лития (LiNbO₃), широко применяемого в качестве функционального материала в устройствах электронной техники (энергонезависимых элементах памяти, модуляторах на поверхностных акустических волнах, частотных фильтрах, нелинейных преобразователях, элементах интегральных фотонных устройств и т. д.) [1, 2]. Ключевым фактором в формировании фоторефрактивных, сегнетоэлектрических, нелинейных и диэлектрических свойств кристалла ниобата

лития является наличие в кристаллической решетке точечных собственных и примесных дефектов, а также сложных дефектных комплексов. Регулирование плотности дефектов и их типа является актуальной задачей современного оптического материаловедения и ростовых технологий.

Важным точечным дефектом кристаллической решетки кристалла ниобата лития является ниобий в позиции лития — Nb_{Li} . В стехиометрическом кристалле $LiNbO_3$ его количество минимально, а в конгруэнтном кристалле — максимальное (~ 1 мол. %) [2]. Для сохранения электронейтральности решётки кристалла на один дефект Nb_{Li} образуется четыре вакансии по литию V_{Li} (модель литиевых вакансий), либо на пять дефектов Nb_{Li} приходится четыре дефекта V_{Nb} (модель ниобиевых вакансий) [2]. Считается, что модель литиевых вакансий является доминирующей. При комнатной температуре стабильна синглетная биполярная пара $Nb_{Nb}-Nb_{Li}$ в отожжённых в вакууме кристаллах ниобата лития [2]. В слаболегированных кристаллах $LiNbO_3 : Mg$ и $LiNbO_3 : Zn$ происходит изоморфное внедрение легирующего элемента в позиции лития и при этом уменьшается количество дефектов Nb_{Li} . В сильно легированных кристаллах $LiNbO_3 : Mg$ и $LiNbO_3 : Zn$ может образоваться дефект самокомпенсации $Me_{Li} - Me_{Nb}$ (Me — легирующий элемент) [3]. Совокупность дефектов в сегнетоэлектрике образуют в запрещенной зоне кристалла донорные и акцепторные уровни энергии разного залегания. При возбуждении в области фундаментального поглощения это приводит к перераспределению фотовозбуждённых носителей заряда по излучательным и безизлучательным каналам релаксации, что ведёт к множеству разнообразных путей их релаксации через локализованные уровни энергии. Фотолюминесценция позволит установить характер этих путей и их зависимость от различных факторов, структурных и технологических.

В данной работе представлено исследование влияния состава, типа легирующего элемента, его концентрации, технологии синтеза шихты и метода легирования на оптические свойства кристаллов ниобата лития различного состава и генезиса. Исследовались кристаллы, полученные методом Чохральского в воздушной атмосфере на установке «Кристалл-2». Номинально чистые кристаллы были получены из расплава с различным содержанием Li_2O : 58,6 и 48,6 мол. % ($LiNbO_{3стех.}$ и $LiNbO_{3конг.}$ соответственно). Легирование осуществлялось тремя методами: прямым, гомогенным и твердофазным. Прямой метод заключается в добавлении оксида металла в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля. При гомогенном легировании для получения шихты используют прекурсор $Nb_2O_5 : Me$. Твердофазное легирование подробно описано в работе [4]. Состав легированных кристаллов приведен в таблице. Гомогенизация расплава достигалась путём выдержки в течение 2 ч на ≈ 200 °С выше температуры кристаллизации. Грануляция шихты ниобата лития осуществлялась по методике, разработанной в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра Российской академии наук [4]. Подробно методика выращивания монокристаллов и приготовление шихты описаны в работах [5, 6]. Концентрация следовых примесей составляла Mn, V, Mg, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Co, Mo, Si, Fe, Ti, Al, Ca $\leq 10^{-4}$ – 10^{-3} вес. %.

Состав легированных кристаллов ниобата лития различного генезиса

| Кристалл | Методы выращивания монокристаллов |
|----------------|---|
| $LiNbO_3 : Zn$ | Прямое легирование: 0,07 и 4,52 мол. % Гомогенное легирование: 4,69 мол. % |
| $LiNbO_3 : Mg$ | Прямое легирование: 0,19 мол. % Твердофазное легирование: 5,29 мол. % Гомогенное легирование: 5,29 мол. % |

Монодоменизация кристаллов осуществлялась методом высокотемпературного электродиффузионного отжига, контроль степени монодоменности — методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ($d_{33ст}$) кристаллической були.

Образцы для исследований имели форму прямоугольных параллелепипедов (размеры $\sim 8 \cdot 7 \cdot 6$ мм³), ребра которых совпадали по направлению с кристаллографическими осями X , Y , Z (Z — полярная ось кристалла). Для снятия термоупругих напряжений и накопления поверхностного заряда грани параллелепипедов тщательно полировались.

Спектры фотolumинесценции были зарегистрированы с помощью спектрографа SOL SL–100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu). Спектральный диапазон измерений составлял от 380 до 700 нм. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный He–Cd-лазер ($\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм, 15 мВт). Измерение спектрально-температурных зависимостей фотolumинесценции проводилось в диапазоне от 30 до 90 °С с шагом 5 °С. Каждый фотolumинесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал.

Спектры фотolumинесценции исследованных кристаллов представлены на рис. 1. В видимой области наблюдается широкое асимметричное гало люминесценции, положение которого зависит от концентрации легирующей примеси и метода легирования. В номинально чистых кристаллах LiNbO_3 конг. и LiNbO_3 стех. и слаболегированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,07 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (0,19 мол. %) главный максимум наблюдается при ~ 600 нм. Данный максимум обусловлен излучательной рекомбинацией собственных дефектов [7]. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [8], в кристалле LiNbO_3 конгруэнтного состава наблюдаются избыточные атомы ниобия, которые изоморфно внедряются в регулярные литиевые позиции. С повышением стехиометрии концентрация дефектов Nb_{Li} уменьшается, и в кристалле LiNbO_3 стехиометрического состава она минимальна. Данный дефект, являющийся глубокой электронной ловушкой, образует стабильную синглетную биполярную пару $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$. Согласно работам [2, 9], его оптический переход находится в видимой области спектра (при 2,0–2,5 эВ). Кроме того, дефект Nb_{Li} выступает в качестве полярона малого радиуса (“bound polaron”), излучение которого наблюдается в области полярной люминесценции ближнего ИК-диапазона [10]. Регулирование количества дефектов Nb_{Li} можно добиться путём выращивания кристалла из конгруэнтного расплава с добавлением легирующего оксида металла (ZnO , MgO и др.) [6]. Легирующий катион Me^{2+} встраивается в позиции лития с вытеснением избыточного ниобия вплоть до полного исчезновения дефектов Nb_{Li} при $\text{Mg} = 3$ ат. %, $\text{Zn} = 5,2$ ат. % [2, 3]. Таким образом, в номинально чистых и слабо легированных цинком и магнием кристаллах ниобата лития основная доля излучения приходится на центр свечения в виде биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$. В кристалле LiNbO_3 конг. преобладает интенсивность свечения (на ~ 83 %) относительно кристалла LiNbO_3 стех.. Наличие в кристалле LiNbO_3 цинка и магния приводит к уменьшению свечения биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ на 58 и 36 % вследствие уменьшения количества дефектов Nb_{Li} .

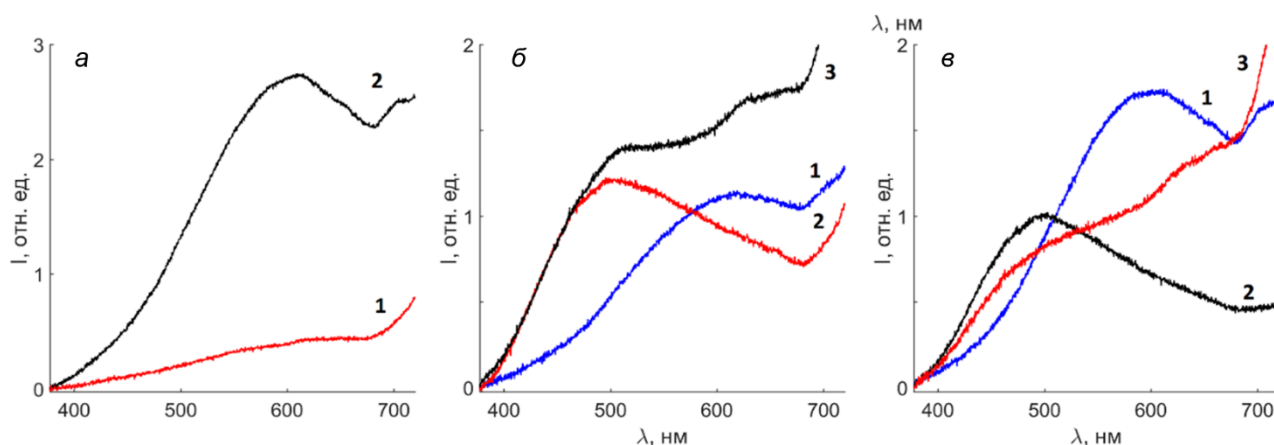


Рис. 1. Спектры фотolumинесценции кристаллов ниобата лития:
a — LiNbO_3 стех. (1), LiNbO_3 конг. (2); *б* — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,07) (1), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,52) (2), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,69) (3);
в — $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (0,19) (1), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29) (2), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %, гомогенное легирование) (3)

В сильнолегированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,52 и 4,69 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %) гало смещается в коротковолновую область спектра на ~ 100 нм. Данное смещение не зависит от типа легирующего элемента (Mg, Zn). При высоких концентрациях легирующей примеси отсутствует собственный дефект Nb_{Li} . Следовательно, основная излучательная рекомбинация основных ниобиевых групп $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ может увеличиваться за счёт уменьшения соотношения $\text{Nb}_{\text{Nb}} / \text{Nb}_{\text{Li}}$. Однако в работах излучательная рекомбинация $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{O}$ наблюдается при 440–460 нм [11]. Вероятно, влияние электростатического поля избыточного заряда катиона металла, а также, согласно механизму электроотрицательности, образование одной вакансии по литию вблизи дефекта Me_{Li} [2] приводят к излучению $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ -группы при 500 нм. При этом увеличение концентрации цинка в кристалле с 4,52 на 4,69 мол. % приводит к увеличению интенсивности максимума при 500 нм (см. рис. 1). Стоит отметить, что в гомогенно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,69 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %) наблюдается однородное распределение интенсивности свечения с «зелёной» до «красной» области спектра в отличие от метода прямого легирования расплава, в котором явно наблюдается максимум при ~ 500 нм. Следовательно, в гомогенно легированных кристаллах наблюдается большее число каналов рекомбинации за счёт большего числа дефектов решетки.

На рисунке 2 приведены экспериментальные зависимости интегральной интенсивности свечения от температуры исследуемых кристаллов, которая также характеризует наблюдаемые процессы тушения фотолюминесценции. С ростом температуры наблюдается падение интенсивности свечения всех исследуемых образцов в видимой области спектра. Кроме того, наблюдается две компоненты тушения, одна из которых связана с тушением хвоста люминесценции в ближней ИК-области спектра. Таким образом, излучательная рекомбинация биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ сильно зависит от температуры кристалла.

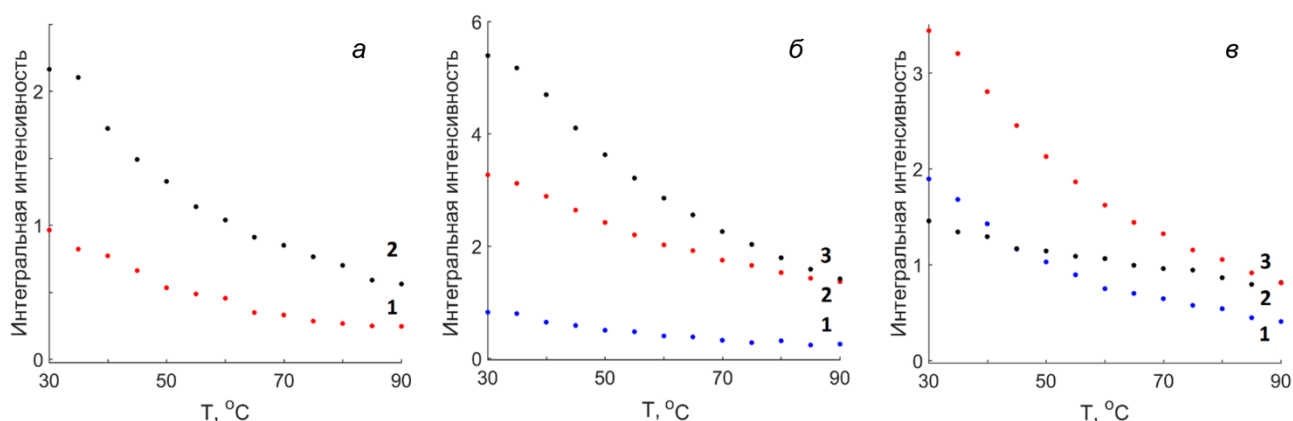


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции от температуры исследуемых кристаллов: *a* — $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ (2); *б* — $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,07) (1), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,52) (2), $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,69) (3); *в* — $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (0,19) (1), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29) (2), $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %, гомогенное легирование) (3)

Из рисунка 2 видно, что наибольшее тушение эмиссии биполярной пары наблюдается в номинально чистом кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$. По-видимому, остаётся остаточная люминесценция биполярной пары в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ за счёт тушения люминесценции. В слаболегированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,07 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (0,19 мол. %) происходит монотонное уменьшение интенсивности люминесценции. Аддитивный характер наличия двух полос излучения (биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ и основных ниобиевых $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ -групп) усложняет картину анализа люминесценции в гомогенно легированных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,69 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %). Однако в сильнолегированных кристаллах наблюдается менее подверженная температурному тушению люминесценция в видимой области спектра за счёт доминирования полосы излучения от основной ниобиевой $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ -группы.

Таким образом, путём качественного анализа установлено, что фотолюминесценция в видимой области спектра кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ различного состава и генезиса зависит от состава, концентрации легирующей примеси и технологии легирования. В номинально чистых кристаллах преобладает свечение от биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$, интенсивность которого минимальна в кристалле $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$. Малая концентрация легирующей примеси Zn и Mg (0,07 и 0,19 мол. % соответственно) в кристалле LiNbO_3 приводит к уменьшению свечения связки $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ за счёт вытеснения избыточного ниобия из литиевых позиций. В сильнолегированных кристаллах наблюдается смещение полосы излучения на 100 нм в коротковолновую область спектра и не зависит от типа легирующей примеси. Данная полоса обусловлена излучением $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ -группы вблизи дефекта Me_{Li} . Кристаллы $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (4,69 мол. %) и $\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$ (5,29 мол. %), полученные по технологии гомогенного легирования, показывают в равной степени излучение от двух центров свечения ($\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$ и $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{O}_6$ -группы). Излучательная рекомбинация биполярной пары $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$ подвержена температурному тушению.

Список источников

1. Sumets M. P., Dybov V. A., Ievlev V. M. LiNbO_3 film: potential application, synthesis technique, structure, properties // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53, N 13. P. 1361–1377.
2. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров, Т. Р. Волк, Б. Н. Маврин, В. Т. Калинин. М.: Наука, 2003. 255 с.
3. Volk T., Maximov B., Chernay T., Rubinina N., Wohlecke M., Simonov V. Photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals related to the defect structure // *Appl. Phys. B*. 2001. V. 72. P. 647–652.
4. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Бирюкова И. В., Щербина О. Б., Калинин В. Т. Гранулированная шихта для выращивания монокристаллов ниобата лития // *Перспективные материалы*. 2011. № 2. С. 93–97.
5. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Бобрева Л. А., Климин С. А. Комплексные дефекты в стехиометрических кристаллах ниобата лития, полученных по разным технологиям // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55, № 4. С. 395–399.
6. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, О. В. Макарова, И. В. Бирюкова. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
7. Emond M. H. J., Wiegel M., Blasse G., Feigelson R. Luminescence of stoichiometric lithium niobate crystals // *Mat. Res. Bull.* 1993. 28 (10). P. 1025–1028.
8. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // *Acta. Cryst.* 1986. B 42. P. 61–68.
9. Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А. Электронная структура глубоких центров в LiNbO_3 // *Физика твердого тела*. 1998. 40 (6). С. 1109–1116.
10. Kostritskii S. M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Gated luminescence in as-grown and reduced undoped LiNbO_3 crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. V. 416. P. 012033-1–012033-6.
11. Fischer C., Wohlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in LiNbO_3 // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1993. V. 137. P. 247–255.

References

1. Sumets M. P., Dybov V. A., Ievlev V. M. LiNbO_3 film: potential application, synthesis technique, structure, properties. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 53, no. 13, pp. 1361–1377.
2. 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]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p. (In Russ.).
3. Volk T., Maximov B., Chernay T., Rubinina N., Wohlecke M., Simonov V. Photorefractive properties of $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ crystals related to the defect structure. *Appl. Phys. B*, 2001, vol. 72, pp. 647–652.
4. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Biryukova I. V., Shcherbina O. B., Kalinnikov V. T. Granulirovannaya shihta dlya vyrashchivaniya monokristallov niobata litiya [Granulated charge for growing lithium niobate single crystals]. *Perspektivnye materialy* [Promising Materials], 2011, no. 2, pp. 93–97. (In Russ.).

5. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Bobreva L. A., Klimin S. A. Kompleksnye defekty v stekhiometricheskikh kristallakh niobata litiya, poluchennyh po raznym tekhnologiyam [Complex defects in stoichiometric lithium niobate crystals obtained by different technologies]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2019, vol. 55, no. 4, pp. 395–399. (In Russ.).
6. 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 technology of heavily alloyed lithium niobate crystals]. Apatity, KNC RAN, 2017, 241 p. (In Russ.).
7. Emond M. H. J., Wiegel M., Blasse G., Feigelson R. Luminescence of stoichiometric lithium niobate crystals. *Mat. Res. Bull.*, 1993, 28 (10), pp. 1025–1028.
8. Abrahams S. C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta. Cryst.*, 1986, B 42, pp. 61–68.
9. Ahmadullin I. Sh., Golenishchev-Kutuzov V. A., Migachev S. A. Elektronnaya struktura glubokikh centrov v LiNbO_3 [Electronic structure of deep centers in LiNbO_3]. *Fizika tverdogo tela* [Solid State Physics], 1998, 40 (6), pp. 1109–1116. (In Russ.).
10. Kostritskii S. M., Aillerie M., Margueron S., Bourson P. Gated luminescence in as-grown and reduced undoped LiNbO_3 crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, vol. 416, pp. 012033-1–012033-6.
11. Fischer C., Wohlecke M., Volk T., Rubinina N. Influence of the damage resistant impurities Zn and Mg on the UV-excited luminescence in LiNbO_3 . *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1993, vol. 137, pp. 247–255.

Информация об авторах

М. В. Смирнов — аспирант;

Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор;

М. Н. Палатников — доктор технических наук;

В. Б. Пикулев — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

M. V. Smirnov — Postgraduate;

N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics & Mathematics), Professor;

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering);

V. B. Pikulev — C. Sc. (Physics & Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.

The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 546.723 : 66.061.35
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.042

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Артем Юрьевич Соколов¹, Александр Георгиевич Касиков²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*aiu.sokolov@ksc.ru*

²*a.kasikov@ksc.ru*

Аннотация

Работа посвящена экстракционному извлечению железа (III) из хлоридных растворов элементов подгруппы железа октанол-2, октанол-1 и их смесью в соотношении 1 : 1. Проведено сравнение влияния высаливающей способности катионов металлов на экстракцию железа (III). Установлено, что при концентрации хлорид-иона в растворе 6 моль / дм³ высаливающая способность увеличивается в ряду Fe²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, железо (III), хлоридный раствор, высаливание

Original article

THE INFLUENCE OF IRON SUBGROUP ELEMENTS ON THE SOLVENT EXTRACTION OF IRON (III) FROM CHLORIDE SOLUTIONS WITH OXYGEN-CONTAINING EXTRACTANTS

Artem Yu. Sokolov¹, Alexander G. Kasikov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*aiu.sokolov@ksc.ru*

²*a.kasikov@ksc.ru*

Abstract

The article is devoted to the solvent extraction of iron (III) from chloride solutions of iron subgroup elements by octanol-2, octanol-1, and their mixture in the ratio of 1 : 1. The influence of the salting-out ability of metal cations on iron (III) extraction was compared. It has been established that at a chloride ion concentration of 6 mol / dm³ the salting-out effect increases in the series Fe²⁺ < Co²⁺ < Ni²⁺.

Keywords:

solvent extraction, iron (III), chloride solution, salting-out

Железо присутствует практически во всех промышленных никелевых и кобальтовых рудах [1], что приводит к необходимости его удаления из производственных растворов при гидрометаллургическом получении никеля и кобальта. Обычно железо удаляют гидролитическим методом с образованием железистого кека [2]. Однако отвальный железистый кек не только наносит вред окружающей среде при захоронении, но и содержит соосаждённые цветные металлы, которые выводятся с кеком из производственного цикла [3]. Помимо этого, при травлении металлопродукции в сталелитейной промышленности раствором хлорного железа, образуются растворы, содержащие как двух-, так и трёхвалентное железо, которые в дальнейшем также необходимо перерабатывать [4]. В связи с этим требуется поиск альтернативного способа удаления железа из хлоридных растворов металлов подгруппы железа, в качестве которого может выступать жидкостная экстракция.

Ранее нами было показано, что железо эффективно извлекается алифатическими кетонами, спиртами и их смесями из растворов, где в качестве матричного компонента выступал хлорид никеля (II) [5]. Однако присутствие соляной кислоты не даёт возможности точного определения влияния непосредственно никеля (II) на экстракцию железа. В связи с чем нами изучено влияние элементов-высаливателей подгруппы железа на экстракционное извлечение Fe (III) из водных растворов хлоридов железа (II), кобальта (II) и никеля (II).

Методика эксперимента, оборудование и реактивы

Жидкостная экстракция проводилась интенсивным перемешиванием смеси водной (В) и органической (О) фаз 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 при соотношении О : В = 1 : 5.

Для приготовления хлоридных модельных растворов хлорида железа (III) навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде. Соли соответствовали марки «х. ч.». В качестве экстрагентов использовали октанон-2 и октанол-1 марки «ч.».

Концентрацию железа, никеля и кобальта в реэкстракте определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «Квант-2А». Концентрацию металлов в органической фазе ($C_{\text{орг.}}$) и рафинате ($C_{\text{раф.}}$), а также степень извлечения (E) и коэффициент распределения (D) определяли по формулам:

$$C_{\text{орг.}} = \frac{C_{\text{реэкс.}} \times V_{\text{в.}}}{V_{\text{о.}}}; \quad (1)$$

$$C_{\text{раф.}} = C_{\text{исх.}} - C_{\text{орг.}}; \quad (2)$$

$$E = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{исх.}}} \times 100 \%; \quad (3)$$

$$D = \frac{C_{\text{орг.}}}{C_{\text{раф.}}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{исх.}}$ — концентрация металла в исходном растворе, г / дм^3 ; $C_{\text{реэкс.}}$ — концентрация металла в реэкстракте, г / дм^3 ; $V_{\text{в.}}$ — объём водной фазы при реэкстракции, дм^3 ; $V_{\text{о.}}$ — объём органической фазы при реэкстракции, дм^3 .

Результаты и их обсуждение

В ходе работы изучалось влияние концентрации металлов VIII группы подгруппы железа (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) на экстракционное извлечение железа (III) октанолом-1, октанонем-2 и их смесью в соотношении 1 : 1 (смесь).

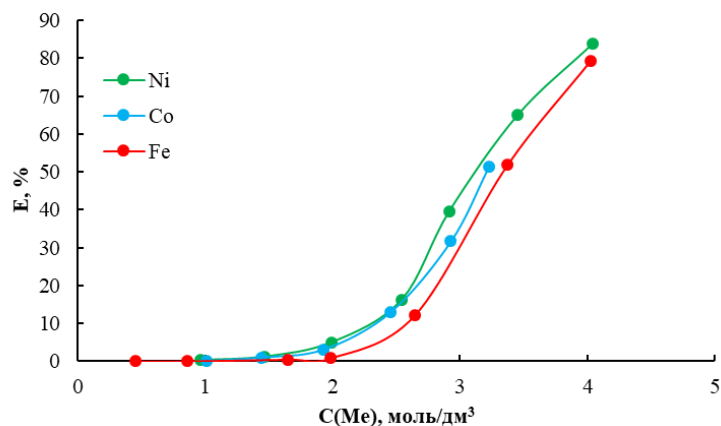


Рис. 1. Влияние концентрации высаливателя на экстракцию железа (III) октанолом-1, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, О : В = 1 : 1, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ мин}$

При экстракции железа (III) октанолом-1 установлено, что при концентрации высаливателя менее 2 моль / дм^3 степень извлечения Fe (III) на фоне изучаемых хлоридов металлов не превышала 10 % (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации металлов происходило резкое увеличение извлечения железа (III), которое достигало 50 % при концентрации порядка 3 моль / дм^3 . С дальнейшим ростом концентрации никеля (II) и железа (II) также наблюдается увеличение экстракционной способности октанолом-1, что приводит к извлечению Fe (III) на 79 и 82 % на фоне Fe (II) и Ni

соответственно при их концентрации 4 моль / дм³. В связи с меньшей растворимостью $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по отношению к $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6] не представляется возможным достичь концентрации 4 моль / дм³ по кобальту при температуре 20 °С, поэтому максимальная степень извлечения наблюдалась при его концентрации ~ 3,2 моль / дм³ и составила 51,5 %.

Аналогичная зависимость прослеживается и при извлечении железа (III) октанол-2 и смесью (табл. 1). Наблюдается постепенное увеличение экстракции Fe^{3+} при концентрации высаливателя более 2 моль / дм³. При этом при концентрации металлов 3 моль / дм³ степень извлечения октанол-2 и смесью значительно выше, чем октанол-1. Представленные результаты согласуются с ранее полученными данными о большей экстракционной способности октанона-2 к железу (III) по сравнению с октанол-1, а также о наличии синергетного эффекта при использовании смесей спиртов и кетонов [5].

Таблица 1

Зависимость степени извлечения железа (III) октанол-2 и смесью от концентрации высаливателя

| $C(\text{Ni}^{2+})$, моль / дм ³ | Экстрагент | | $C(\text{Co}^{2+})$, моль / дм ³ | Экстрагент | | $C(\text{Fe}^{2+})$, моль / дм ³ | Экстрагент | |
|---|------------|-------|---|------------|-------|---|------------|-------|
| | октанон-2 | смесь | | октанон-2 | смесь | | октанон-2 | смесь |
| 0,96 | 0,04 | 0,10 | 1,00 | 0,01 | 0,13 | 0,45 | 0,09 | 0,33 |
| 1,46 | 0,44 | 2,11 | 1,44 | 0,42 | 1,42 | 0,86 | 0,62 | 1,71 |
| 1,99 | 3,13 | 13,63 | 1,92 | 2,77 | 10,47 | 1,65 | 2,01 | 2,05 |
| 2,53 | 17,15 | 40,68 | 2,45 | 13,47 | 36,78 | 1,98 | 3,89 | 4,34 |
| 2,91 | 52,60 | 75,00 | 2,92 | 44,79 | 67,18 | 2,64 | 18,35 | 18,35 |
| 3,45 | 79,69 | 85,27 | 3,22 | 69,30 | 80,69 | 3,37 | 56,40 | 75,64 |
| 4,03 | 91,13 | 91,62 | – | – | – | 4,02 | 85,40 | 87,10 |

Примечание. $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ мин}$.

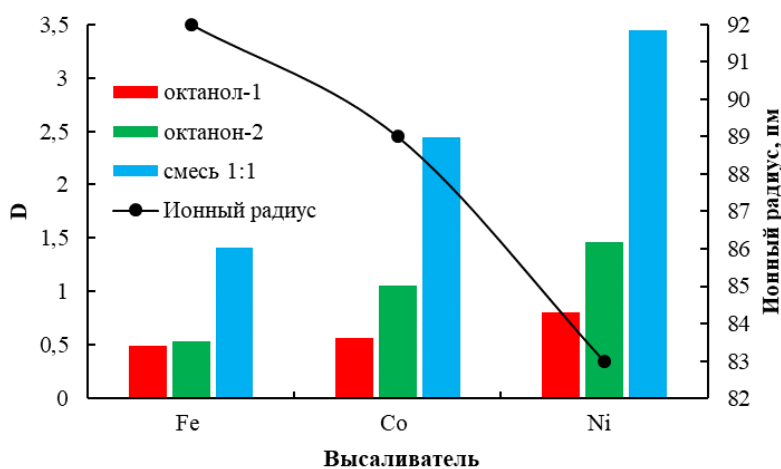


Рис. 2. Влияние ионного радиуса иона высаливателя на экстракцию железа (III). $C(\text{Me}) = 3 \text{ моль} / \text{дм}^3$, $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ г} / \text{дм}^3$, $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ мин}$

При сравнении высаливающей способности катионов подгруппы железа при концентрации высаливателя 3 моль / дм³ установлено, что высаливающая способность увеличивается в ряду $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ (рис. 2). Результаты подтверждают, что с ростом ионного радиуса катиона его высаливающая способность снижается и согласуются с полученными нами ранее данными [7]. Также подобная зависимость может быть связана и с состоянием железа (II), кобальта (II) и никеля (II) в концентрированных водных растворах их хлоридных солей. Так, металлы в концентрированных водных растворах хлоридных солей присутствуют в формах: никель (II) — $\text{Ni}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\text{Ni}[(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}^+$ [8], кобальт (II) — $\text{Co}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $\text{Co}[(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}^+$ [8], в то время как железо (II) — $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}^+$ и $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2^0$ [9]. В связи с тем что в растворе двухвалентное железо существует в виде

координационных соединений, в которых хлор входит во внутреннюю структуру лиганда, для переноса хлора к Fe (III) с образованием экстрагируемого соединения HFeCl_4 [10] необходимо разрушение существующего аквахлорокомплекса железа (II). В то же время никель (II) и кобальт (II) в растворе преобладают в форме катионных аквакомплексов, в которых хлор либо отсутствует, либо находится во внешней координационной сфере, что говорит об отсутствии необходимости разрушения структуры комплексного соединения и, следовательно, о меньшей затрате энергии для переноса хлора к Fe (III), что также может влиять на полученную зависимость высаливающей способности металлов.

Как упоминалось выше, железо (III) экстрагируется нейтральными экстрагентами по гидратно-сольватному механизму и переходит в органическую фазу в виде хлоржелезистой кислоты (HFeCl_4) [10]. В связи с этим проведено сравнение экстракции железа (III) из хлоридных никелевых растворов без кислоты и с добавкой 0,1 моль / дм^3 HCl при концентрации никеля (II) 4 моль / дм^3 (табл. 2). Установлено, что введение малого количества кислоты положительно влияет на извлечение — наблюдается его рост на 2,3, 1,6 и 5,3 % для октанола-1, октанона-2 и их смеси соответственно.

Таблица 2

Влияние введения соляной кислоты на экстракцию железа из раствора NiCl_2

| Экстрагент | Раствор NiCl_2 | Раствор $\text{NiCl}_2 + 0,1$ моль / дм^3 HCl |
|------------|-------------------------|--|
| | $E(\text{Fe}^{3+}), \%$ | |
| Октанол-1 | 79,82 | 82,54 |
| Октанон-2 | 90,42 | 91,51 |
| Смесь | 91,22 | 96,38 |

Примечание. $C(\text{Ni}^{2+}) = 4$ моль / дм^3 , $C(\text{Fe}^{3+}) = 10$ г / дм^3 , O : B = 1 : 1, $T = 20$ °C, $\tau = 5$ мин.

Заключение

Установлено, что при экстракции железа (III) из хлоридных растворов металлов подгруппы железа, содержащих катионы, октанон-2, октанол-1 и их смесь в соотношении 1 : 1 высаливающая способность увеличивается в ряду $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ при концентрации высаливателя в растворе 0,5–4 моль / дм^3 . Полученная зависимость коррелирует с уменьшением ионного радиуса катионов и согласуется с состоянием металлов-высаливателей в растворах. Кроме того, экстракционная способность кислородсодержащих экстрагентов снижается в ряду смесь спирта и кетона в соотношении 1 : 1 > октанон-2 > октанол-1 для всех высаливателей.

Список источников

1. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals / F. K Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. C. Robinson, W. G. Davenport. Amsterdam: Elsevier, 2013. 610 p.
2. ИТС 12–2019. Производство никеля и кобальта [Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям]. М.: Бюро НДТ, 2019. 189 с.
3. Васёха М. В. Физико-химические основы сульфитной переработки железогидратных отходов медно-никелевого производства: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.01. Мурманск: ФГБОУ ВО МГТУ, 2017. 348 с.
4. Adhi T. P., Raksajati A., Nugrobo A. A., Sitanggang P. Y. FeCl_3 coagulant production from waste pickle liquor using electrolysis // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. Article No. 823.
5. 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. V. 40, No 3. P. 251–268.
6. PubChem. Open Chemistry Database [Электронный ресурс]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (дата обращения: 09.03.2022).
7. Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Влияние однозарядных высаливателей на экстракционное извлечение железа (III) из хлоридных растворов кислородсодержащими экстрагентами // Труды Кольского научного центра. 2021. Вып. 5. № 2 (12). С. 243–246.
8. Magini M. Hydration and complex formation study on concentrated MCl_2 solutions [$\text{M} = \text{Co}$ (II), Ni (II), Cu (II)] by xray diffraction technique // The Journal of Chemical Physics. 1981. V. 74, No 4. P. 2523–2529.

9. Luin U., Arçon I., Valant M. Structure and Population of Complex Ionic Species in FeCl₂ Aqueous Solution by X-ray Absorption Spectroscopy // *Molecules*. 2022. V. 27, Article No. 642.
10. Золотов Ю. А., Серяков И. В., Карякин А. В., Грибов Л. А., Зубрилина М. Е. Гидратно-сольватный механизм экстракции // Доклады АН СССР. 1962. Т. 145, № 1. С. 100–103.

References

1. Crundwell F. K., Moats M. S., Ramachandran V., Robinson T. C., Davenport W. G. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Amsterdam, Elsevier, 2013, 610 p.
2. ITS 12–2019. Proizvodstvo nikelya i kobal'ta. Informacionno-tehnicheskij spravocnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam [ITS 12–2019. Nickel and Cobalt Production. Information and technical handbook on the best available technologies]. Moscow, Byuro NDT, 2019, 189 p.
3. Vasyoha M. V. *Fiziko-himicheskie osnovy sulfitnoj pererabotki zhelezogidratnyh othodov medno-nikelevogo proizvodstva* [Physico-chemical basis of sulfite processing of iron-hydrate waste from copper-nickel production. Dr. Sci. (Engineering) dis.]. Murmansk, 2017, 348 p. (In Russ.).
4. Adhi T. P., Raksajati A., Nugrobo A. A., Sitanggang P. Y. FeCl₃ coagulant production from waste pickle liquor using electrolysis. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, Article No. 823.
5. 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*, vol. 40, no. 3, pp. 251–268.
6. PubChem. Open Chemistry Database. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.
7. Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Vliyanie odnozaryadnyh vysalivatelej na ekstrakcionnoe izvlechenie zheleza (III) iz hlорidnyh rastvorov kislorodsoderzhashchimi ekstragentami [Influence of single-charged desalting agents on the extraction of iron (III) from chloride solutions by oxygen-containing extractants]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center. Chemistry and Material Science], 2021, issue 5, no. 2 (12), pp. 243–246.
8. Magini M. Hydration and complex formation study on concentrated MCl₂ solutions [M = Co (II), Ni (II), Cu (II)] by xray diffraction technique. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, vol. 74, no. 4, pp. 2523–2529.
9. Luin U., Arçon I., Valant M. Structure and Population of Complex Ionic Species in FeCl₂ Aqueous Solution by X-ray Absorption Spectroscopy. *Molecules*, 2022, vol. 27, article no. 642.
10. Zolotov Yu. A., Seryakov I. V., Karyakin A. V., Gribov L. A., Zubrilina M. E. Gidratno-sol'vatnyj mekhanizm ekstrakcii [Hydrate-solvate extraction mechanism]. *Doklady AN SSSR* [Papers of the USSR Academy of Sciences], 1962, vol. 145, no. 1, pp. 100–103.

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — аспирант;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

A. Yu. Sokolov — PhD Student;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 22.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 22.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 669:661.682
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.043

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ СЕРНОКИСЛОТНОГО СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТВАЛЬНОГО ШЛАКА АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ» В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ

Ольга Александровна Тимощик¹, Елена Анатольевна Щелокова², Александр Георгиевич Касиков³

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹o.timoshchik@ksc.ru

²e-shchelokova@mail.ru

³obaltag@yandex.ru

Аннотация

Испытан экологически безопасный способ сернокислотного выщелачивания отвального шлака медно-никелевого производства. Показана возможность проведения процесса в непрерывном режиме с последующим получением из раствора диоксида кремния с высокой удельной поверхностью.

Ключевые слова

шлак, выщелачивание, диоксид кремния

Original article

TESTING THE SULFURIC ACID LEACHING OF WASTE SLAG OF THE JOINT STOCK COMPANY “KOLA MINING AND METALLURGICAL COMPANY” IN CONTINUOUS MODE

Olga A. Timoshchik¹, Elena A. Shchelokova², Alexander G. Kasikov³

^{1, 2, 3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹o.timoshchik@ksc.ru

²e-shchelokova@mail.ru

³obaltag@yandex.ru

Abstract

An environmentally safe method of sulfuric acid leaching of waste slag of copper-nickel production, has been tested. The possibility of carrying out the process in a continuous mode with the subsequent production of silicon dioxide from a solution with a high specific surface area, is shown.

Keywords:

slag, leaching, silicon dioxide

Введение

На металлургических предприятиях ежегодно образуется более 100 млн тонн отходов. Их хранение наносит вред окружающей среде, поэтому важно проводить их переработку. Отвалы металлургических шлаков занимают большие территории, а в процессе их хранения происходят изменения в составе и свойствах шлака [1]. Это сопровождается вымыванием тяжелых металлов. Дополнительное загрязнение больших территорий происходит также из-за уноса мелких частиц шлака ветром.

Как показано ранее, на Кольском полуострове в условиях Арктики влияние загрязнения на здоровье людей, проживающих вблизи АО «Кольская ГМК» и территорий хранения ее отходов, сильнее [2].

Шлаки могут быть использованы в стройматериалах, однако при первичной переработке теряется часть ценных компонентов, а при их прямом использовании происходит потеря всех ценных компонентов. Также существует проблема постепенного истощения минеральных ресурсов, поэтому проведение комплексной переработки шлаков является актуальной задачей [3].

Известен способ переработки шлака соляной кислотой [4], однако данный метод имеет недостатки: использование концентрированной соляной кислоты требует дорогостоящего коррозионностойкого оборудования, длительной загрузки шлака, больших затрат воды на отмывку от кислоты кремнийсодержащего остатка, а сам кремнезем характеризуется недостаточно высокой удельной поверхностью и большим содержанием примесей.

С учетом того что серная кислота является более дешевым и доступным реагентом, представляет интерес сернокислотная переработка отвальных шлаков. При обработке шлака серной кислотой по [5]

образуется нерастворимый остаток, где концентрируются цветные металлы, поскольку их сульфиды устойчивее к действию кислоты в сравнении с сульфидами железа, и раствор выщелачивания, куда переходят кремний в виде кремниевой кислоты, а также железо и магний в виде сульфатов и небольшое количество цветных металлов. Полученный после дегидратации и водной отмычки порошок диоксида кремния имеет развитую удельную поверхность и может использоваться в качестве сорбента, в производстве строительных материалов, в шинной промышленности для производства «зеленых» шин и в других целях [6–8]. Однако из-за разложения сульфидов железа при сернокислотном выщелачивании происходит выделение сероводорода, что делает процесс опасным. Для устранения выделения сероводорода в атмосферу нами был разработан новый способ вскрытия шлака, что достигалось за счет введения в раствор ионов меди (II), которые связывали сероводород в нерастворимый сульфид меди [9].

Цель настоящей работы состояла в проверке способа в укрупненном масштабе и определение возможности его проведения в непрерывном режиме.

Экспериментальная часть

Минералогический состав сырья исследовался методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра XRD 6000 (Shimadzu, Япония) с источником излучения Cu-K α . Структуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего цифрового электронного микроскопа с программным обеспечением SEM LEO-420 (ZEISS, Германия), оснащенного микрозондовой приставкой INKA ENERGY-400 (OXFORD Instrument, Великобритания). Определение цветных металлов в пробах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре HGA 4100 ZL (Perkin Elmer, США). Для определения серы использовался анализатор CS-2000 (ELTRA, Германия). Содержание кремния устанавливалось гравиметрическим методом. рН и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли с помощью рН-метра МИ-150 с электродом и термодатчиком.

Использовался шлак комбината «Печенганикель» Кольской ГМК следующего состава, %: Si — 12,7, Fe — 25,6, Ni — 0,2, Co — 0,097, Cu — 0,14, Mg — 7,18, Al — 3,07, Ca — 1,72, S — 0,76. Минеральный состав шлака представлен магнезиально-железистым стеклом бурого и грязно-зеленого цвета. Кроме того, присутствуют вкрапления сульфидов (капли штейна) и рудных материалов (рис. 1). Из рентгенограммы видно, что шлак в основном рентгеноаморфен, а диагностируются главным образом оливин и кварц (рис. 2).

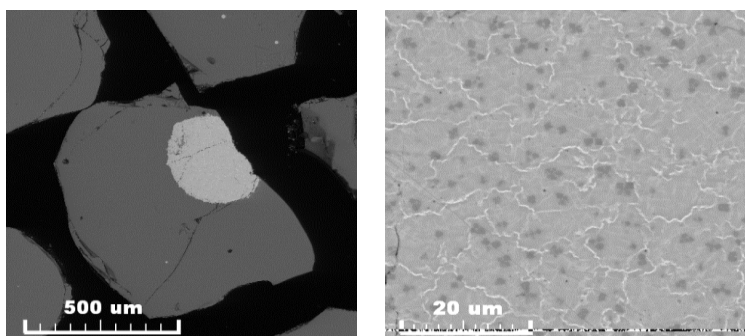


Рис. 1. Общий вид и строение капли штейна в пробе отвального шлака

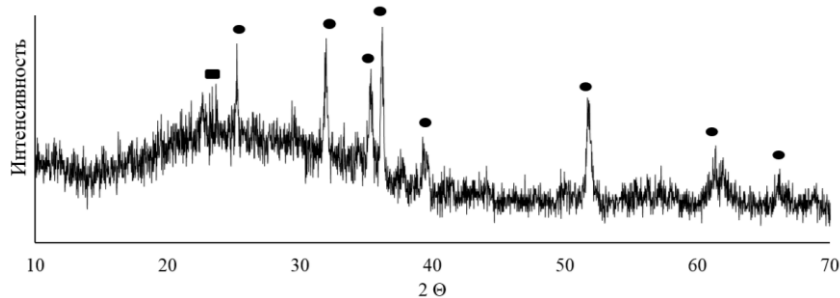


Рис. 2. Рентгенограмма шлака:
● — $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$; ■ — SiO_2

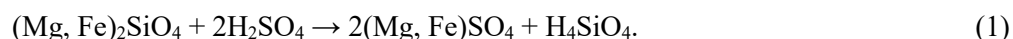
Вскрытие шлака проводили в стеклянном реакторе с рубашкой, мешалкой и термодатчиком ХС–2L серной кислотой, концентрация ионов меди (II) составляла 0–1,4 г / л. Длительность процесса 1 ч. Масса шлака 100–150 г. Вскрытие проводилось при комнатной температуре или с предварительным нагревом кислоты. Затем пульпу фильтровали с использованием вакуумного насоса на нутч-фильтре, далее остаток промывали водой. На рис. 3 представлена схема установки для проведения выщелачивания.



Рис. 3. Установка для проведения выщелачивания

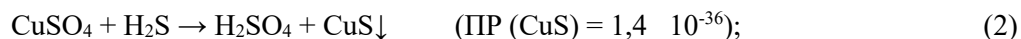
Раствор выщелачивания дегидратировали с использованием распылительной сушилки (Spray Dryer BXT–800ST) при температурах 150–270 °С. В результате получали смесь диоксида кремния и сульфатов железа и магния. Эту смесь подвергали водной отмывке при 80 °С, соотношение Т : Ж = 1 : 2–10.

Разложение шлака происходило в основном по уравнению:



Результаты и обсуждение

В ранее разработанном сернокислотном методе наблюдалось выделение сероводорода, которое удалось устранить за счет добавления ионов меди (II). Это происходит за счет связывания его в труднорастворимые сульфиды меди по реакциям:



Процесс проводили при контроле величины ОБП. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величина ОБП в зависимости от исходной концентрации ионов меди

| | | | | | | |
|--|-----|------|-----|------|-----|-----|
| $C(\text{Cu})_{\text{исх}}, \text{ г / л}$ | 0 | 0,47 | 0,7 | 0,95 | 1,2 | 1,4 |
| ОБП, мВ | 110 | 250 | 280 | 305 | 320 | 350 |

При величине ОВП менее 250 мВ происходит неполное связывание сероводорода и, соответственно, наблюдается его выделение в атмосферу. Однако при величине ОВП более 350 мВ медь не полностью связывается в сульфид и остается в растворе выщелачивания.

Были изучены основные параметры, влияющие на выщелачивание шлака в периодическом режиме. Основные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние параметров на извлечение компонентов шлака в раствор

| Параметр, %, °С, мм | Фильтрат | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | <i>E</i> Si, % | <i>E</i> Fe, % | <i>E</i> Mg, % | <i>E</i> Co, % | <i>E</i> Ni, % |
| Температура ($C(\text{Cu}) = 1 \text{ г / л}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7 \%$, Ж : Т = 10 : 1) | | | | | |
| 20 | 60,9 | 55,1 | 66,4 | 57,8 | 16,8 |
| 40 | 64,0 | 55,1 | 68,5 | 59,6 | 18,7 |
| Концентрация кислоты ($C(\text{Cu}) = 1 \text{ г / л}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, Ж : Т = 10 : 1, $t = 20 \text{ °С}$) | | | | | |
| 12,5 | 55,5 | 56,5 | 60,9 | 57,6 | 17,8 |
| 7,0 | 55,6 | 48,5 | 57,4 | 54,3 | 21,0 |
| Крупность частиц шлака ($C(\text{Cu}) = 1 \text{ г / л}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7 \%$, Ж : Т = 10 : 1, $t = 20 \text{ °С}$) | | | | | |
| 0,08 | 69,9 | 61,4 | 75,3 | 66,4 | 19,5 |
| 0,1 | 60,9 | 55,1 | 66,4 | 57,8 | 16,8 |
| Соотношение Ж : Т ($C(\text{Cu}) = 1 \text{ г / л}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 7 \%$, $t = 20 \text{ °С}$) | | | | | |
| 10 : 1 | 69,9 | 61,4 | 75,3 | 66,4 | 19,5 |
| 9 : 1 | 74,8 | 65,0 | 72,3 | 68,4 | 21,7 |
| 6 : 1 | 27,9 | 28,4 | 26,0 | 30,3 | 9,6 |

Важнейшим параметром при выщелачивании шлака серной кислотой является температура процесса. С ее увеличением скорость процесса разложения шлака растет, однако при температуре выше 60 °С наблюдается интенсивная полимеризация перешедшей в раствор кремнекислоты:



что приводит к образованию геля, который затрудняет процесс фильтрации [10]. Показано, что оптимальная температура процесса выщелачивания — 40 °С.

Степень измельчения шлака также влияет на извлечение компонентов: чем она выше, тем выше извлечение. Экспериментально установлено, что оптимальный размер частиц шлака 0,08 мм.

Полимеризация кремниевой кислоты зависит и от концентрации кислоты в реакционной системе. При выщелачивании шлака 12,5 %-й серной кислотой наблюдалось замедление фильтрации пульпы за счет начала полимеризации кремниевой кислоты. Кроме того, при использовании более концентрированных растворов серной кислоты получается очень кислые фильтраты ($\text{pH} < 1$). Оптимальным диапазоном pH является 1,0–3,0, что способствует облегчению дальнейшей переработки этих растворов [3].

Установлено, что соотношение Ж : Т также оказывает влияние на извлечение компонентов из шлака. При его увеличении растет извлечение компонентов, в том числе кремниевой кислоты, в то время как при низком соотношении Ж : Т наблюдается невысокое вскрытие шлака.

Поскольку на предприятиях проведение периодического выщелачивания менее технологично, проведено испытание процесса непрерывного разложения шлака. В реактор загружали предварительно нагретую до 40 °С 7 %-ю серную кислоту, содержащую медь (II), и шлак в соотношении Ж : Т = 9 : 1. Через 1 ч с помощью перистальтических насосов подавали пульпу (вода + шлак в соотношении Ж : Т = 3 : 1) и 10 %-ю серную кислоту. Скорость подачи определялась таким образом, чтобы время пребывания шлака в реакторе составляло примерно 1 ч. Фильтрацию пульпы осуществляли на нутч-фильтре с использованием вакуумного насоса. Результаты вскрытия показывают (таблицы 2, 3), что степень извлечения целевых компонентов в разных режимах имеет близкие значения.

Таблица 3

Состав фильтрата и извлечение компонентов при непрерывном выщелачивании шлака

| Si | | Fe | | Mg | | Co | | Ni | |
|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| C, г/л | E, % | C, г/л | E, % | C, г/л | E, % | C, г/л | E, % | C, г/л | E, % |
| 12,2 | 69,7 | 18,7 | 66,8 | 5,4 | 66,7 | 0,07 | 64,4 | 0,04 | 30,9 |

Фильтрат подвергали обезвоживанию в распылительной сушилке с получением смеси сульфатов металлов и диоксида кремния. В результате дегидратации происходило разложение кремниевой кислоты до диоксида кремния, что позволяло осуществлять его водную отмывку от сульфатов металлов. Проведение процесса отмывки в оптимальном режиме позволило после сушки получить аморфный кремнезем, содержащий до 99,5 % диоксида кремния. В зависимости от условий дегидратации величина удельной поверхности кремнезема составляла от 440 до 677 м²/г.

Выводы

Таким образом, в ходе работы отработано вскрытие шлака в непрерывном режиме серной кислотой в присутствии ионов меди (II), которую вводили для предотвращения выделения сероводорода.

Определена оптимальная концентрация ионов меди для полного связывания сероводорода в виде труднорастворимого сульфида меди.

Из растворов выщелачивания получен аморфный кремнезем с высокой удельной поверхностью, содержащий 80–99,5 % SiO₂.

Список источников

1. Тюкавкина В. В., Гуревич Б. И. Оценка степени изменчивости состава и свойств гранулированных медно-никелевых шлаков в процессе хранения // Строительные материалы. 2009. № 10. С. 42–44.
2. Касиков А. Г. Пылевые выбросы медно-никелевого производства и последствия их воздействия на организм человека в условиях Крайнего Севера // Вестник Кольского научного центра РАН. 2017. № 4 (9). С. 58–63.
3. Переработка и повторное использование железистых отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Е. А. Щелокова, А. Ю. Соколов, Е. А. Майорова // Горный журнал. 2020. № 9. С. 91–95. DOI: 10.17580/gzh.2020.09.13
4. Пат. 2568796 Рос. Федерация, МПК С 22 В 7 / 04 (2006.01), С 22 В 3 / 10 (2006.01), С 22 В 15 / 00 (2006.01). Способ вскрытия шлака / Касиков А. Г., Майорова Е. А.; заявитель ИХТРЭМС КНЦ РАН. № 2014122654; заявл. 03.06.2014; опубл. 20.11.2015. 8 с.
5. Комбинированный способ комплексной переработки отвального шлака комбината «Печенганикель» / О. А. Тимощик, Е. А. Щелокова, Е. В. Черноусенко, А. Г. Касиков // Вестник Кольского научного центра РАН. 2020. № 4. С. 68–73.
6. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин [и др.]. М.: Химия, 1986. 248 с.
7. Сугоняко Д. В., Зенитова Л. А. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 94–100.
8. Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И. Влияние способа введения мезопористого кремнезема в цементный раствор // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38 (64). С. 60–63.
9. Пат. 2765974 Рос. Федерация, МПК С 22 В 7 / 04 (2006.01), С 22 В 3 / 08 (2006.01), С 01 В 33 / 12 (2006.01). Способ переработки металлургического шлака / Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Тимощик О. А., Будникова Н. Н. № 2021119888; заявл. 06.07.2021; опубл. 07.02.2022.
10. Айлер Р. Химия кремнезема / пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 712 с.

References

1. Tyukavkina V. V., Gurevich B. I. Ocenka stepeni izmenchivosti sostava i svoystv granulirovannykh medno-nikelevykh shlakov v processe hraneniya [Assessment of the degree of variability of composition and properties of granulated copper-nickel slag during storage]. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2009, no. 10, pp. 42–44. (In Russ.).
2. Kasikov A. G. Pylevye vybrosy medno-nikelevogo proizvodstva i posledstviya ih vozdeystviya na organizm cheloveka v usloviyah Krajnego Severa [Dust emissions from copper-nickel production and their effects on the human body in the Far North]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Bulletin of Kola Scientific Center of RAS], 2017, no. 4 (9), pp. 58–63. (In Russ.).
3. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Sokolov A. Yu., Majorova E. A. Pererabotka i povtornoe ispol'zovanie zhelezistykh othodov medno-nikelevogo proizvodstva [Recycling and reuse of ferrous waste from copper-nickel production]. *Gornyy zhurnal* [Mining Journal], 2020, no. 9, pp. 91–95. (In Russ.).
4. Kasikov A. G., Majorova E. A. *Sposob vskrytiya shlaka* [The method of opening the slag], 2015, Patent RF, no. 2568796.
5. Timoshchik O. A., Shchelokova E. A., Chernousenko E. V., Kasikov A. G. Kombinirovannyj sposob kompleksnoj pererabotki otval'nogo shlaka kombinata "Pechenganikel" [Combined method for complex processing of the waste slag from the Pechenganickel Combine]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Bulletin of Kola Scientific Center of RAS], 2020, no. 4, pp. 68–73. (In Russ.).
6. Lisichkin G. V. *Modificirovannye kremnezema v sorbtsii, katalize i khromatografii* [Modified silica in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, Khimiya, 1986, 248 p. (In Russ.).
7. Sugonyako D. V., Zenitova L. A. Dioksid kremniya kak armiruyushchij napolnitel' polimernykh materialov [Silicon oxide as a reinforcing filler for polymeric materials]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2015, vol. 18, no. 5, pp. 94–100. (In Russ.).
8. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I. Vliyanie sposoba vvedeniya mezoporistogo kremnezema v cementnyj rastvor [Influence of the method of introduction of mesoporous silica into cement mortar]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2017, no. 38 (64), pp. 60–63. (In Russ.).
9. Kasikov A. G., Shchelokova E. A., Timoshchik O. A., Budnikova N. N. *Sposob pererabotki metallurgicheskogo shlaka* [Method of metallurgical slag processing], 2022, Patent RF, no. 2765974.
10. Ajler R. *Khimiya kremnezema* [Chemistry of silica]. Moscow, Mir, 1982, part. 2, 712 p. (In Russ.).

Информация об авторах

О. А. Тимощик — аспирант;
Е. А. Щелокова — кандидат технических наук;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук.

Information about the authors

O. A. Timoshchik — Graduate Student;
E. A. Shchelokova — PhD (Engineering);
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 535 : 361 : 456.34 : 882
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.044

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ И БОРОМ

Роман Алексеевич Титов¹, Николай Васильевич Сидоров², Наталья Александровна Теплякова³, Алексей Анатольевич Габаин⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹r.titov@ksc.ru

²n.sidorov@ksc.ru

³n.tepliakova@ksc.ru

⁴a.gabain@ksc.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru

Аннотация

По параметрам индикатрисы фотоиндуцированного рассеяния света рассчитаны величины фотовольтаического (E_{pv}) и диффузионного (E_D) полей номинально чистых кристаллов ниобата лития $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, а также кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Показано, что вклад E_D в эффект фоторефракции максимален для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, что указывает на повышенную, по сравнению с другими исследованными кристаллами, концентрацию мелких ловушек электронов в этом кристалле.

Ключевые слова:

монокристалл ниобата лития, эффект фоторефракции, фотоэлектрические поля

Благодарности:

работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19–33–90025).

Original article

PHOTOELECTRIC FIELDS IN LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS DOPED BY ZINC AND BORON

Roman A. Titov¹, Nikolai V. Sidorov², Natalya A. Teplyakova³, Aleksey A. Gabain⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹r.titov@ksc.ru

²n.sidorov@ksc.ru

³n.tepliakova@ksc.ru

⁴a.gabain@ksc.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru

Abstract

The values of the photovoltaic (E_{pv}) and diffusion (E_D) fields were calculated for $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$, $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0.04–2.01 mol. % ZnO in the crystal) and $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0.55 and 0.83 mol. % B_2O_3 in the charge) crystals according to the parameters of the indicatrix of photoinduced light scattering. It is shown that the E_D contribution to the optical damage is maximum for $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ crystal. This indicates an increased concentration of shallow electron traps in $\text{LiNbO}_{3\text{stoich}}$ as compared to other studied crystals.

Keywords:

lithium niobate single crystal, optical damage, photoelectric fields

Acknowledgments:

the work was partly supported by Russian Foundation for Basic Research (project number 19–33–90025).

Введение

Нелинейно-оптический кристалл ниобата лития (LiNbO_3) на протяжении многих лет является одним из широко применяемых и востребованных функциональных материалов электронной техники, что обусловлено его уникальными физическими характеристиками и структурой, а также успехами в оптимизации его структуры и свойств. Для создания материалов для преобразования лазерного излучения требуются кристаллы, обладающие высокой оптической и структурной однородностью, высокой стойкостью к повреждению лазерным излучением (низким эффектом фоторефракции).

Эффект фоторефракции (эффект фотоиндуцированного изменения показателей преломления) возникает в освещённой области кристалла в результате пространственного переноса электронов примесных элементов и электронов, связанных с дефектами кристалла, и их последующего захвата на глубоких уровнях в запрещенной зоне с образованием электрического поля пространственного заряда. При этом в кристалле происходит формирование сильных нескомпенсированных электрических полей, изменяющих его показатели преломления в месте прохождения лазерного излучения, что, в свою очередь, приводит к неконтролируемой деградации фронта проходящей через кристалл электромагнитной волны.

Повышение стойкости кристалла LiNbO_3 к повреждению лазерным излучением обычно осуществляют путем его легирования металлическими «нефоторефрактивными» элементами (Zn , Mg , Gd и др.) [1–5], которые локализуются в октаэдрических O_6 -пустотах структуры, а также путем легирования неметаллическими катионами малого радиуса (в частности, бором), которые локализуются в тетраэдрических O_4 -пустотах структуры [5–10]. Легирование катионами металлов, в частности цинком, приводит к вытеснению легирующей добавкой точечных дефектов Nb_{Li} , являющихся глубокими электронными ловушками [1, 4, 5, 11]. При этом влияние легирующего катиона с ростом его концентрации на свойства монокристалла носит пороговый характер [1–5, 11]. В свою очередь, легирование катионами химически активного элемента бора приводит к значительному изменению структуры расплава и, как следствие, к изменению физических свойств кристалла LiNbO_3 [8]. Исследованию свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ посвящен ряд работ [1–15].

Для качественной экспрессной оценки эффекта фоторефракции в кристаллах обычно регистрируют картины фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) [12]. Однако регистрация картин ФИРС не позволяет выявить количественный вклад фотоэлектрических полей (фотовольтаического (E_{pv}) и диффузионного (E_{D})) в эффект фоторефракции. В настоящей работе, с целью изучения влияния особенностей дефектной структуры кристаллов ниобата лития разного состава и генезиса на особенности их фотоэлектрических полей по параметрам индикатрисы ФИРС с использованием подхода, предложенного в работе [16], выполнены расчёты величин E_{pv} и E_{D} .

Эксперимент

Исследованные кристаллы ниобата лития были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл–2». Кристалл стехиометрического состава ($\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$) был выращен из расплава с избытком оксида лития (58,6 мол. % Li_2O) [8], кристалл конгруэнтного состава ($\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$) — из расплава конгруэнтного состава (48,6 мол. % Li_2O) [8]. Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания серии кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04, 0,07, 1,19, 1,39 и 2,01 мол. % ZnO в кристалле) получали из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{ZnO}$ [4]. Гранулированную шихту конгруэнтного состава для выращивания кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) получали из смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{B}_2\text{O}_3$ [13].

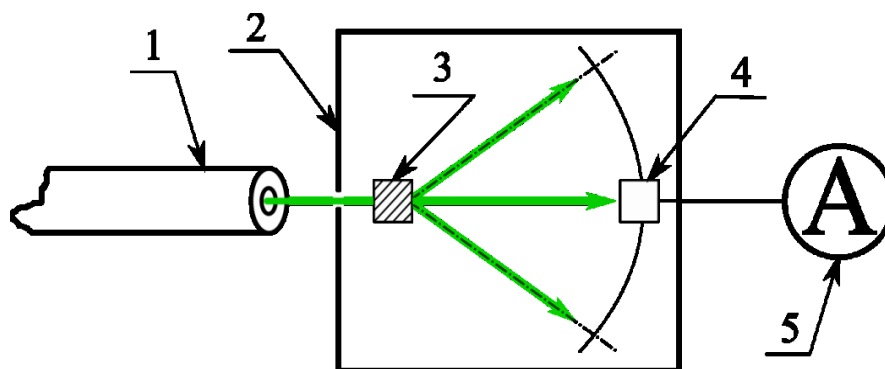


Рис. 1. Схема установки для определения интенсивности и угла фотоиндуцированного рассеянного излучения: 1 — лазер Spectra Physics 2018–RM; 2 — светонепроницаемая камера; 3 — кристалл; 4 — фотодиод; 5 — мультиметр [14, 16]

Регистрация параметров индикатрисы фотоиндуцированного рассеянного излучения кристаллов проводилась на установке, схема которой изображена на рис. 1 [16]. В качестве возбуждающего излучения использовался Kr–Ar-лазер 2018–RM (Spectra Physics, USA) с длинами волн: $\lambda = 476,5$ нм ($P = 216$ мВт), $\lambda = 488,0$ нм ($P = 98$ мВт), $\lambda = 514,5$ нм ($P = 282$ мВт) и $\lambda = 530,9$ нм ($P = 160$ мВт). Исследуемый образец (3) устанавливался в светонепроницаемой камере (2) на пути лазерного луча (1). Рассеянное излучение регистрировалось фотодиодом (4), сигнал с которого поступал на мультиметр (5). Расчёт фотоэлектрических полей был выполнен в программе Mathcad 15.0 согласно подходу, предложенному в работе [16]. Методика расчёта ширины запрещённой зоны исследуемых кристаллов представлена в работе [8].

Результаты и их обсуждение

Преимущественным механизмом фоторефракции в кристаллах ниобата лития является фотовольтаический механизм (как правило, величина E_{pv} на 1–2 порядка больше величины E_D) [17]. Фотовольтаическое поле определяется прямыми перескоками электронов при облучении кристалла лазерным излучением из валентной зоны в зону проводимости, а диффузионное поле — перескоками электронов по уровням в запрещённой зоне. В таблице представлены результаты расчётов E_{pv} и E_D , а также значения ширины запрещённой зоны для номинально чистых кристаллов LiNbO_3 стех., LiNbO_3 зонг., кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Из представленных данных видно, что при всех длинах волн наибольший вклад в перенос заряда вносит фотовольтаический механизм (E_{pv}). При этом в кристалле LiNbO_3 стех. сильнее, чем в кристаллах LiNbO_3 зонг., $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте), проявляется диффузионный механизм переноса заряда. При этом, вне зависимости от длины волны возбуждающего лазерного излучения, кристалл LiNbO_3 стех. обладает наименьшим значением E_{pv} , что характерно для кристаллов с большим количеством мелких ловушек электронов (см. таблицу).

Напряжённости фотовольтаического (E_{pv}) и диффузионного (E_D) полей при $\lambda_{\text{возб.}} = 476,5, 488,0, 514,5$ и $530,9$ нм соответственно и значения ширины запрещённой зоны [9, 15] номинально чистых кристаллов LiNbO_3 стех., LiNbO_3 зонг., кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте)

| $\lambda_{\text{возб.}}$, нм | E_{pv} и E_D , кВ / см | LiNbO_3 стех. | LiNbO_3 зонг. | $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$, мол. % ZnO в кристалле | | | | | $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$, мол. % B_2O_3 в шихте | |
|-------------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|---|-------|-------|-------|--------|---|-------|
| | | | | 0,04 | 0,07 | 1,19 | 1,39 | 2,01 | 0,55 | 0,83 |
| 476,5 | E_{pv} | 3,907 | 4,326 | 4,823 | 4,683 | 4,641 | 4,848 | 5,189 | 3,914 | 5,061 |
| | E_D | 0,923 | 0,249 | 0,703 | 0,772 | 0,462 | 0,573 | 0,409 | 1,118 | 0,397 |
| 488,0 | E_{pv} | 2,979 | 3,549 | 2,300 | 4,472 | 6,499 | 5,601 | 1,655 | 5,26 | 5,84 |
| | E_D | 0,895 | 0,198 | 0,161 | 0,264 | 0,241 | 0,208 | 0,065 | 0,549 | 0,929 |
| 515,5 | E_{pv} | 6,855 | 6,232 | 4,558 | 6,075 | 4,730 | 8,203 | 11,200 | 10,03 | 7,844 |
| | E_D | 2,508 | 0,810 | 1,118 | 0,650 | 2,313 | 1,160 | 1,118 | 0,477 | 1,099 |
| 530,9 | E_{pv} | 4,055 | 5,003 | 5,505 | 5,276 | 4,978 | 5,130 | 6,135 | 5,458 | 5,554 |
| | E_D | 1,749 | 0,052 | 0,528 | 0,472 | 1,115 | 0,704 | 0,061 | 0,572 | 0,025 |
| Ширина запрещённой зоны, эВ | | 3,379 | 3,780 | 3,685 | 3,659 | 3,609 | 3,626 | 3,632 | 3,38 | 3,37 |

На рисунке 2 приведены зависимости углового распределения интенсивности ФИРС от длины волны возбуждающего излучения кристаллов LiNbO_3 стех., LiNbO_3 зонг., а также кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Видно, что наименьшей асимметрией, интенсивностью и углом рассеянного излучения θ при длине волны 476,5 и 488,0 нм соответственно в ряду исследованных кристаллов обладают кристаллы LiNbO_3 зонг. и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле) (рис. 2, а, б). При длине волны 514,5 нм угловое распределение интенсивности ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04, 0,07 и 2,01 мол. % ZnO в кристалле) меньше соответствующего распределения интенсивности кристалла LiNbO_3 зонг.. Однако для кристаллов

$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ наблюдается асимметрия рассеянного излучения (рис. 2, в). При этом для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ при длине волны 530,9 нм в отрицательном направлении полярной оси ($\sim -2^\circ$) наблюдается увеличение интенсивности рассеянного излучения по сравнению с кристаллами $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) (рис. 2, з). Для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ в целом при длине волны 530,9 нм характерно наименьшее угловое распределение интенсивности ФИРС (рис. 2, з).

Из рисунка 2 видно, что наибольшей асимметрией, интенсивностью и углом рассеянного излучения θ , вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения, обладает кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$, для которого характерно повышенное значение, по сравнению с $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, концентрации мелких ловушек электронов [5, 8, 9, 14, 15]. Это хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными и расчётными данными: в каждой из четырёх серий экспериментов при разных длинах волн (за исключением кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте) при 476,5 нм и кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) при 488,0 нм) величина диффузионного поля кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ в ряду исследованных кристаллов максимальна (см. таблицу). Стоит отметить, что угловое распределение интенсивности ФИРС для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ при длине волны 530,9 нм ведёт себя иначе, чем при меньших длинах волн: правое «плечо» углового распределения интенсивности ФИРС поднято выше, и его максимум смещён к центру (см. рис. 2, з).

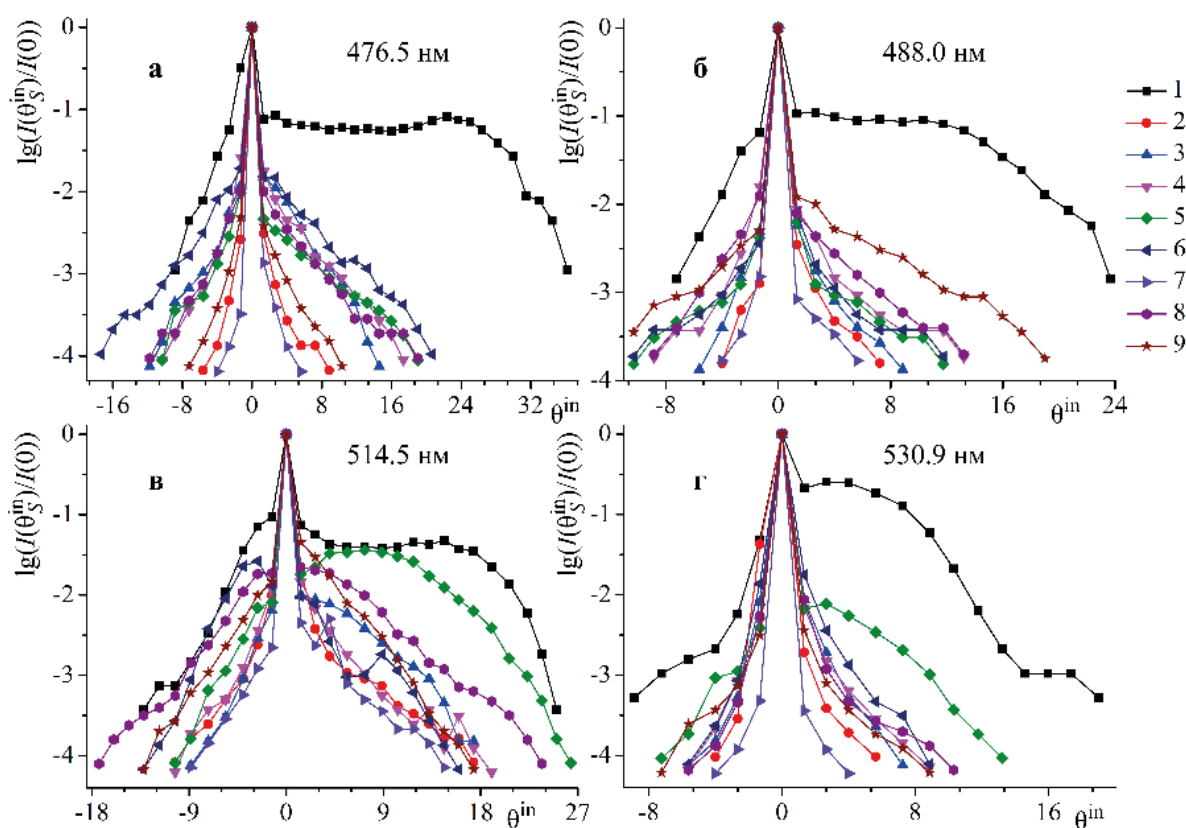


Рис. 2. Угловое распределение интенсивности ФИРС при 476,5 (а), 488,0 (б), 514,5 (в) и 530,9 нм (г) номинально чистых кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ (1), $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ (2), кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 (3), 0,07 (4), 1,19 (5), 1,39 (6) и 2,01 (7) мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 (8) и 0,83 (9) мол. % B_2O_3 в шихте)

С целью исследования вклада мелких ловушек электронов в эффект фоторефракции исследуемых кристаллов нами была построена зависимость доли E_D от длины волны возбуждающего лазерного излучения (рис. 3, а). Стоит отметить, что вклад E_D в раскрытие индикатрисы ФИРС для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$ линейен и больше вклада E_D кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) (см. рис. 3), что свидетельствует о существенно меньшем количестве дефектов Nb_{Li} в структуре кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$. Исключение составляют кристалл

$\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1,19 мол. % ZnO в кристалле) при длине волны 514,5 нм и кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте) при длине волны 476,5 нм: доля вклада E_D в раскрытие индикатрисы ФИРС для этих кристаллов больше соответствующего вклада для кристалла LiNbO_3 стех. (см. рис. 3). Стоит отметить и тот факт, что если характер вклада E_D в раскрытие индикатрисы ФИРС кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) подобен соответствующему вкладу для кристалла LiNbO_3 зконг., то для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) наблюдается иная картина (см. рис. 3). В зависимости от концентрации B_2O_3 в шихте и длины волны лазерного излучения вклад E_D в раскрытие индикатрисы ФИРС для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ различен по величине и отличается от вклада для кристалла LiNbO_3 зконг., что можно объяснить комплексообразующей способностью бора в расплаве конгруэнтного состава. Борпроизводные, оказывая влияние на систему кристалл — расплав, выравнивают коэффициенты распределения лития и ниобия и связывают катионы примесных металлов в составе боратов, тем самым препятствуя их переходу в растущий кристалл [10]. Комплексное влияние данных факторов, вероятно, обеспечивает превалирующую активность иных ионных комплексов, по сравнению с чистым расплавом конгруэнтного состава, что реализуется в формировании иной, чем в кристалле LiNbO_3 зконг., электронной подсистемы кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте). Ширина запрещённой зоны кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) — 3,38 и 3,37 эВ — соответствует ширине запрещённой зоны кристалла LiNbO_3 стех. (3,38 эВ) и значительно меньше ширины запрещённой зоны кристаллов LiNbO_3 зконг. и $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) — 3,78 и 3,609–3,685 эВ соответственно (см. таблицу).

На рисунке 3, б, в приведены зависимости напряжённостей E_{pv} и E_D в исследованных кристаллах от длины волны возбуждающего излучения. Из рис. 3, б видно, что для кристаллов LiNbO_3 стех., $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1,19 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте) наблюдаются явно выраженные максимумы в зависимости E_D при длине волны 514,5 нм. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04, 0,07, 1,39 и 2,01 мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) зависимость E_D от длины волны по величине наиболее близка к соответствующей зависимости для кристалла LiNbO_3 зконг. (см. рис. 3, б). Из рис. 3, в видно, что наименьшим значением E_{pv} , определяющим величину эффекта фоторефракции, при длине волны 488,0 нм и максимальным значением при длине волны 514,5 нм обладает кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле).

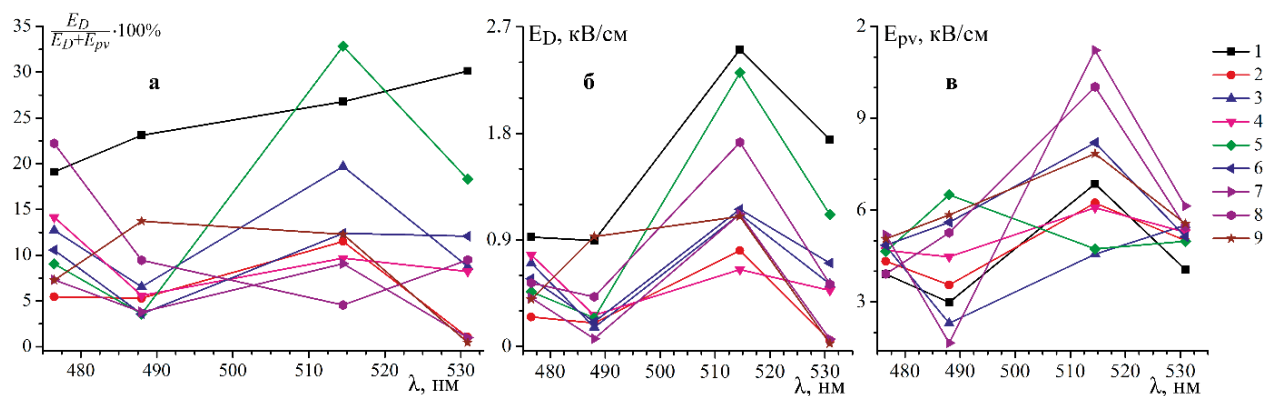


Рис. 3. Доля вклада (%) диффузионного поля в эффект фоторефракции (а), а также зависимость напряжённости диффузионного (E_D , б) и фотовольтаического (E_{pv} , в) полей в зависимости от длины волны лазерного излучения номинально чистых кристаллов LiNbO_3 стех. (1), LiNbO_3 зконг. (2) и кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04 (3), 0,07 (4), 1,19 (5), 1,39 (6) и 2,01 (7) мол. % ZnO в кристалле) и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 (8) и 0,83 (9) мол. % B_2O_3 в шихте)

Важно отметить, что повышенное значение E_{pv} кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) (см. таблицу и рис. 3, в) не может быть связано с повышением концентрации дефектов Nb_{Li} . Легирование бором способствует получению близких к стехиометрическим кристаллов ниобата лития, обладающих пониженной концентрацией дефектов Nb_{Li} и, как следствие, более низким эффектом фоторефракции [7–9]. Более того, согласно данным спектроскопии КРС [6–8], для кристаллов

$\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) характерно повышенное, по сравнению с кристаллом $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$, упорядочение структурных единиц катионной подрешётки при одновременном «возмущении» кислородных октаэдров O_6 (без изменения их симметрии), что, предположительно, может быть причиной роста E_{pv} в исследованных нами кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$.

Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ значения E_{pv} при длине волны 530,9 нм очень близки — от 4,978 до 5,505 кВ / см (см. таблицу). Из ряда исследованных кристаллов выделяется кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле), для которого значение E_{pv} максимально — 6,135 кВ / см. В свою очередь, значение E_D легированных цинком кристаллов при длине волны 530,9 нм сильно варьируется. Так, минимальным значением E_D обладает кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле) — 0,061 кВм / см, а максимальным (1,115 кВ / см) — кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (1,19 мол. % ZnO в кристалле) (см. таблицу). Для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04, 0,07 и 1,39 мол. % ZnO в кристалле) величина E_D занимает промежуточное значение — 0,528, 0,472 и 0,704 кВ / см соответственно (см. таблицу). Важно отметить, что для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле) величина E_D (0,061 кВ / см) близка к значению E_D кристалла конгруэнтного состава (0,052 кВ / см) (см. таблицу). Низкие значения диффузионного поля данных кристаллов могут свидетельствовать о низкой концентрации в них мелких ловушек электронов.

Для кристаллов LiNbO_3 , выращенных из шихты с содержанием B_2O_3 0,55 и 0,83 мол. %, значения E_{pv} при длине волны 530,9 нм близки: 5,458 и 5,554 кВ / см соответственно. При этом значение E_D для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) близко к значению E_D для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ при длине волны 530,9 нм (0,025 и 0,052 кВ / см), что может указывать на практически равное количество мелких ловушек электронов в этих кристаллах. Для кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 мол. % B_2O_3 в шихте) значение диффузионного поля (0,572 кВ / см) значительно больше при 530,9 нм, чем для кристаллов $\text{LiNbO}_{3\text{конг.}}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,83 мол. % B_2O_3 в шихте).

Заключение

Вклад E_D в раскрытие индикатрисы ФИРС и, соответственно, в эффект фоторефракции максимален для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$. Для исследованных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (0,04–2,01 мол. % ZnO в кристалле) максимальный вклад в раскрытие индикатрисы ФИРС вносит E_{pv} вне зависимости от длины волны лазерного излучения. При этом наименьшим угловым распределением интенсивности ФИРС в ряду исследованных кристаллов обладает кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ (2,01 мол. % ZnO в кристалле) вне зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Величина E_D для кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) зависит от концентрации бора в шихте. Ширина запрещенной зоны кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{B}$ (0,55 и 0,83 мол. % B_2O_3 в шихте) соответствует значению ширины запрещенной зоны для кристалла $\text{LiNbO}_{3\text{стех.}}$.

Список источников

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Photorefractive Damage in congruent LiNbO_3 . Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals / M. Aillie [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 416. P. 012001(1–10).
3. Выращивание сильно легированных кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ / М. Н. Палатников [и др.] // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 4. С. 428–432.
4. Особенности получения и строения кристаллов $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$ в области концентрационного порога 6.76 мол. % ZnO / Н. В. Сидоров [и др.] // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 3. С. 394–400.
5. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография / М. Н. Палатников [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
6. Структурный беспорядок и оптические свойства конгруэнтных кристаллов ниобата лития, легированных цинком и бором / Н. В. Сидоров [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 1. С. 40–49.
7. Особенности локализации катионов B^{3+} в структуре кристалла LiNbO_3 и их влияние на свойства кристалла / Н. В. Сидоров [и др.] // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62, № 2. С. 235–243.

8. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals / N. V. Sidorov [et al.] // *Crystals*. 2021. V. 11, I. 5. P. 458 (1–37).
9. Фотоэлектрические поля и особенности вторичной структуры номинально чистых кристаллов ниобата лития, выращенных из шихты, легированной бором / Н. В. Сидоров [и др.] // *Журнал технической физики*. 2020. Т. 90, № 4. С. 652–659.
10. Новый способ повышения стехиометрии и структурного совершенства нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Р. А. Титов [и др.] // *Вестник КНЦ РАН*. 2021. Т. 2, № 14. С. 16–28.
11. Пороговые концентрации в допированных цинком кристаллах ниобата лития и их структурная обусловленность / Т. С. Черная [и др.] // *Кристаллография*. 2008. Т. 53, № 4. С. 612–617.
12. Лазерная коноскопия и фотоиндуцированное рассеяние света в исследованиях свойств нелинейно-оптического кристалла ниобата лития / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: РАН, 2019. 350 с.
13. The structural orderings and photorefractive in lithium niobate admixed crystals / N. V. Sidorov [et al.] // *Ferroelectrics*. 1994. V. 160, I. 1. P. 101–105.
14. Фотоэлектрические поля в монокристаллах ниобата лития разного состава / А. М. Шувалова [и др.] // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2018. Т. 6, № 9. С. 85–89.
15. Особенности дефектной структуры кристаллов ниобата лития разного состава и их влияние на оптические и электрические свойства / Н. В. Сидоров [и др.] // *Журнал структурной химии*. 2021. Т. 62, № 8. С. 1286–1295.
16. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering / M. Gouklov [et al.] // *Physical Review B*. 2008. V. 77. P. 235110(1–7).
17. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.

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, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka, 2003, 255 p. (In Russ.).
2. Aillerie M., Bourson P., Mostefa M., Abdi F., Fontana M. Photorefractive Damage in congruent LiNbO₃. Part I. Zinc doped Lithium Niobate Crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, vol. 416, p. 012001(1–10).
3. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Vyrashchivanie sil'no legirovannykh kristallov LiNbO₃ : Zn [Cultivation of heavily doped LiNbO₃ : Zn crystals]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2015, vol. 51, no. 4, pp. 428–432. (In Russ.).
4. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Yanichev A. A., Titov R. A., Makarova O. V. Osobennosti polucheniya i stroeniya kristallov LiNbO₃ : Zn v oblasti koncentracionnogo poroga 6.76 mol. % ZnO [Peculiarities of obtaining and structure of LiNbO₃ : Zn crystals in the region of the concentration threshold of 6.76 mol % ZnO]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 2017, vol. 87, no. 3, pp. 394–400. (In Russ.).
5. 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. (In Russ.).
6. Sidorov N. V., Palatnikov M. N., Yanichev A. A., Titov R. A., Teplyakova N. A. Strukturnyj besporyadok i opticheskie svoystva kongruentnykh kristallov niobata litiya, legirovannykh cinkom i borom [Structural disorder and optical properties of lithium niobate congruent crystals doped with zinc and boron]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2016, vol. 121, no. 1, pp. 40–49. (In Russ.).
7. Sidorov N. V., Titov R. A., Voskresenskij V. M., Palatnikov M. N. Osobennosti lokalizacii kationov B³⁺ v strukture kristalla LiNbO₃ i ih vliyanie na svoystva kristalla [Peculiarities of localization of B³⁺ cations in the structure of LiNbO₃ crystal and their influence on the crystal properties]. *Zhurnal strukturnoj khimii* [Journal of Structural Chemistry], 2021, vol. 62, no. 2, pp. 235–243. (In Russ.).
8. Sidorov N., Teplyakova N. A., Makarova O., Palatnikov M., Titov R., Manukovskaya D., Birukova I. V. Boron influence on defect structure and properties of lithium niobate crystals. *Crystals*, 2021, vol. 11, issue 5, pp. 458 (1–37).

9. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Titov R. A., Palatnikov M. N. Fotoelektricheskie polya i osobennosti vtorichnoj struktury nominal'no chistyh kristallov niobata litiya, vyrashchennyh iz shihty, legirovannoj borom [Photoelectric fields and features of the secondary structure of nominally pure lithium niobate crystals grown from boron-doped charge]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 2020, vol. 90, no. 4, pp. 652–659. (In Russ.).
10. Titov R. A., Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Voskresenskij V. M., Biryukova I. V., Palatnikov M. N. Novyj sposob povysheniya stekhiometrii i strukturnogo sovershenstva nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya [A new way to increase the stoichiometry and structural perfection of a nonlinear optical lithium niobate crystal]. *Vestnik KNC RAN* [Bulletin of KSC RAS], 2021, vol. 2, no. 14, pp. 16–28. (In Russ.).
11. Chernaya T. S., Volk T. R., Verin I. A., Simonov V. I. Porogovye koncentracii v dopirovannyh cinkom kristallah niobata litiya i ih strukturnaya obuslovlennost' [Threshold concentrations in zinc-doped lithium niobate crystals and their structural conditionality]. *Kristallografiya* [Crystallography], 2008, vol. 53, no. 4, pp. 612–617. (In Russ.).
12. Sidorov N. V., Pikul' O. Yu., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. *Lazernaya konoskopiya i fotoinducirovannoe rasseyanie sveta v issledovaniyah svoystv nelinejno-opticheskogo kristalla niobata litiya* [Laser conoscopy and photoinduced light scattering in studies of the properties of nonlinear optical lithium niobate crystal]. Moscow, RAS, 2019, 350 p. (In Russ.).
13. Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A. The structural orderings and photorefractive in lithium niobate admixed crystals. *Ferroelectrics*, 1994, vol. 160, issue 1, pp. 101–105.
14. Shuvalova A. M., Yanichev A. A., Gabain A. A. Fotoelektricheskie polya v monokristallah niobata litiya raznogo sostava [Photoelectric fields in lithium niobate single crystals of different composition]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of RAS. Chemistry and Material Science], 2018, vol. 6, no. 9, pp. 85–89. (In Russ.).
15. Sidorov N. V., Teplyakova N. A., Palatnikov M. N. Osobennosti defektnoj struktury kristallov niobata litiya raznogo sostava i ih vliyaniye na opticheskie i elektricheskie svoystva [Peculiarities of the defective structure of lithium niobate crystals of different composition and their influence on optical and electrical properties]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of Structural Chemistry], 2021, vol. 62, no. 8, pp. 1286–1295. (In Russ.).
16. Goulikov M., Imlau M., Woike T. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, p. 235110(1–7).
17. Lajns M., Glass A. *Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy* [Segnetoelectrics and related materials]. Moscow, Mir, 1981, 736 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Р. А. Титов — младший научный сотрудник;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук;
Н. А. Теплякова — кандидат физико-математических наук;
А. А. Габаин — инженер первой категории;
М. Н. Палатников — доктор технических наук.

Information about the authors

R. A. Titov — Junior Researcher;
N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics & Mathematics);
N. A. Teplyakova — PhD (Physics & Mathematics);
A. A. Gabain — Chief Engineer;
M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 544.016.4
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.045

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЛАНТАНА В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Маргарита Александровна Фролова¹, Никита Сергеевич Цветов²,
Роман Геннадьевич Кушляев³, Светлана Витальевна Дрогобужская⁴**

¹*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты, Россия, ritafrolovaia@yandex.ru*

^{2, 3, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

²*tsvet.nik@mail.ru*

⁴*s.drogobuzhskaia@ksc.ru*

Аннотация

Глубокие эвтектические растворители являются потенциально перспективными средами для металлов из различных материалов, в том числе для пород. Особый интерес представляет возможность извлечения редкоземельных элементов, спрос на которые растет в связи с расширением сферы их потребления. Однако данных о растворимости соединений редкоземельных элементов в глубоких эвтектиках мало. Цель работы — изучение процесса растворения соединений редкоземельных элементов, в частности гидроксида лантана, в глубоких эвтектических растворителях. Была исследована динамика его растворения в глубоких эвтектических растворителях на основе хлорида холина и малоновой, яблочной, винной и лимонной кислот. Установлено, что концентрация лантана при использовании глубокого эвтектического растворителя с винной кислотой практически сразу выходит на плато, с малоновой и яблочной кислотами — постепенно убывает, а с лимонной — растет. Самая высокая концентрация лантана достигается при использовании смеси хлорида холина с лимонной кислотой — 10,9 г / л.

Ключевые слова:

растворимость, глубокие эвтектические растворители, редкоземельные элементы, гидроксид лантана

Благодарности:

работа выполнена в рамках темы научно-исследовательской работы FMEZ–2022–0018 при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП–1326.2022.4.

Original article

STUDY OF THE PROCESS OF DISSOLUTION OF LANTHANUM HYDROXIDE IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Margarita A. Frolova¹, Nikita S. Tsvetov², Roman G. Kushlyaev³, Svetlana V. Drogobuzhskaia⁴

¹*Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia, ritafrolovaia@yandex.ru*

^{2, 3, 4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

²*tsvet.nik@mail.ru*

⁴*s.drogobuzhskaia@ksc.ru*

Abstract

Deep eutectic solvents are potentially promising media for metals from various materials, including rocks. Of particular interest is the possibility of extracting rare earth elements, the demand for which is growing due to the expansion of their consumption. However, there are little data on the solubility of rare earth element compounds in deep eutectic. The purpose of this work is to study the process of dissolution of compounds of rare earth elements, in particular lanthanum hydroxide, in deep eutectic solvents. The dynamics of the dissolution of lanthanum hydroxide in deep eutectic solvents based on choline chloride and malonic, malic, tartaric and citric acids, was investigated. It was found that the concentration of lanthanum when using a deep eutectic solvent with tartaric acid almost immediately reaches a plateau, with malonic and malic acid it gradually decreases, and with citric acid it increases. The highest concentration of lanthanum is achieved by using a mixture of choline chloride with citric acid — 10.9 g / l.

Keywords:

solubility, deep eutectic solvents, rare earth elements, lanthanum hydroxide

Acknowledgments:

the work was carried out as part of FMEZ-2022-0018 research and supported by the President of Russia Scholarship СП–1326.2022.4.

Введение

Методы переработки и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) требуют постоянного развития и совершенствования, так как сфера их применения быстро расширяется и, соответственно, на них растет спрос. РЗЭ требуются в химической и керамической промышленности, сельском хозяйстве, металлургии, медицине и т. д. Однако для большинства существующих технологий их получение не обходится без токсичных, экологически опасных реагентов, в частности серной, азотной и соляной кислот. Поэтому необходимо изучать другие, способные извлекать РЗЭ растворители. Ряд исследований показывает, что для этой цели можно использовать эвтектические смеси.

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents — DES) — открытый в начале 2000-х гг. класс растворителей, который представляет собой химическую смесь веществ, способных образовывать эвтектику с температурой плавления ниже, чем у индивидуальных компонентов в составе. Самый распространенный тип DES образуется между акцептором водородных связей (hydrogen bond acceptor — HBA) и донором (hydrogen bond donor — HBD): в качестве HBA могут использоваться четвертичные аммониевые соли (например, хлорид холина ChCl), а как HBD — мочевины, органические кислоты и т. д. Большинство DES нетоксичны и биоразлагаемы, имеют сравнительно низкую стоимость, их легко производить в больших количествах, поэтому они являются перспективными растворителями для производств, следующих тенденциям зеленой химии.

Сфера применения DES довольно разнообразна: есть работы, касающиеся их применения в биохимии, при обработке металлов (электроосаждении, электрополировке, извлечении, нанесении покрытий) [1–3], часто они используются как экологически чистая среда в органическом синтезе [4, 5] и электрохимических процессах, поскольку DES, не содержащие воду, имеют высокую электропроводность по сравнению с другими неводными растворителями [6–8].

Одним из перспективных направлений применения DES является растворение соединений металлов, в том числе и редкоземельных. Обширные исследования растворимости оксидов различных металлов в различных DES были описаны в работе А. Р. Abbott, G. Frisch и др. [9]. Для крупномасштабного извлечения Pb и Zn из пыли электродуговой печи была использована смесь хлорида холина, этиленгликоля и мочевины [10]. В исследовании А. Söldner и В. König [11] оксиды лантаноидов растворяли в DES различных составов, после чего при помощи спектроскопических исследований было показано, что наибольшую степень извлечения показывает DES хлорид холина — леволиновая кислота (1 : 2). В работе [12] изучали растворимость карбонатов La, Y, Ce, Sm и Nd в глубоких эвтектиках на основе хлорида холина, мочевины, лимонной и малоновой кислот. Растворитель на основе хлорида холина и молочной кислоты применялся для извлечения Nd и Dy из отходов неодимовых магнитов в работе [13]. Растворимость оксидов РЗЭ в нескольких DES также изучалась в работе [14]: наибольшая растворимость наблюдалась при растворении La_2O_3 и Eu_2O_3 в смеси этиленгликоля и яблочной кислоты.

Для практического использования DES такие исследования актуальны, и требуется больше систематических данных о растворимости РЗЭ в DES, так как литература на эту тему весьма ограничена. Целью этого исследования является получение данных о растворимости гидроксида лантана при 25 °С в DES на основе хлорида холина и четырех органических кислот: малоновой, яблочной, винной и лимонной.

Материалы и методы

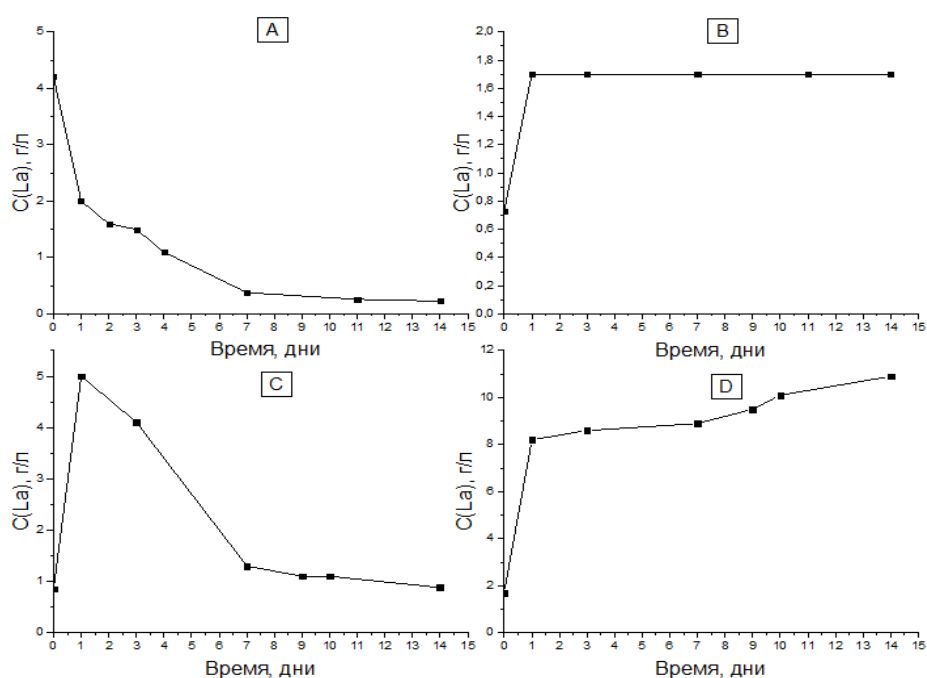
Реактивы. Хлорид холина (99 %, Xi'an Rongsheng Biotechnology Co., Ltd.), кислоты — малоновая (MA), яблочная (Mal), винная (Tar) и лимонная (CA) (все реактивы квалификации ХЧ, «Вектон»), дистиллированная вода, гидроксид лантана (Ganzhou Wanfeng Adv. Materials Tech. Co., Китай).

Приготовление DES. В химических стаканах смешивали навеску хлорида холина (ChCl) с органической кислотой в соответствии со следующими мольными соотношениями: хлорид холина + малоновая кислота 1 : 1, хлорид холина + яблочная кислота 1 : 1, хлорид холина + винная кислота 2 : 1, хлорид холина + лимонная кислота 1 : 1. Затем их нагревали при 60–70 °С до образования гомогенной смеси. В некоторых случаях для ускорения процесса жидкости помещали в ультразвуковую ванну («Вилитек VBS–3–DP», Россия). Для того чтобы понизить вязкость смеси, к DES добавляли дистиллированную воду в соотношении 7 : 3 по массе.

Изучение растворимости гидроксида лантана в DES при 25 °С. В пробирки Эппендорфа помещали навески $\text{La}(\text{OH})_3$ по 0,025 г, приливали по 1 мл DES и интенсивно перемешивали. Периодически отбирая аликвоты, смеси выдерживали в течение двух недель при 25 °С в электрическом суховоздушном термостате ТС–1/20 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия). Перед отбором аликвот для анализа пробирки Эппендорфа центрифугировали в течение 5 мин со скоростью 4000 об / мин в лабораторной центрифуге MINI–4KS (Dianzichanp Store, Китай). Объем отбираемых аликвот составлял 100 мкл, разбавление водой в 10 раз, концентрацию лантана в полученных растворах определяли при помощи атомно-эмиссионного спектрометра ICPE–9000 (Shimadzu, Япония).

Результаты и обсуждение

Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) для растворимости при 25 °С приведены как зависимость содержания La (г / л) от количества времени (в днях), прошедшего со дня приготовления исходного раствора до дня отбора пробы (рисунок).



Концентрация лантана (г / л) в DES хлорид холина + малоновая (А), винная (В), яблочная (С) и лимонная (D) кислоты с добавкой 30 мас. % воды в зависимости от количества дней, прошедших со дня приготовления раствора, по результатам АЭС

Монотонное увеличение концентрации лантана в растворе происходит только при растворении в DES состава хлорид холина + лимонная кислота, и конечная концентрация La в этом случае самая высокая — 10,9 г / л. Самая низкая конечная концентрация наблюдается в случае использования в качестве донора водородных связей в DES малоновой кислоты, она достигает 0,23 г / л. При этом со временем прослеживается монотонное снижение концентрации в указанном DES. Похожий ход кривой отмечается также в случае с яблочной кислотой, и интересно отметить, что, несмотря на структурное подобие яблочной и винной кислот (последняя содержит на одну гидроксильную группу больше), в винной уже на второй день концентрация достигает равновесного значения. Факт падения концентрации лантана в растворах можно связать с образованием нерастворимых соединений, их состав требует дальнейшего изучения.

Выводы

Были проведены эксперименты по сравнению растворимости $\text{La}(\text{OH})_3$ в четырех DES состава хлорид холина + малоновая кислота (1 : 1), хлорид холина + яблочная кислота (1 : 1), хлорид холина + винная кислота (2 : 1), хлорид холина + лимонная кислота (1 : 1). Установлено, что наибольшая растворимость наблюдается в случае DES с лимонной кислотой, наименьшая — с малоновой. Концентрация лантана при использовании глубокого эвтектического растворителя с винной кислотой практически сразу выходит на плато, с малоновой и яблочной — постепенно убывает, а с лимонной — растет.

Полученные данные расширяют базу экспериментальных данных о растворимости РЗЭ, в частности лантана, в DES.

Список источников

1. Abbott A. et al. Electrolytic Metal Coatings and Metal Finishing Using Ionic Liquids // ECS Transactions. 2009. Mar. Vol. 16, no. 36. P. 47–63. doi: 10.1149/1.3114008
2. Abbott A. P. and McKenzie K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. Vol. 8, no. 37. P. 4265–4279. doi: 10.1039/b607329h
3. Abbott A. P., Ryder K. S., and König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids // Transactions of the Institute of Metal Finishing. Jul. 2008. Vol. 86, no. 4. P. 196–204. doi: 10.1179/174591908X327590
4. Avalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J. L., and Palacios J. C. Greener media in chemical synthesis and processing // Angewandte Chemie — International Edition. Jun. 12, 2006. Vol. 45, no. 24. P. 3904–3908. doi: 10.1002/anie.200504285
5. Clouthier C. M and Pelletier J. N. Expanding the organic toolbox: A guide to integrating biocatalysis in synthesis // Chemical Society Reviews. Jan. 2012. Vol. 41, no. 4. P. 1585–1605. doi: 10.1039/c2cs15286j
6. Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., and Rasheed R. K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts // Chemistry — A European Journal. Aug. 2004. Vol. 10, no. 15. P. 3769–3774. doi: 10.1002/chem.200400127
7. Ferreira E. S. C., Pereira C. M., and Silva A. F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr (III) bath // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. Vol. 707. P. 52–58. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.08.005
8. Abood H. M. A., Abbott A. P., Ballantyne A. D., and Ryder K. S. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}] + \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems // Chemical Communications. Mar. 2011. Vol. 47, no. 12. P. 3523–3525. doi: 10.1039/c0cc04989a
9. Abbott A. P., Frisch G., Hartley J., and Ryder K. S. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids // Green Chemistry. Mar. 2011. Vol. 13, no. 3. P. 471–481. doi: 10.1039/c0gc00716a
10. Abbott A. P. et al. Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents // Australian Journal of Chemistry. 2009. Vol. 62, no. 4. P. 341–347. doi: 10.1071/CH08476
11. Söldner A. and König B. Optical analysis and separation of trivalent lanthanides in deep eutectic solvents // J. Rare Earths. 2020. Vol. 38, no. 7. P. 784–792. doi: 10.1016/j.jre.2019.11.001
12. Entezari-Zarandi A. and Larachi F. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents // J. Rare Earths. 2019. Vol. 37, no. 5. P. 528–533. doi: 10.1016/j.jre.2018.07.015
13. Riaño S. et al. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets // RSC Adv. 2017. Vol. 7, no. 51. P. 32100–32113. doi: 10.1039/c7ra06540j
14. Chen W., Jiang J., Lan X., Zhao X., Mou H., and Mu T. A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents // Green Chem. 2019. Vol. 21, no. 17. P. 4748–4756. doi: 10.1039/c9gc00944b

References

1. Abbott A., Barron J. C., Elhadi M., Frisch G., Gurman S., Hillman A., Smith E. L., Mohamoud A. M., Ryde K. Electrolytic Metal Coatings and Metal Finishing Using Ionic Liquids. *ECS Transactions*, 2009, vol. 16, no. 36, pp. 47–63. doi: 10.1149/1.3114008
2. Abbott A. P., McKenzie K. J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, no. 37, pp. 4265–4279. doi: 10.1039/b607329h
3. Abbott A. P., Ryder K. S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, no. 4, pp. 196–204. doi: 10.1179/174591908X327590
4. Avalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J. L., Palacios J. C. Greener media in chemical synthesis and processing. *Angewandte Chemie — International Edition*, 2006, vol. 45, no. 24, pp. 3904–3908. doi: 10.1002/anie.200504285
5. Clouthier C. M., Pelletier J. N. Expanding the organic toolbox: A guide to integrating biocatalysis in synthesis. *Chemical Society Reviews*, 2012, vol. 41, no. 4, pp. 1585–1605. doi: 10.1039/c2cs15286j
6. Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R. K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry — A European Journal*, 2004, vol. 10, no. 15, pp. 3769–3774. doi: 10.1002/chem.200400127
7. Ferreira E. S. C., Pereira C. M., Silva A. F. Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr (III) bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 707, pp. 52–58. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.08.005
8. Abood H. M. A., Abbott A. P., Ballantyne A. D., Ryder K. S. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[AlCl_2 \cdot nAmide] + AlCl_4^-$ and comparison with imidazolium based systems. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 12, pp. 3523–3525. doi: 10.1039/c0cc04989a
9. Abbott A. P., Frisch G., Hartley J., Ryder K. S. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chemistry*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 471–481. doi: 10.1039/c0gc00716a
10. Abbott A., Collins J., Dalrymple I., Harris R., Mistry R., Qiu F., Scheirer J., Wise W. Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 2009, vol. 62, no. 4, pp. 341–347. doi: 10.1071/CH08476
11. Riaño S., Petranikova M., Onghena B., Hoogerstraete T., Banerjee D., Foreman M., Ekberg C., Binnemans K. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, no. 51, pp. 32100–32113. doi: 10.1039/c7ra06540j
12. Chen W., Jiang J., Lan X., Zhao X., Mou H., Mu T. A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents. *Green Chem.*, 2019, vol. 21, no. 17, pp. 4748–4756. doi: 10.1039/c9gc00944b
13. Entezari-Zarandi A., Larachi F. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. *J. Rare Earths*, 2019, vol. 37, no. 5, pp. 528–533. doi: 10.1016/j.jre.2018.07.015
14. Söldner A., König B. Optical analysis and separation of trivalent lanthanides in deep eutectic solvents. *J. Rare Earths*, 2020, vol. 38, no. 7, pp. 784–792. doi: 10.1016/j.jre.2019.11.001

Информация об авторах

М. А. Фролова — бакалавр, четвертый курс;
Н. С. Цветов — кандидат химических наук;
Р. Г. Кушляев — ведущий инженер;
С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук.

Information about the authors

M. A. Frolova — Bachelor's Degree, Fourth-year Student;
N. S. Tsvetov — PhD (Chemistry);
R. G. Kushlyayev — Leading Engineer;
S. V. Drogobuzhskaya — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 661.1
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.046

ВЛИЯНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ПОРОШКОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И ИХ СПОСОБНОСТЬ К САМООЧИЩЕНИЮ

Анна Васильевна Цырятьева¹, Вера Владимировна Тюкавкина²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru*

Аннотация

Было изучено влияние титаносиликатной добавки на прочностные и самоочищающиеся свойства бетонных смесей. Выявлено, что титаносиликатная добавка способствует повышению прочности мелкозернистого бетона. Максимальный прирост прочности наблюдается при содержании добавки в количестве 1 мас. %. Наблюдается полная деградация органического красителя на поверхности бетона при воздействии как УФ, так и видимого света. Использование титаносиликатной добавки в составе бетонной смеси позволит получать мелкозернистый бетон с повышенной прочностью и самоочищающейся поверхностью.

Ключевые слова:

титаносиликатный порошок, фотокаталитическая активность, краевой угол смачивания, прочность

Original article

INFLUENCE OF TITANOSILICATE POWDERS ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CONCRETE MIXTURES AND THEIR ABILITY TO SELF-CLEANING

Anna V. Tsyryatieva¹, Vera V. Tyukavkina²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.tsyriateva@ksc.ru*

²*v.tiukavkina@ksc.ru*

Abstract

The effect of titanosilicate additive on the strength and self-cleaning properties of concrete mixes was studied. It was revealed that the titanosilicate additive helps to increase the strength of fine-grained concrete. The maximum increase in strength is observed when the content of the additive in the amount of 1 wt. %. There is a complete degradation of the organic dye on the surface of the concrete under the influence of both UV and visible light. The use of titanosilicate additive in the composition of the concrete mix will make it possible to obtain fine-grained concrete with increased strength and a self-cleaning surface.

Keywords:

titanosilicate powder, photocatalytic activity, contact angle, strength

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области применения нанокomпозитов диоксидов титана и кремния в составе композиционных материалов. Установлено, что применение системы TiO_2 — SiO_2 улучшает механические свойства цементного камня и способствует приобретению самоочищающихся и бактерицидных свойств строительных материалов [1–7].

Ранее нами было исследовано влияние техногенных продуктов, являющихся отходом технологической схемы получения щелочного титаносиликатного сорбента, имеющих различия по фазовому составу и удельной поверхности, на прочностные и фотокаталитические свойства цементного теста [8, 9]. Было показано, что использование титаносиликатных добавок ускоряет процесс гидратации цемента, повышает прочность и придает поверхности цементной композиции способность к самоочищению. Результаты показали, что введение титаносиликатных отходов способствует увеличению прочности цементного камня. Наибольшей степенью гидратации и максимальными показателями прочности обладает титаносиликатный порошок со структурой, подобной минералу иванюкиту, имеющему наибольшую удельную поверхность ($50,2 \text{ м}^2 / \text{г}$).

Введение в состав цементной композиции слабо раскристаллизованного иванюкита в количестве 1–4 мас. % повышает прочность после 1 сут твердения на 39–59 %, через 28 сут — на 12–21 % по сравнению с контрольным составом [8]. Степень разложения органического красителя, нанесенного на поверхность цементного камня, модифицированного иванюкитом, составила 100 % при УФ-облучении, 90 % — при облучении видимым светом [10].

Поскольку состав мелкозернистого бетона отличается от состава цементных композиций наличием заполнителя, то оптимальное количество добавки, соответствующее цементному тесту, не будет являться таковым для бетона. Задача данного исследования состояла в разработке мелкозернистого бетона, модифицированного отходом получения титаносиликатного сорбента, со структурой, подобной минералу иванюкиту (TS), обладающему самоочищающейся поверхностью и повышенной прочностью.

Химический, фазовый составы и поверхностные свойства используемой титаносиликатной добавки приведены в работе [8]. Содержание добавки в бетонной смеси составляло 0,5–3 мас. %. Для равномерного распределения добавки в объеме цементной смеси и снижения водопотребности TS в бетонную смесь вводили совместно с пластификатором (СП) на основе поликарболксилатного эфира Glenium® 51(FM) / (BV). В качестве заполнителя использовали кварцевый песок с модулем крупности 2,3 по ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ. Технические условия». Соотношение цемент : песок составляло 1 : 3. В качестве вяжущего использовали портландцемент типа СЕМ I 52,5Н (ООО «Хайдельберг Цемент Рус», г. Стерлитамак, Башкортостан). Для предотвращения агломерации наночастицы TiO₂ — SiO₂ предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗД) при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2–0,1/22 в водной среде в течение 10 мин. Прочность мелкозернистого бетона определяли через 3, 7, 28 и 180 сут твердения. Результаты исследований прочностных свойств сравнивали с бездобавочным составом (контрольным) (табл. 1).

Таблица 1

Прочностные показатели бетона, модифицированного титаносиликатной добавкой

| № пробы | Количество добавки, мас. % | СП, мас. % | В / Ц | Прочность, МПа | | | | | | | |
|---------|----------------------------|------------|-------|------------------------------------|-----|-----|------------------------------------|------|------|------|--|
| | | | | при изгибе через ... сут твердения | | | при сжатии через ... сут твердения | | | | |
| | | | | 3 | 7 | 28 | 3 | 7 | 28 | 180 | |
| Контр. | 0 | – | 0,45 | 4,5 | 6,4 | 6,4 | 27,9 | 31,3 | 45,9 | 42,5 | |
| TS | 1 | 0,22 | 0,45 | 6,1 | 7,1 | 8,2 | 47,1 | 50,3 | 55,8 | 63,7 | |
| TS | 2 | 0,24 | 0,45 | 5,0 | 6,0 | 6,3 | 40,3 | 46,2 | 50,2 | 55,1 | |
| TS | 3 | 0,29 | 0,45 | 5,0 | 5,3 | 5,4 | 40,5 | 46,0 | 47,4 | 52,9 | |

Как видно из представленных в табл. 1 данных, введение добавки TS в составе бетона повышает прочность на сжатие и прочность на изгиб для всех образцов и во все сроки твердения по сравнению с контрольным составом. Максимальный прирост прочности наблюдается при содержании добавки в количестве 1 мас. %, при этом прочность увеличивается на 68, 60, 32 и 50 %, на 3, 7, 28, 180-е сут твердения соответственно по сравнению с контрольным составом. Значение прочности при изгибе выше контрольного состава на 35, 11 и 28 % на 3, 7 и 28-е сут твердения соответственно. При введении добавки более 1 мас. % прочность бетона при сжатии и изгибе понижается.

Имеются работы [11, 12], в которых отмечено, что повышение прочности бетона, содержащего TiO₂, отмечается лишь на ранних сроках твердения, а после достижения марочной прочности (28 дней) прочностные свойства снижаются. Полученные нами результаты по кинетике твердения бетона, модифицированного титаносиликатной добавкой, показали, что прочность продолжает расти после 28 сут твердения относительно контрольного состава, прирост прочности на 180-е сут составил 24–50 %. Увеличение прочности обусловлено хорошей пуццолановой активностью SiO₂.

Фотокаталитическую активность используемой титаносиликатной добавки определяли методом фотоколориметрии [10]. Степень разложения органического красителя метиленового синего (МС) при облучении УФ и видимым светом водного раствора TS составила 98 и 88 % соответственно. Предполагается, что такая высокая фотокаталитическая активность обусловлена особенностями фазового состава и высокой удельной поверхностью TS (50,2 м²/г) [8].

Цементные композиции, содержащие титаносиликатную добавку, являющуюся отходом производства титаносиликатного сорбента, обладают самоочищающейся поверхностью как в УФ, так и в видимом спектре света [10]. Полная деструкция органического красителя, нанесенного на поверхность цементного камня, была достигнута спустя 28 ч при облучении УФ, а при экспонировании видимым светом составила 75,7 % за то же время. Полное разложения МС при обработке видимым светом было достигнуто через 44 ч эксперимента.

Оценку способности к самоочищению бетона, модифицированного добавкой TS, определяли двумя методами: по изменению интенсивности окраски МС, нанесенного на поверхность, и по измерению краевого угла смачивания (КУС). Результаты сравнивались с коммерческим катализатором Degussa P25 и контрольным составом.

Определение изменения интенсивности окраски поверхности бетона (тест на обесцвечивание органического красителя) проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [9]. На рис. 1 представлены данные о скорости разложения МС во времени под воздействием видимого и ультрафиолетового света.

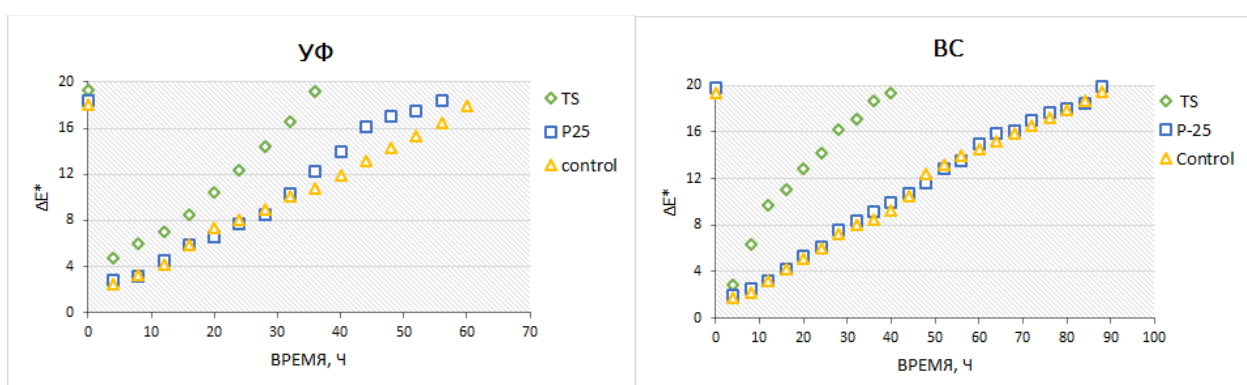


Рис. 1. Изменение степени разложения МС на поверхности бетона после воздействия УФ и видимым светом

Таблица 2

Значение КУС после облучения УФ и видимым светом

| Содержание добавки в бетоне, мас. % | СП, мас. % | КУС водой менее 5° достигается после облучения УФ через ..., мин | КУС водой менее 5° достигается после облучения видимым светом через ..., мин |
|-------------------------------------|------------|--|--|
| 0 | — | 50 | 55 |
| 0,5 | 0,22 | 40 | 45 |
| 1 | 0,22 | 40 | 45 |
| 1 | 0,29 | 35 | 40 |
| 1,5 | 0,32 | 35 | 40 |
| 1,5 | 0,29 | 35 | 40 |
| 2 | 0,32 | 35 | 40 |
| 3 | 0,32 | 35 | 40 |

Как видно из приведенных данных, образцы, содержащие титаносиликатную добавку TS, проявляют более высокую способность к самоочищению как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра по сравнению с коммерческим диоксидом титана P25. Повышенная фотокаталитическая способность TS обусловлена присутствием связи Si–O–Ti, которая активирует каталитические центры композитных оксидов в реакциях окисления и разложения органических соединений [13]. Полная деградация органического красителя на поверхности бетона, содержащего титаносиликатную добавку, наступила через 36 ч при УФ-облучении и через 40 ч при воздействии видимым светом, в то время как у бетона, модифицированного коммерческим диоксидом титана, — через 56 и 88 ч соответственно. Способность к самоочищению в видимом свете указывает на возможность применения титаносиликатной добавки TS в естественных городских условиях.

Для определения способности к самоочищению фотокаталитического бетона было проведено измерение КУС в соответствии с ГОСТ Р 57255–2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия». Результаты приведены в табл. 2.

Результат измерения КУС показал, что с увеличением содержания добавки от 0,5–3 мас. % происходит незначительное уменьшение времени достижения значения угла менее 5° как при УФ, так и при видимом свете.

На рисунке 2 графически показана кинетика изменения во времени КУС бетона в зависимости от содержания добавки в бетонной смеси при облучении УФ и видимым светом.

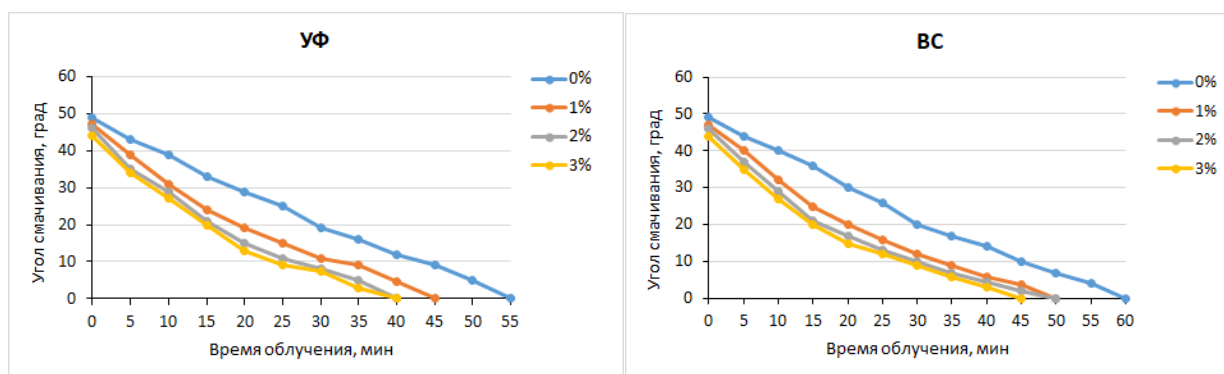


Рис. 2. Кинетика изменения КУС бетона, модифицированного TS, при облучении УФ и видимым светом

Из рисунков видно, что при обработке УФ КУС принимает значение менее 5° быстрее, чем при обработке видимым спектром света, но разница во времени незначительна и составляет всего 5–10 мин для всех образцов. Наиболее значительное уменьшение КУС происходит в первые 25 мин воздействия УФ и видимого излучения, а далее процесс замедляется. Контактный угол смачивания достигает значения менее 5° за 35–40 мин при воздействии УФ-излучения и за 40–45 мин при воздействии видимым светом.

Определено, что TS проявляет свою фотокаталитическую активность в составе бетона и придает его поверхности свойства самоочищения и гидрофильные свойства, что позволяет притягивать воду, смывающую грязь с поверхности. Применение титаносиликатных техногенных порошков в составе бетонов будет способствовать очистке воздуха городской среды и поверхности зданий от летучих органических соединений, пыли и органический загрязнений.

Проведенными исследованиями установлено, что для достижения максимальной марочной прочности оптимальное содержание TS в бетонной смеси составляет 1 %, такого же количества добавки достаточно для достижения фотокаталитического эффекта. Таким образом, использование 1 мас. % добавки TS в бетонной смеси совместно с СП позволяет получить мелкозернистый бетон, обладающий повышенной прочностью и самоочищающейся поверхностью, эффективной в естественных условиях городской застройки.

Список источников

1. Han B. G., Li Z., Zhang K. Q., Zeng S. Z., Yu X., Han B., Ou J. P. Reactive powder concrete reinforced with nano SiO_2 -coated TiO_2 // *Constr. Build. Mater.* 2017. 148. P. 104–112.
2. Oltulu M., Sahin R. Effect of nano- SiO_2 , nano- Al_2O_3 and nano- Fe_2O_3 powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study // *Energy and Buildings.* 2013. Vol. 58. P. 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.12.014>
3. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars // *Construction and Building Materials.* 2017. 150. P. 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054>
4. Zhang M., Lei E., Zhang R., Liu Z. The effect of SiO_2 on TiO_2 — SiO_2 composite film for self-cleaning application // *Surf. Interfaces.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005>

5. Peng R., Banerjee S., Sereda G., Koodali R. T. TiO₂ — SiO₂ mixed oxides: organic ligand templated controlled deposition of titania and their photocatalytic activities for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. 37. P. 17009–17018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.047>
6. Jingge Ren, Yuanming Lai, Jianqiang Gao. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete // *Construction and Building Materials*. 2018. 175. P. 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181>
7. Rao S., Silva P., de Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) // *Construction and Building Materials*. 2015. 96. P. 508–517.
8. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // *Перспективные материалы*. 2019. № 4. С. 40–48.
9. Tyukavkina V. V., Shchelokova E. A., Tsyryateva A. V., Kasikov A. G. TiO₂ — SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition // *Journal of Building Engineering*. 2021. 44. 102648.
10. Цырятьева А. В., Тюкавкина В. В. Оценка фотокаталитической активности титаносиликатных порошков синтетического происхождения // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2021. Вып. 2. Т. 11, № 5. DOI:10.37614/2307-5252.2021.2.5.055
11. Lucas S. S., Ferreira V. M., de Aguiar J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity // *Cem. Concr. Res*. 2013. No. 43. P. 112–120.
12. Behfarnia K., Keivan A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete // *Asian J. Civ. Eng*. 2013. No. 14 (4). P. 517–531.
13. Banerjee A. N. The design, fabrication and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures // *Nanotechnology, Science and Applications*. 2011. Vol. 4. P. 35–65.

References

1. Han B. G., Li Z., Zhang L. Q., Zeng S. Z., Yu X., Han B., Ou J. P., Reactive powder concrete reinforced with nano SiO₂-coated TiO₂. *Constr. Build. Mater*, 2017, vol. 148, pp. 104–112.
2. Oltulu M., Sahin R. Effect of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-Fe₂O₃ powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: A comparative study. *Energy and Buildings*, 2013, vol. 58, pp. 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.12.014>
3. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 150, pp. 738–746. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054>
4. Zhang M., Lei E., Zhang R., Liu Z., The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application. *Surf. Interfaces*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005>
5. Peng R., Banerjee S., Sereda G., Koodali R. T., TiO₂-SiO₂ mixed oxides: organic ligand templated controlled deposition of titania and their photocatalytic activities for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 17009–17018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.047>
6. Jingge Ren, Yuanming Lai, Jianqiang Gao, Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 175, pp. 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181>
7. Rao S., Silva P., de Brito J., Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂). *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 96, pp. 508–517.
8. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Cyryat'eva A. V. Sinteticheskie titanosilikatnye dobavki dlya special'nyh cementnyh kompozitov [Synthetic titanosilicate additives for special cement composites]. *Perspektivnye materialy* [Promising Materials], 2019, no. 4, pp. 40–48. (In Russ.).
9. Tyukavkina V. V., Shchelokova E. A., Tsyryateva, A. V., Kasikov A. G. TiO₂-SiO₂ nanocomposites from technological wastes for self-cleaning cement composition. *Journal of Building Engineering*, 2021, vol. 44, p. 102648.

10. Tsyryat'eva A. V., Tyukavkina V. V. Ocenka fotokataliticheskoy aktivnosti titanosilikatnykh poroshkov sinteticheskogo proiskhozhdeniya [Evaluation of photocatalytic activity of titanosilicate powders of synthetic origin]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of Kola Scientific Center of RAS. Chemistry and Material Science], 2021, issue 2, vol. 11, no. 5, pp. 273–278. (In Russ.).
11. Lucas S. S., Ferreira V. M., de Aguiar J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. *Cem. Concr. Res.*, 2013, no. 43, pp. 112–120.
12. Behfarnia K., Keivan A. The effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on physical and mechanical properties of normal concrete. *Asian J. Civ. Eng.*, 2013, no. 14 (4), pp. 517–531.
13. Banerjee A. N. The design, fabrication and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2011, vol. 4, pp. 35–65.

Информация об авторах

А. В. Цырятьева — инженер первой категории;

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about authors

A. V. Tsyryatyeva — First Category Engineer;

V. V. Tyukavkina — Candidate of Engineering Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 16.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 16.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 539.216.
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.047

МИКРО/НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБИЯ

**Елена Сергеевна Чубиева¹, Наталья Михайловна Яковлева²,
Кристина Вячеславовна Степанова³, Александр Николаевич Кокатев⁴**
^{1, 2, 3, 4}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия
¹*echubieva07@mail.ru*
²*nmyakov@gmail.com*
³*lady.cristin4ik@yandex.ru*
⁴*kokatev@petrsu.ru*

Аннотация

Рассматриваются результаты изучения особенностей роста анодных оксидных пленок (АОП), сформированных анодированием монокристаллов ниобия во фторсодержащем электролите (водный раствор 10 % H₂SO₄ + 1 % HF), а также результаты влияния насыщения поверхности ниобия кислородом на строение и свойства АОП.

Ключевые слова:

монокристаллический ниобий, анодная оксидная пленка (АОП), электрохимическое анодирование, атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Благодарности:

исследование выполнено в рамках программы поддержки прикладных научных исследований и разработок студентов и аспирантов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Петрозаводский государственный университет», обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, на период 2022–2023 годы.

Original article

MICRO/NANOSTRUCTURED ANODIC OXIDE COATINGS ON NIOBIUM SINGLE CRYSTALS

Elena S. Chubieva¹, Natalya M. Yakovleva², Kristina V. Stepanova³, Alexander N. Kokatev⁴
^{1, 2, 3, 4}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia
¹*echubieva07@mail.ru*
²*nmyakov@gmail.com*
³*lady.cristin4ik@yandex.ru*
⁴*kokatev@petrsu.ru*

Abstract

The paper discusses the results of studying of the growth of anodic oxide films (AOFs) by anodizing of niobium single crystals in a fluorine-containing electrolyte (aqueous solution of 10 % H₂SO₄ + 1 % HF), as well as the effect of saturation of the niobium surface with oxygen on the structure and properties of AOF.

Keywords:

niobium single crystals, anodic oxide film (AOF), electrochemical anodizing, atomic force microscopy (AFM)

Acknowledgments:

the work was carried out as part of 2022–2023 Program of Support for Applied Researches of Students and Postgraduates of Petrozavodsk State University Providing a Significant Contribution to the Innovative Development of Economic and Social Sectors of the Republic of Karelia.

Электрохимическое анодирование металлов и сплавов в растворах электролитов позволяет создавать на их поверхности оксидные пленки, которые принято называть анодными оксидными пленками (АОП). В последние годы появился целый ряд работ, сообщающих о новом типе АОП на компактном и порошковом Nb, формируемых во фтор- и фосфатсодержащих водных и безводных (органических) электролитах [1–3]. Поверхностный слой таких АОП состоит из совокупности наноструктурированных микроконусных образований γ -Nb₂O₅ [1–3], в отличие от самоорганизованных пористых / трубчатых АОП на Nb, являющихся, как правило, рентгеноаморфными [4]. Особенности строения таких микроструктур подробно еще не изучены, но высокая площадь поверхности, а также кристаллическая атомная структура делают их привлекательными для различных применений. В частности, рассматриваются возможности использования в биомедицине, при создании поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также в качестве фотоанодов в сенсibilизированных красителем солнечных элементах [5, 6].

Имеющиеся представления [3, 6, 7] о зарождении и развитии микроконусов $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ в процессе анодирования ниобия базируются на возникновении и развитии зародышей кристаллического оксида на границе металл / барьерный слой АОП в результате полевой кристаллизации. Было высказано обоснованное предположение, что на число зародышей кристаллической оксидной фазы Nb_2O_5 , образующихся под действием сильного электрического поля на границе металл — оксид одновременно с ростом барьерного слоя АОП, будет оказывать влияние присутствие кислорода в поверхностном слое металла [3, 8]. В соответствии с этим, представляет интерес исследование формирования оксидных пленок на предварительно насыщенной кислородом поверхности компактного Nb.

Целью данной работы являлось изучение влияния насыщенного кислородом слоя на поверхности монокристаллов ниобия на процесс анодирования в электролите 10 % H_2SO_4 + 1 % HF.

Объектами исследования являлись образцы монокристаллов ниобия с кристаллографической ориентировкой (001) и (111), далее именуемые МК (001) и МК (111). Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ванне, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе при комнатной температуре. Для анодирования использовалась двухэлектродная электрохимическая ячейка с танталовым катодом. Кинетические зависимости роста $U_a(t)$ и $j_a(t)$ регистрировались электронным самописцем «ЭРБИЙ–7115», сопряженным с компьютером. Подробно методика анодирования описана в работе [3].

Согласно [9], для получения насыщенного кислородом слоя на поверхности ниобия необходимо провести вакуумный отжиг при определенных параметрах заранее анодированного в барьерообразующем электролите образца. Показано, что в результате вакуумного отжига может происходить полное растворение барьерной плёнки в металлической подложке с формированием насыщенного кислородом поверхностного слоя. В соответствии с вышеизложенным, на первой стадии выполнялось формирование барьерной (плотной) АОП в водном растворе 10 % H_2SO_4 . Далее анодированные образцы отжигались в вакуумной печи при $T = 450$ °C в течение 30 мин, что должно было способствовать полному уходу кислорода из оксидной пленки в металлическую подложку с образованием насыщенного кислородом поверхностного слоя [9]. На заключительной стадии отожженные образцы анодировались в электролите 10 % H_2SO_4 + 1 % HF. Условия обработки образцов на разных стадиях представлены в таблице.

Характеристики образцов

| № стадии | Условия |
|----------|---|
| 1 | Анодирование в 10 % H_2SO_4 при $j_a = 1$ мА / см ² до $U_a = 80$ В, $T = 21$ °C. Выдержка 40 мин |
| 2 | Отжиг в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.), $T = 450$ °C, 30 мин |
| 3 | Анодирование в 10 % H_2SO_4 + 1 % HF при $U_a = 70$ В. На начальной стадии скорость подъема напряжения 100 мВ / с. Продолжительность 2 ч, $T = 20$ °C |

Морфология поверхности образцов изучалась методом АСМ в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе. Для АСМ-исследований использовался сканирующий зондовый микроскоп «Солвер Некст» (ЗАО «НТ МДТ»), размер области сканирования изменялся в диапазоне от 4 до 400 мкм². Параллельно после каждой стадии выполнялась оценка емкости АОП для частоты $f = 1000$ Гц в электролитической ячейке с платиновым противоэлектродом в водном растворе 1 М H_2SO_4 с помощью измерителя иммитанса Е7–20.

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, зарегистрированные на первой стадии анодирования в 10 % H_2SO_4 (см. табл. 1). Видно, что для МК (001) и МК (111) в условиях постоянства плотности тока в начале процесса наблюдается линейный рост напряжения. Во второй части процесса (при постоянном значении напряжения) наблюдается спад тока до значений порядка (60–80) мкА / см², что свидетельствует о формировании АОП барьерного типа.

Сравнение зависимостей $U_a(t)$ для гальваностатической части процесса анодирования (см. рис. 1) показывает, что скорость роста напряжения для образцов с разной кристаллографической ориентировкой имеет достаточно близкие значения: $(dU_a / dt)_{001} \approx 7$ В / мин, $(dU_a / dt)_{111} \approx 8$ В / мин. Оценка толщины барьерных АОП, сформированных после первой стадии анодирования

на поверхности МК (001) и МК (111), дает значения $\delta_{ox} = (170 \pm 20)$ нм. Однако визуально наблюдалось незначительное отличие оттенков АОП, полученных на монокристаллах разной ориентировки, что обусловлено, скорее всего, зависимостью постоянной роста и диэлектрической проницаемости АОП от кристаллографической ориентировки ниобиевой подложки [10].

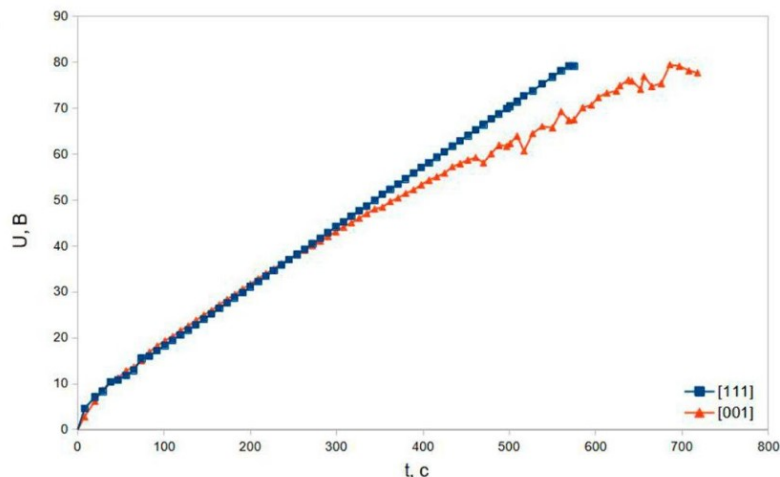


Рис. 1. Зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании монокристаллов Nb с ориентировками (111) и (001) в 10 % H_2SO_4 (стадия 1)

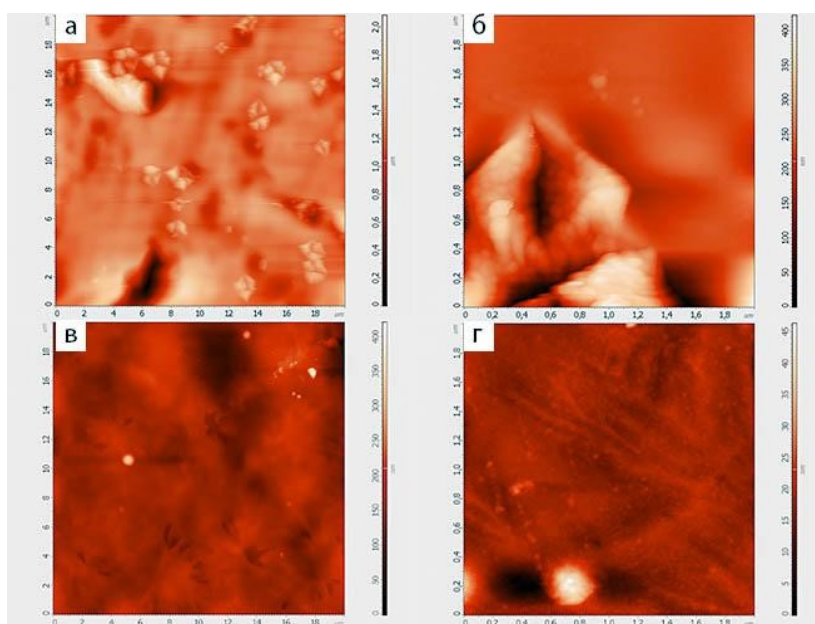


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности монокристаллов ниобия с ориентировкой (001) (а, б) и (111) (в, г) после второй стадии обработки

Вакуумный отжиг анодированных в 10 % H_2SO_4 образцов вызвал изменение окраски, свидетельствующее о значительном уменьшении толщины АОП. Измерения емкости показали, что после вакуумного отжига при $T = 450$ °С в течение 30 мин оксидная пленка на образцах практически отсутствует, то есть «растворилась» в подложке с формированием насыщенного кислородом поверхностного слоя [9]. На рис. 2 представлены АСМ-изображения поверхности анодированных в 10 % H_2SO_4 монокристаллов ниобия после отжига. Видно, что после двух стадий обработки (см. таблицу) на поверхности МК (001) наблюдается присутствие многочисленных образований цветочноподобной

формы (рис. 2, *a*, *б*), тогда как для МК (111) поверхность достаточно однородная, обнаруживаются лишь отдельные округлые образования (рис. 2, *в*, *г*). Размер цветочноподобных образований (рис. 2, *a*), наблюдаемых на однородном фоне, находится в диапазоне от 1 до 2 мкм. При уменьшении величины области сканирования (рис. 2, *б*) проявляется тонкая структура образований, состоящих из удлиненных элементов диаметрами от 60 до 100 нм. Поскольку для отожженных МК (111) на некоторых округлых образованиях (диаметром до 300 нм) видны трещины (рис. 2, *г*), то предположительно они являются зародышами цветочноподобных образований. По всей видимости, возникшие в результате вакуумного отжига морфологические изменения можно связать с локальной кристаллизацией аморфной АОП, сформированной на стадии 1 [11]. В таком случае, как следует из АСМ-изображений, можно заключить, что данный процесс идет более активно для МК (001).

На завершающей стадии (стадия 3, см. таблицу) проводилось анодирование отожженных образцов МК (001) и МК (111) в водном растворе 10 % H_2SO_4 + 1 % HF. При этом на зависимостях $j_a(t)$ (рис. 3.) наблюдается начальный спад тока, затем постепенный выход тока на стационарное значение. Ход зависимостей и величина стационарных токов позволяют говорить о формировании АОП пористого или трубчатого типов [4, 12].

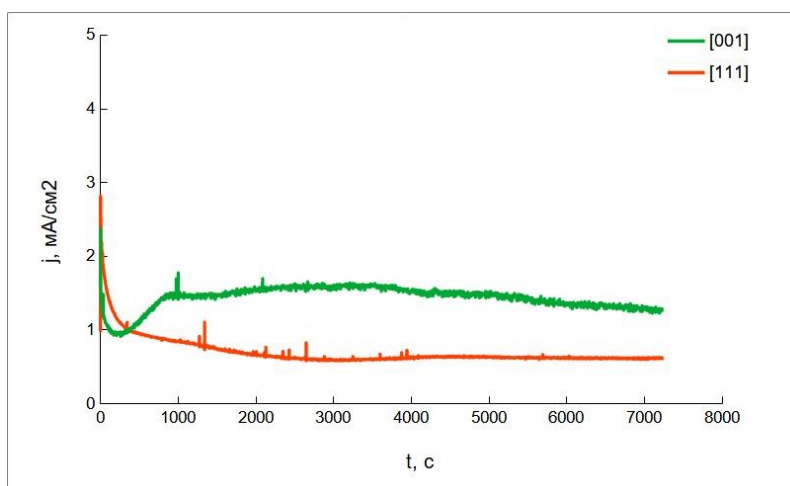


Рис. 3. Зависимости $j_a(t)$, полученные при анодировании монокристаллов Nb с ориентировками (111) и (001) в 10 % H_2SO_4 + 1 % HF (стадия 3)

Необходимо отметить, что имеет место заметное отличие в ходе кривых $j_a(t)$, полученных при анодировании МК (001) и МК (111). В частности, конечные (после 2 ч) значения плотности тока отличаются практически в два раза: $j_{кон, 001} = 1,3$ мА / см² и $j_{кон, 111} = 0,6$ мА / см².

На рисунках 4 и 5 представлены АСМ-изображения поверхности МК (001) и МК (111) после третьей стадии — анодирования в 10 % H_2SO_4 + 1 % HF в течение 2 ч. Как видно из рис. 4, после анодирования на исследованных участках поверхности МК (001), наряду с наличием открытых пор / трубок с внутренним диаметром от 10 до 30 нм (рис. 4, *a*), присутствуют неравномерно расположенные цветочноподобные образования размером в диапазоне от 1 до 2 мкм (рис. 4, *б*). Таким образом, после анодирования на поверхности МК (001) формируется наноструктурированная оксидная пленка с неоднородным по высоте рельефом, в теле которой располагаются отдельные образования микронных размеров, аналогичные наблюдаемым после вакуумного отжига (см. рис. 2, *б*).

Из рисунка 5 видно, что поверхность АОП на МК (111) неоднородна, наблюдается присутствие неупорядоченно расположенных нанотрубок с внутренним диаметром порядка 20 нм и внешним — порядка 100 нм. Кроме того, обнаруживаются множественные выпуклые образования микронных размеров (см. рис. 5, *a*) с трещинами. На основе данных [3] целесообразно предположить, что ниже поверхностного нанотрубчатого слоя располагается совокупность микрокристаллитов $\gamma-Nb_2O_5$ (так называемых микроконусов, для выявления которых, скорее всего, необходимо увеличить время анодирования в 10 % H_2SO_4 + 1 % HF).

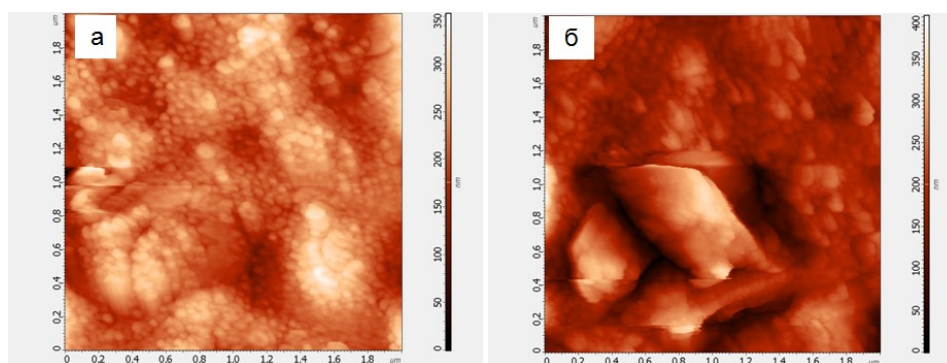


Рис. 4. АСМ-изображение различных участков поверхности монокристалла ниобия (001) после третьей стадии обработки

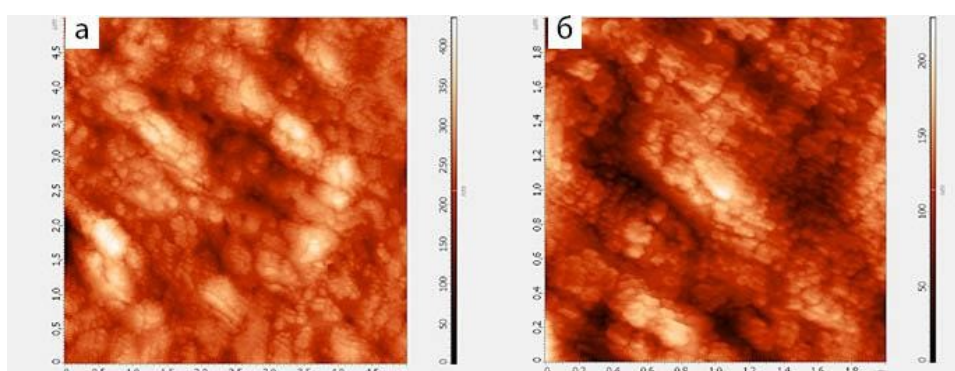


Рис. 5. АСМ-изображение участка поверхности монокристалла ниобия (111) после третьей стадии

Учитывая зависимость скорости растворения АОП от кристаллографической ориентировки монокристалла, можно предположить, что если на образцах МК (111) в результате отжига происходит практически полное растворение барьерного оксидного слоя, сформированного на первой стадии обработки, то на МК (001) процесс растворения кислорода идет медленнее, что создает возможности для локальной кристаллизации оксидной пленки в процессе отжига при данных условиях. Соответственно, на монокристаллах с растворенной оксидной пленкой, то есть с насыщенной кислородом поверхностью, при последующем анодировании во фторсодержащем электролите присутствие кислорода будет способствовать возникновению и развитию зародышей кристаллического оксида на границе металл / барьерный слой АОП [3]. На МК (001), для которых скорость растворения АОП меньше и в процессе вакуумного отжига возможна также локальная кристаллизация, дополнительно на фоне неоднородной нанотрубчатой поверхности будут наблюдаться также цветочноподобные микрокристаллиты. Однако для проверки этого предположения необходимы дополнительные исследования атомной структуры и морфологии.

Таким образом, в данной работе впервые были получены данные об особенностях роста и морфологии оксидных пленок, сформированных во фторсодержащем электролите на монокристаллах Nb с предварительно насыщенной кислородом поверхностью. Показано, что предложенные условия обработки монокристаллов Nb позволяют получить анодно-оксидные пленки с иерархической микро/наноструктурой.

Список источников

1. Karlinsey R. L. Self-assembled Nb₂O₅ microcones with tailored crystallinity // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 5017–5020.
2. Zhao J., Wang X., Xu R., Mi Y., Li Y. Preparation and Growth Mechanism of Niobium Oxide Microcones by the Anodization Method // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10 (4). P. 31–33.

3. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Курявый В. Г. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22 (1). С. 124–134.
4. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium // *Electrochemistry Communications*. 2005. V. 7. P. 97–100.
5. Shaheen B. S., Davenport T. C., Salem H. G., Haile S. M., Allam N. K. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones // *MRS Communications*. 2015. V. 5 (03). P. 495–501.
6. Bianchin A. C. V., Maldaner G. R., Fuhr L. T., Beltrami L. V. R., Malfatti C. F., Rieder E. S., Kunst S. R., Oliveira C. T. A Model for the Formation of Niobium Structures by Anodization // *Materials Research*. 2017. V. 20 (4). P. 1010–1023.
7. Habazaki H., Ogasawara T., Konno H., Shimizu K., Nagata S., Skeldon P., Thompson G. E. Field crystallization of anodic niobia // *Corrosion Science*. 2006. V. 49 (2), P. 580–593.
8. Habazaki H., Yamasaki M., Ogasawara T., Fushimi K., Konno H., Shimizu K., Izumi T., Matsuoka R., Skeldon P., Thompson G. E. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium // *Thin Solid Films*. 2007. V. 516 (6). P. 991–998.
9. Структурные превращения на границе металл — аморфный оксид / Л. А. Алешина, В. П. Малиненко, А. Д. Фофанов, Н. М. Яковлева // Анодные оксидные пленки. Межвузовый сборник. Петрозаводск, 1978. С. 44–58.
10. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
11. Freeman Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. Springer Int. Publ. AG, 2018. P. 16–35.
12. Шульга А. М., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н. Особенности роста, структура и электрофизические свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на ниобии // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / НАН Беларуси; Ин-т тепло- и массообмена; редкол.: П. А. Витязь [и др.]. Минск: Ин-т тепло- и массообмена, 2021. С. 332–337.

References

1. Karlinsky R. L. Self-assembled Nb₂O₅ microcones with tailored crystallinity. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, pp. 5017–5020.
2. Zhao J., Wang X., Xu R., Mi Y., Li Y. Preparation and Growth Mechanism of Niobium Oxide Microcones by the Anodization Method. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, vol. 10 (4), pp. 31–33.
3. Yakovleva N. M., Shul'ga A. M., Stepanova K. V., Kokatsev A. N., Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Kuryavij V. G. Mikrokonusnye anodno-oksidnye plenki na spechennyh poroshkah niobiya [Microcone anodic oxide films on sintered niobium powders]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granicy* [Condensed Media and Interfacial Boundaries], 2020, vol. 22 (1), pp. 124–134. (In Russ.).
4. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 97–100.
5. Shaheen B. S., Davenport T. C., Salem H. G., Haile S. M., Allam N. K. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones. *MRS Communications*, 2015, vol. 5 (03), pp. 495–501.
6. Bianchin A. C. V., Maldaner G. R., Fuhr L. T., Beltrami L. V. R., Malfatti C. F., Rieder E. S., Kunst S. R., Oliveira C. T. A Model for the Formation of Niobium Structures by Anodization. *Materials Research*, 2017, vol. 20 (4), pp. 1010–1023.
7. Habazaki H., Ogasawara T., Konno H., Shimizu K., Nagata S., Skeldon P., Thompson G. E. Field crystallization of anodic niobia. *Corrosion Science*, 2006, vol. 49 (2), pp. 580–593.
8. Habazaki H., Yamasaki M., Ogasawara T., Fushimi K., Konno H., Shimizu K., Izumi T., Matsuoka R., Skeldon P., Thompson G. E. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 516 (6), pp. 991–998.
9. Aleшина L. A., Malinenko V. P., Fofanov A. D., Yakovleva N. M. *Strukturnyye prevrashcheniya na granice metall-amorfnyy oksid. Anodnyye oksidnyye plenki. Mezhevuzovyy sbornik* [Structural transformations at the metal-amorphous oxide interface. Anodic oxide films. Interuniversity collection]. Petrozavodsk, 1978, pp. 44–58. (In Russ.).

10. Odyne L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide films]. Leningrad, Nauka, 1990, 200 p. (In Russ.).
11. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology and Applications*. Springer Int. Publ. AG, 2018, pp.16–35.
12. Shul'ga A. M., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Stepanova K. V., Yakovlev A. N. Osobennosti rosta, struktury i elektrofizicheskie svoystva nanoporistykh anodno-oksidnykh plenok na niobii [Peculiarities of growth, structure and electrophysical properties of nanoporous anodic oxide films on niobium]. *Fullereny i nanostruktury v kondensirovannykh sredakh: sb. nauch. st.* [Fullerenes and nanostructures in condensed media: collected scientific papers]. Minsk, 2021, pp. 332–337.

Информация об авторах

Е. С. Чубиева — студентка Физико-технического института;
Н. М. Яковлева — доктор физико-математических наук;
К. В. Степанова — кандидат технических наук;
А. Н. Кокатев — кандидат технических наук.

Information about the authors

E. S. Chubieva — Student of the Physical Engineering Institute;
N. M. Yakovleva — Dr. Sci. (Physics & Mathematics);
K. V. Stepanova — Cand. Sci. (Engineering);
A. N. Kokatev — Cand. Sci. (Engineering).

Статья поступила в редакцию 28.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 28.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 543
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.048

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ.

Андрей Юрьевич Шишов

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербурга, Россия,
andrey.shishov.rus@gmail.com*

Аннотация

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой смесь двух или более компонентов, температура плавления которой существенно ниже температур плавления исходных веществ. Экологическая безопасность, простота приготовления в лабораторных условиях и низкая стоимость привели к тому, что они в последнее время находят все более широкое применение в аналитической химии. Наибольшее распространение ГЭР получили в методах разделения и концентрирования как эффективные экстрагенты для выделения как гидрофобных, так и гидрофильных аналитов из различных объектов анализа. Однако возможность их применения не ограничивается использованием только в качестве экстрагентов. Представлена классификация ГЭР по критерию их стабильности в водной фазе, рассмотрены возможности и примеры выделения аналитов из жидких, твердофазных и газообразных проб в фазу ГЭР. Кроме того, изучены различные схемы реализации жидкостной микроэкстракции на принципах образования и разрушения ГЭР и способы их автоматизации на принципах проточных методов. Продемонстрирована возможность применения эвтектических соединений в качестве эффективных диспергаторов при проведении дисперсионной жидкостной экстракции. Показана возможность одновременного применения эвтектических растворителей и как экстрагентов, и как реактивов при дериватизации аналитов для перевода их в аналитическую форму непосредственно в процессе экстракции, а также возможность модификации различных сорбционных материалов эвтектическими растворителями для метода твердофазной микроэкстракции. Затронуты проблемы и ограничения, связанные с применением ГЭР в химическом анализе, а также основные перспективы развития данного направления.

Ключевые слова:

глубокие эвтектические растворители, аналитическая химия, экстракция

Благодарности:

работа поддержана грантом Российского научного фонда 20–73–00043. Научные исследования частично выполнялись в ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Санкт-Петербургского государственного университета.

Original article

DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN CHEMICAL ANALYSIS. OPPORTUNITIES AND LIMITATIONS.

Andrey Yu. Shishov

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, andrey.shishov.rus@gmail.com

Abstract

Deep eutectic solvents (DES) are a mixture of two or more components, the melting point of which is significantly lower than the melting points of the starting materials. Environmental safety, ease of preparation in the laboratory, and low cost of DES have led to the fact that they have recently found increasing use in analytical chemistry. DES are most widely used in separation and concentration methods as effective extractants for the isolation of both hydrophobic and hydrophilic analytes from various objects of analysis. However, the possibility of their application is not limited to use only as extractants. This paper presents the classification of DES according to the criterion of their stability in the aqueous phase, the possibilities and examples of the separation of analytes from liquid, solid-phase and gaseous samples into the DES phase are also considered. In addition, various schemes for the implementation of liquid microextraction based on the principles of the formation and destruction of DES and methods for their automation based on the principles of flow methods are considered. The possibility of using eutectic compounds as effective dispersants in dispersive liquid extraction has been demonstrated. The possibility of simultaneous use of eutectic solvents both as extractants and as reagents for the derivatization of analytes to convert them into an analytical form directly in the extraction process, is shown. The possibility of modification of various sorption materials with eutectic solvents for the method of solid-phase microextraction, is shown. The paper touches upon the problems and limitations associated with the use of DES in chemical analysis, as well as the main prospects for its development.

Keywords:

deep eutectic solvents, analytical chemistry, extraction

Acknowledgments:

the work was supported by Russian Science Foundation grant 20–73–00043. The research was partially carried out at the Resource Center “Methods of the Substance Composition Analysis” of the Saint Petersburg State University.

© Шишов А. Ю., 2022

Введение

На сегодняшний день в аналитической химии большое внимание уделяется новому классу экологически безопасных и высокоэффективных растворителей — глубоким эвтектическим растворителям, состоящим из двух или более исходных компонентов, которые способны образовывать между собой водородные связи, что приводит к существенному понижению температуры плавления данной системы и обуславливает тот факт, что многие ГЭР находятся в жидком состоянии при нормальных условиях. Такие растворители недавно появились в аналитической практике, но уже зарекомендовали себя как эффективные и экологически безопасные экстрагенты для выделения и последующего определения большого числа аналитов.

В настоящее время ГЭР рассматриваются как более доступные и экологичные аналоги ионных жидкостей. Они обладают многими схожими химическими и физико-химическими свойствами, такими как плотность, вязкость, электрическая проводимость и растворяющая способность. Последнее привело к тому, что наибольшее применение они получили в качестве эффективных и селективных экстрагентов для выделения большого числа аналитов из твёрдых, жидких и газообразных проб сложного состава. Однако это не ограничивает сферу их применения. Актуальным направлением современной аналитической химии является поиск новых возможностей использования ГЭР, что и стало целью данного исследования.

Для достижения поставленной цели автором разработан комплекс новых высокоэффективных методик химического анализа биомедицинских объектов, пищевых продуктов и биологических жидкостей на принципах применения ГЭР, удовлетворяющих концепции зеленой аналитической химии.

Применение ГЭР в проточном анализе

Впервые предложена и реализована идея применения ГЭР в условиях проточного анализа, который традиционно направлен на автоматизацию и миниатюризацию химического анализа, что приводит к существенному сокращению расходов пробы и реагентов. Однако даже проточный анализ не позволяет полностью отказаться от применения токсичных органических экстрагентов. Автором разработаны две методики анализа биологических жидкостей (слюны) и пищевых продуктов (тонирующих напитков), включающие стадии экстракции аналитов в ГЭР. Для определения прокаинамида в слюне ГЭР на основе холинхлорида и глицерина смешивался с пробой в смесительной камере проточного анализатора под действием потока воздуха для интенсификации экстракции. После разделения фаз фаза эвтектического растворителя подавалась в проточную кювету спектрофлуориметра для регистрации аналитического сигнала. Для определения кофеина в напитках предложена полностью автоматизированная методика гомогенной экстракции аналита в образующуюся фазу ГЭР с последующим детектированием методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Разработанные методики позволили радикально сократить объем пробы и используемых экстрагентов, повысить точность получаемых результатов за счет автоматизации процесса.

Применение явления образования ГЭР для селективного выделения аналитов из сложных матриц

Наибольшее распространение в аналитической химии эвтектические растворители нашли в качестве эффективных экстрагентов. При этом, независимо от методики анализа, на предварительном этапе происходит синтез самих ГЭР. Впервые предложена новая возможность экстракции аналитов и сложных матриц не в ГЭР, а за счёт их образования непосредственно в процессе экстракции, которая ещё не была описана в литературе. Для демонстрации данного подхода были разработаны две аналитические методики выделения нестероидных противовоспалительных препаратов из биологических жидкостей (мочи) и пищевых продуктов (молока) в фазу образующегося ГЭР. В литературе показана возможность образования так называемых терапевтических ГЭР между нестероидными противовоспалительными препаратами и природными терпенами, такими как ментол. Однако данные ГЭР использовались только для доставки лекарственных препаратов в ткани.

В рамках данной работы разработана высокоэффективная экологически безопасная методика выделения нестероидных противовоспалительных препаратов (кетопрофена и диклофенака) из мочи, в соответствии с которой на предварительном этапе проба мочи подвергается кислотному гидролизу для получения свободных форм аналитов. После этого к пробе добавляется кристаллический ментол, проба нагревается до 50 °С и перемешивается. При этом происходит плавление ментола и образование ГЭР между ментолом и аналитами. После разделения фаз фаза ментола анализируется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Таким образом, в качестве экстрагента используется экологически безопасный природный ментол, что делает данную методику полностью удовлетворяющей концепции зелёной аналитической химии. Для определения аналитов (кетопрофена, диклофенака, мефенаминовой кислоты и индометацина) в пищевых продуктах (молоке) на предварительном этапе происходит щелочной гидролиз пробы для устранения мешающего влияния жиров. После этого происходит образование ГЭР между ментолом с последующим детектированием аналитов в фазе ментола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Такой подход позволил полностью отказаться от органических растворителей, традиционно используемых для устранения мешающего влияния жиров, что также позволяет говорить о предложенной методике как об экологически безопасной.

Применение ГЭР в качестве диспергаторов в дисперсионной жидкостной микроэкстракции

Третий этап работы направлен на разработку новых подходов применения ГЭР в дисперсионной жидкостной экстракции, в последнее время широко распространенной при анализе водных и органических жидких проб. Данный метод заключается в быстром вводе (инъекции) смеси экстрагента и диспергатора в пробу. В качестве диспергаторов используются вещества, как смешивающиеся с пробой, так и растворяющие в себе экстрагент. В качестве экстрагентов при анализе водных проб обычно используют неполярные вещества, такие как: углеводороды, жирные кислоты и высшие спирты, ионные жидкости, эфиры, хлорорганические соединения. В качестве диспергаторов обычно используют полярные органические растворители, такие как: спирты (метиловый и этиловый), ацетон, ацетонитрил. При быстром вводе экстракционной смеси, состоящей из диспергатора и экстрагента в пробу, происходит растворение диспергатора, которое приводит к диспергированию экстрагента. В результате образуется эмульсия, состоящая из диспергированных микрокапель экстрагента во всём объеме пробы. Большая площадь контакта фаз способствует большой скорости массообмена и высоким скоростям экстракции. После центрифугирования органическую фазу отделяют от пробы и анализируют подходящим инструментальным методом. Данный вариант экстракции не лишен недостатков, основным из которых является необходимость применения полярных диспергаторов. Растворяясь в фазе пробы, они тем самым увеличивают растворимость целевых аналитов или аналитических форм, что приводит к уменьшению степени выделения и повышению пределов обнаружения. В данной работе предлагается новый способ дисперсионной жидкостной микроэкстракции с использованием ГЭР на основе тетрабутиламмония бромиды и органических водорастворимых кислот в качестве эффективных диспергаторов. Такие ГЭР способны сами растворяться в водной пробе и при этом растворять в себе неполярные органические соединения, такие как длинноцепочечные спирты и жирные кислоты, которые могут выступать в качестве эффективных и экологически безопасных экстрагентов при выделении неполярных и малополярных соединений.

Идея применения ГЭР в качестве эффективных диспергаторов реализована автором в методике выделения бисфенола А из пищевых продуктов методом дисперсионной жидкостной микроэкстракции. В качестве диспергатора был синтезирован ГЭР на основе тетрабутиламмония бромиды и муравьиной кислоты с последующим растворением в нем октанола, который использовался в качестве экстрагента. При инъекции подобной смеси в пробу происходило растворение ГЭР с одновременным диспергированием октанола во всём объеме пробы. При этом было показано, что помимо диспергирующих свойств, растворяясь, ГЭР проявлял высаливающий эффект, что приводило

к увеличению степени выделения аналитов из пробы. После разделения фаз органическая фаза октанола была проанализирована методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Расширение аналитических возможностей нового варианта дисперсионной жидкостной микроэкстракции было реализовано в автоматизации данного подхода на принципах проточных методов. Предложенный растворитель был использован в качестве эффективного диспергатора при выделении хрома (VI) из пищевых продуктов в условиях проточного анализа. Для этого готовили экстракционную смесь, состоящую из ГЭР на основе тетрабутиламмония бромида и муравьиной кислоты, в которой был растворен октанол в качестве экстрагента и 1,5-дифенилкарбазид в качестве фотометрического реагента. Данная смесь подавалась в шприцевой насос проточного анализатора, где смешивалась с пробой для эффективной дисперсии экстрагента и одновременного образования аналитической формы окрашенного комплекса хрома. Данный комплекс экстрагировался в октанол с последующим его детектированием методом спектрофотометрии в проточном анализаторе.

Применение явления разрушения гидрофобных ГЭР в качестве нового варианта дисперсионной жидкостной микроэкстракции

В литературе показана возможность образования гидрофобных ГЭР между четвертичными аммонийными соединениями, такими как тетрабутиламмоний бромид, и неполярными органическими веществами, такими как жирные спирты. При этом авторы данных работ используют эти растворители для экстракции неполярных и малополярных аналитов. Автором работы впервые доказано явление разрушения таких растворителей при контакте с водной пробой за счет растворения четвертичных аммониевых соединений, что ставит под сомнение утверждения других авторов о том, что экстракция протекает непосредственно в данный вид ГЭР. Впервые использовано явление разрушения ГЭР как новый вариант эффективной дисперсионной жидкостной микроэкстракции. Показано, что растворение четвертичного аммонийного соединения приводит к эффективному диспергированию гидрофобной части ГЭР и к одновременной экстракции неполярных аналитов в данный растворитель. Кроме того, в результате растворения четвертичного аммонийного соединения наблюдается высаливающий эффект, что повышает степень извлечения аналитов. Предложенный вариант дисперсионной жидкостной микроэкстракции отличается от предыдущего тем, что он не требует предварительного растворения подходящего экстрагента в эвтектическом растворителе. В данном случае в качестве диспергатора выступает гидрофильная (водорастворимая) часть эвтектического растворителя, а в качестве экстрагента — его гидрофобная часть. Способ дисперсионной жидкостной микроэкстракции, основанный на разрушении гидрофобных ГЭР, использован автором при разработке методики определения стероидных гормонов в фармацевтических препаратах. Проба препарата растворяется в воде, и полученный раствор вводится в гидрофобный ГЭР. При этом происходит разрушение эвтектического растворителя и высвобождение его гидрофобной части, представленной длинноцепочечным спиртом. После этого данная органическая фаза анализируется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показаны преимущества данного метода перед традиционно используемыми диспергаторами, такими как полярные органические растворители.

Применение ГЭР в качестве среды для лазерного осаждения металлов

Кроме непосредственного применения ГЭР для экстракции и выделения аналитов и сложных матриц, впервые предложена возможность осаждения металлов на диэлектрических подложках под действием лазерного излучения. Данный вариант использования ГЭР также ещё не был описан в литературе. Показано, что применение ГЭР, по сравнению с традиционно используемыми растворителями, не только позволяет сократить расход растворителей до нескольких сот микролитров, но и повышает скорость осаждения металлов более чем в 150 раз. Описываемое явление не относится напрямую к аналитической химии, однако с помощью данного процесса возможно получение как металлических, так и полиметаллических композитов для создания электрохимических

микросенсоров, применяемых в химическом анализе. Работа опубликована автором недавно и требует более детального изучения и оптимизации условий осаждения металлов, что позволит использовать предложенный метод не только в аналитической химии, но и в электротехнике для изготовления проводящих металлических и полиметаллических микроструктур.

Автором уже была опубликована обзорная статья, посвящённая различным вариантам применения ГЭР в химическом анализе. В данной статье описаны существующие методы использования ГЭР в химическом анализе, а также выдвинуты предположения о дальнейших путях развития данного направления в аналитической химии.

Информация об авторе

А. Ю. Шишов — кандидат химических наук, доцент.

Information about the author

A. Yu. Shishov — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 14.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 14.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 57.042, 602.4
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.049

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СТИМУЛИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛИ CHLORELLA С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Глеб Андреевич Щеглов¹, Владимир Алексеевич Маслобоев²

^{1, 2}*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*Gleb_ap@mail.ru*

²*v.masloboev@ksc.ru*

Аннотация

Образование сточных вод, загрязненных соединениями азота, является одной из проблем горнодобывающей промышленности. Многочисленные исследования доказали способность микроорганизмов очищать воду от азота, показали способность микроводоросли *Chlorella* очищать воду от соединений азота до 100 %. Представлены результаты, показывающие стимуляцию роста хлореллы под воздействием излучения 40 ГГц, что позволяет использовать электромагнитное излучение для ускорения очистки воды от соединений азота микроорганизмами.

Ключевые слова:

ремедиация, биотехнологии горного производства, электромагнитные поля (ЭМП), биологические эффекты, облучение, хлорелла

Original article

PROSPECTS FOR WASTEWATER TREATMENT OF CHLORELLA MICROALGAE STIMULATED BY ELECTROMAGNETIC RADIATION

Gleb A. Shcheglov¹, Vladimir A. Masloboev²

^{1, 2}*Institute of North Ecological Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*Gleb_ap@mail.ru*

²*v.masloboev@ksc.ru*

Abstract

The formation of wastewater contaminated with nitrogen compounds is one of the problems of the mining industry. Numerous studies have proven the ability of microorganisms to purify water from nitrogen and have shown the ability of *Chlorella* to purify water from nitrogen compounds up to 100 %. The article presents the results showing the stimulation of *Chlorella* growth under the influence of 40 GHz radiation. This result makes it possible to use electromagnetic radiation to speed up the purification of water from nitrogen compounds by microorganisms.

Keywords:

remediation, mining biotechnologies, electromagnetic fields (EMF), biological effects, irradiation, *Chlorella*

Горнодобывающая промышленность занимает лидирующую позицию по объему производства в Мурманской области. Важной проблемой при добыче ископаемых открытым способом является образование сточных вод, загрязненных соединениями неорганического азота. Причиной попадания азота в сточные воды является применение взрывчатых веществ, в состав которых входит нитрат аммония: NH_4NO_3 (азотокислый аммоний, аммиачная селитра). Так, в Мурманской области ежегодно образуется 225,78 млн м³ азотсодержащих сточных вод [1].

Термическое разложение происходит при температуре, превышающей 350 °С, по формуле:



Нитрат аммония хорошо растворяется в воде, причем растворение увеличивается при повышении температуры. В воде оказывается 3–4 % от массы азота во взрывчатом веществе [2, 3]. Соединения азота попадают в сточные воды при обводнении скважин и вместе со сточными водами, проходящими через взорванную горную породу [4]. В воде азот может находиться в виде нитратов, нитритов, солей аммония, свободного аммиака.

На данный момент применяются различные методы очистки сточных вод [5]: физико-химические (электролиз, ионный обмен, абсорбция, обратный осмос); химические (озонирование, обработка гипохлоритом). Однако они имеют недостатки: большие затраты на строительство необходимых сооружений и эксплуатацию, сложность обслуживания. Поэтому часто применяют биологические методы, основанные на использовании растений или микроорганизмов, способных поглощать соединения азота [6].

Существует несколько методов биологической очистки сточных вод от нитрата аммония: 1) “constructed wetland” — создание искусственных болот для естественной очистки воды болотными растениями и микробным сообществом [7]; 2) очистка активным илом — применение специальных сообществ микроорганизмов для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод [1, 8–11]; 3) очистка микроводорослью *Chlorella* [1, 8].

Все биологические методы основаны на применении определённых организмов или микроорганизмов, способных поглощать загрязняющие вещества. Они позволяют достичь высокой степени очистки вод. Для внедрения подобных технологий требуется создание аэротанков, биофильтров, прудов или болот. Достоинствами данных методов являются дешевизна, экологичность, простота, отсутствие необходимости в постоянном контроле. Недостатки метода — образование большого количества ила, требующего утилизации; малый диапазон очищаемых веществ.

Рядом исследований [1, 8, 12] показана способность зеленой прокариотовой микроводоросли *Chlorella* бороться с цветением, а также очищать воды от азота, фосфора и органических соединений. Степень очистки азота хлореллой или хлореллой совместно с активным илом достигает 100 %, по данным исследований [8]. Подобные результаты получены и для суровых северных условий [1].

Так, согласно исследованию Кирилиной [8], было экспериментально установлено, что хлорелла лучше размножается в присутствии микроорганизмов активного дна. Кроме того, было установлено, что совместное применение микроводорослей и бактерий увеличивает степень очистки сточных вод от азота.

В работе Солнышковой [1] была исследована способность криофильного штамма *Chlorella kessleri* ВКПМ А1–11 ARW очищать сточные воды от соединений азота при температуре воды 3 °С. На примере сточных вод одного горнодобывающего производства Мурманской области было установлено, что *Chlorella kessleri*, выращенная в условиях азотного голодания, способна к доочистке карьерных сточных вод с эффективностью 85–90 %.

Солнышкова делает выводы [1] о том, что применение микроводорослей может помочь добиться: снижения концентрации азота, фосфора, металлов, нефтепродуктов, фенола; улучшения органолептических свойств воды; снижения цветения воды путем подавления синезелёных водорослей; увеличения содержания кислорода в воде, увеличения кормовых организмов водоема.

Помочь в разработке и совершенствовании технологий биологической очистки сточных вод могут результаты работ по исследованию совместного действия электромагнитного излучения (ЭМИ) крайне высоких частот (КВЧ) и поллютантов на микроорганизмы [13–15].

Так, в работах Зотовой [14] было зафиксировано снижение воздействия биологически активных веществ при воздействии ЭМИ в диапазоне 53–75 ГГц, а совместное действие фенола 5 мг / л и ЭМИ приводило к появлению клеток, более стойких к фенолу.

Результаты Гапочки [16] показывают снижение токсичности от растворов фенола, кадмия и кобальта при их предварительном облучении ЭМИ 42,22 ГГц. В экспериментах растворы облучали, затем вносили в культуру *Scenedesmus quadricauda* Vreb., после чего оценивали численность микроорганизмов за 50 дней.

Позднее Гапочка [13] на большем количестве объектов показал снижение токсичности фенола при облучении ЭМИ 37,5–53,57 ГГц. Было установлено, что численность микроорганизмов в экспериментах была выше на 30 % при облучении фенола по сравнению с необлучённым фенолом.

Подобные работы показывают перспективность ЭМИ КВЧ для снижения токсичности поллютантов. При этом мало работ по изучению воздействия ЭМИ на микроводоросль хлореллу. Например, Мальцевой с соавторами [17] было зафиксировано стимулирующее действие ЭМИ на хлореллу. А Суховскому [18] удалось разработать биореактор, ускоряющий рост хлореллы электростатическим излучением в два раза. Однако работ по изучению комбинированного действия ЭМИ и поллютантов на хлореллу найдено не было.

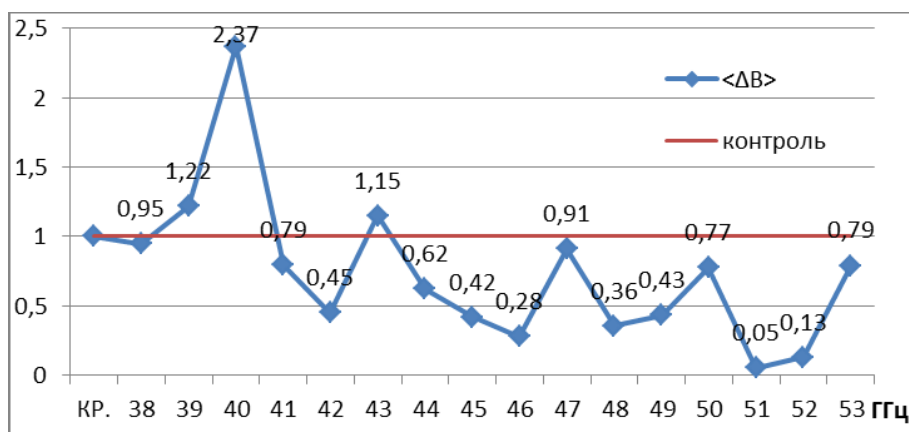
Поэтому нами было проведено предварительное исследование с целью выявления возможности стимулирования роста микроводоросли хлореллы электромагнитным полем, чтобы в дальнейшем изучить действие на нее ЭМИ и нитрата аммония. Результаты данных исследований находятся в стадии публикации в журнале «Радиационная биология. Радиоэкология» (ISSN 0869-8031).

Материалы и методы

Объектом исследования служила прокариотическая зеленая микроводоросль *Chlorella vulgaris*, выращенная на среде Тамия. В рамках экспериментов хлореллу облучали ЭМИ 38–53 ГГц, ППЭ $0,5 \cdot 10^{-2}$ Вт / м² в течение 8 ч. Длительность экспериментов составляла 24 ч. Все эксперименты имели по три повтора. Источником излучения служил генератор Г4–141. Количество биомассы водоросли измерялось по методике ГОСТ 17.1.4.02–90 [19].

Результаты

На рисунке представлено изменение концентрации биомассы микроводоросли относительно контроля $\langle \Delta B \rangle$ при воздействии ЭМИ 38–53 ГГц. Красной линией обозначена контрольная концентрация биомассы хлореллы в образцах. Синей линией обозначено, во сколько раз изменилась концентрация биомассы в экспериментах при воздействии ЭМИ КВЧ 38–53 ГГц относительно контроля.



Изменение концентрации биомассы *Chlorella vulgaris* под воздействием ЭМИ 38–53 ГГц относительно контроля (пояснения в тексте)

Показано увеличение концентрации биомассы хлореллы при воздействии ЭМИ КВЧ 40 ГГц в 2,37 раза относительно контроля без облучения. Таким образом, ЭМИ КВЧ можно использовать для стимулирования роста хлореллы, что согласуется с данными других авторов [13, 14, 16, 17, 20, 21].

Полученные результаты говорят о перспективности разработки методик очистки сточных вод и стимулирования роста *Chlorella* с помощью электромагнитного поля. Необходимы дальнейшие исследования по изучению комбинированного действия ЭМИ КВЧ и поллютантов на рост и способность хлореллы очищать воду.

Список источников

1. Солнышкова М. А. Снижение загрязнения поверхностных вод неорганическими соединениями азота в зоне воздействия горнодобывающих предприятий Мурманской области. СПб., 2020. 33 с.
2. Хохряков А. В., Студенок А. Г., Студенок Г. А. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия // Известия Уральского государственного горного университета. 2016. № 4 (44). С. 35–37.
3. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions / J. Jermakka, L. Wendling, E. Sohlberg, H. Heinonen, M. Vikman // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014. № 45 (7). P. 703–748.
4. Солнышкова М. А., Пашкевич М. А. Исследование эффективности биологической очистки воды от нитратов с помощью биоплато // Естественные и технические науки. 2018. № 5 (119). С. 169–173.

5. Гогина Е. С. Удаление биогенных элементов из сточных вод: монография / ГОУ ВПО Моск. гос. строит. ун-т. М.: МГСУ, 2010. 120 с.
6. Нитрификация и денитрификация сточных вод / В. Н. Швецов, К. М. Морозова, И. А. Нечаев, Л. А. Петрова // ВСТ. 1995. № 11. С. 16–18.
7. Пора очищать Арктику. Создание фитоочистной системы для доочистки сточных вод горнорудных предприятий от соединений азота / Л. А. Иванова и др. Апатиты: Издательство Кольского научного центра, 2021. С. 1.
8. Кирилина Т. В., До Тхи Тху Ханг, Сироткин А. С. Оценка эффективности доочистки сточных вод с использованием одноклеточных и многоклеточных гидробионтов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 8 (16). С. 200–203.
9. Мешенгиссер Ю. М., Щетинин А. И., Есин М. А. Удаление азота и фосфора активным илом // Коммунальное хозяйство городов. 2006. № 74. С. 36–45.
10. Биотехнология очистки сточных вод с иммобилизацией активного ила и удалением азота / М. Г. Зубов и др. // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 8. С. 72–75.
11. Дубовик О. С., Маркевич Р. М. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2016. № 4 (186). С. 232–238.
12. Пат. № 2350569 Рос. Федерация, МПК С 02 F 3 / 32. Способ борьбы с «цветением» воды синезелеными водорослями в водоемах / Мелихов В. В., Кузнецов П. И., Московец М. В., Каменев В. М., Каренгина Т. В., Мелихова М. В., Смирнов С. В.; патентообладатель Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт орошаемого земледелия РАСХН. № 2007145006/15 ; заявл. 03.12.2007 ; опубл. 27.03.2009.
13. Гапочка М. Г. Экологические аспекты взаимодействия электромагнитных полей миллиметрового диапазона с биологическими объектами. М., 2013. 49 с.
14. Зотова Е. А. Влияние комбинированного воздействия электромагнитного излучения и химических реагентов на биологические системы. Саратов: СГУ, 2007. С. 10–45.
15. Люминесцентные бактерии — эффективный объект оценки действия нейромедиаторов в условиях «электромагнитного загрязнения» среды / А. П. Зарубина и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2018. № 3. С. 272–276.
16. Гапочка М. Г. Влияние электромагнитного излучения низкой интенсивности на токсичность водной среды // ВМУ. Физика, астрономия. 2009. № 1. С. 67–69.
17. Мальцев Н. И., Шеин А. Г., Яременко Ю. Г. Хлорелла в высокочастотных полях // Биомедицинская радиоэлектроника. 2012. № 5. С. 35–40.
18. Суховский Н. А. Стимулирование прироста микроводоросли Хлореллы электростатическим полем: автореф. дис. ... канд. тех. наук. М., 2015. 20 с.
19. ГОСТ 17.1.4.02–90. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла а. 1999.
20. Голант М. Б., Брюхова А. К., Ребров Т. Б. Некоторые закономерности действия электромагнитных излучений миллиметрового диапазона на микроорганизмы // Сборник докладов «Применение миллиметрового излучения низкой интенсивности в биологии и медицине». М.: ИРЭ АН СССР, 1985. С. 157–161.
21. Девятков Н. Д., Голант М. Б., Бецкий О. В. Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности. М.: Радио и связь, 1991. 186 с.

References

1. Solnyshkova M. A. *Snizhenie zagryazneniya poverhnostnyh vod neorganichesкими soedineniyami azota v zone vozdeystviya gornodobyvayushchih predpriyatij Murmanskoy oblasti* [Reducing surface water pollution by inorganic nitrogen compounds in the impact zone of mining enterprises in the Murmansk]. Saint Petersburg, 2020, 33 p. (In Russ.).
2. Khohryakov A. V., Studenok A. G., Studenok G. A. *Issledovanie processov formirovaniya himicheskogo zagryazneniya drenaznyh vod soedineniyami azota na primere kar'era krupnogo gornogo predpriyatiya* [Study of processes of formation of chemical pollution of drainage water with nitrogen compounds on the example of the pit of a large mining enterprise]. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta* [Proceedings of the Ural State Mining University], 2016, no. 4 (44), pp. 35–37. (In Russ.).

3. Jermakka J., Wendling L., Sohlberg E., Heinonen H., Vikman M. Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, no. 45 (7), pp. 703–748.
4. Solnyshkova M. A., Pashkevich M. A. Issledovanie effektivnosti biologicheskoy ochistki vody ot nitratov s pomoshch'yu bioplato [A study of the effectiveness of biological water purification from nitrates with the help of bioplato]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and Technical Sciences], 2018, no. 5 (119), pp. 169–173. (In Russ.).
5. Gogina E. S. *Udalenie biogennykh elementov iz stochnykh vod* [Removal of nutrients from wastewater]. Moscow, MGSU, 2010, 120 p. (In Russ.).
6. Shvecov V. N., Morozova K. M., Nechaev I. A., Petrova L. A. Nitrifikatsiya i denitrifikatsiya stochnykh vod [Nitrification and denitrification of wastewater]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering], 1995, no. 11, pp. 16–18. (In Russ.).
7. Ivanova L. A., Myazin V. A., Kornejkova M. V., Fokina N. V., Evdokimova G. A., Red'kina V. V. *Pora ochishchat' Arktiku. Sozdanie fitoochistnoy sistemy dlya doochistki stochnykh vod gornorudnykh predpriyatij ot soedinenij azota* [It's time to clean up the Arctic. Creation of a phyto-treatment system for post-treatment of mining wastewater from nitrogen compounds]. Apatity, Izdatel'stvo Kol'skogo nauchnogo centra, 2021, 88 p. (In Russ.).
8. Kirilina T. V., Do Thi Thu Hang, Sirotkin A. S. Ocenka effektivnosti doochistki stochnykh vod s ispol'zovaniem odnokletochnykh i mnogokletochnykh gidrobiontov [Assessment of efficacy of wastewater pretreatment using unicellular and multicellular hydrobionts]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, no. 8 (16), pp. 200–203. (In Russ.).
9. Meshengisser Yu. M., Shchetinin A. I., Esin M. A. Udalenie azota i fosfora aktivnym ilom [Removal of nitrogen and phosphorus by activated sludge]. *Kommunal'noe hozyajstvo gorodov* [Urban Utilities], 2006, no. 74, pp. 36–45. (In Russ.).
10. Zubov M. G., Boyarenev S. F., Zubov G. M., Kulikov N. I., Shramov Yu. M., Litti Yu. V., Nekrasova V. K., Nozhevnikova A. N. Biotekhnologiya ochistki stochnykh vod s immobilizatsiej aktivnogo ila i udaleniem azota [Biotechnology of wastewater treatment with immobilization of activated sludge and nitrogen removal]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water Supply and Sanitary Engineering], 2013, no. 8, pp. 72–75. (In Russ.).
11. Dubovik O. S., Markevich R. M. Sovershenstvovanie biotekhnologij udaleniya azota i fosfora iz gorodskikh stochnykh vod [Improvement of biotechnologies of nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya* [Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology], 2016, no. 4 (186), pp. 232–238. (In Russ.).
12. Melihov V. V., Kuznecov P. I., Moskovec M. V., Kamenev V. M., Karengina T. V., Melihova M. V., Smirnov S. V. Sposob bor'by s "tsveteniem" vody sinezelenymi vodoroslyami v vodoemah [A way to combat "blooming" of water by blue-green algae in reservoirs]. Patent RF, no. 2350569, 2009.
13. Gapochka M. G. *Ekologicheskie aspekty vzaimodejstviya elektromagnitnykh polej millimetrovogo diapazona s biologicheskimi ob'ektami* [Ecological aspects of interaction of millimeter range electromagnetic fields with biological objects]. Moscow, 2013, 49 p.
14. Zotova E. A. *Vliyanie kombinirovannogo vozdeystviya elektromagnitnogo izlucheniya i himicheskikh reagentov na biologicheskie sistemy* [Effect of combined exposure to electromagnetic radiation and chemical reagents on biological systems]. Saratov, SGU, 2007, pp. 10–45. (In Russ.).
15. Zarubina A. P., Sorokina E. V., Parhomenko I. M., Gapochka M. G. Lyuminescentnye bakterii — effektivnyj ob'ekt ocenki dejstviya nejromediatorov v usloviyah "elektromagnitnogo zagryazneniya" sredy [Luminescent bacteria is an effective object for evaluation of neurotransmitter action under conditions of "electromagnetic pollution" of the environment]. *Radiacionnaya biologiya. Radioekologiya* [Radiation Biology. Radioecology], 2018, no. 3, pp. 272–276. (In Russ.).
16. Gapochka M. G. Vliyanie elektromagnitnogo izlucheniya nizkoj intensivnosti na toksichnost' vodnoj sredy [Influence of low intensity electromagnetic radiation on the toxicity of the aquatic environment]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Fizika, astronomiya* [Bulletin of the Moscow University. Physics and Astronomy], 2009, no. 1, pp. 67–69. (In Russ.).

17. Mal'cev N. I., Shein A. G., Yaremenko Yu. G. Hlorella v vysokochastotnykh polyakh [Chlorella in high-frequency fields]. *Biomeditsinskaya radioelektronika* [Biomedical Radioelectronics], 2012, no. 5, pp. 35–40. (In Russ.).
18. Suhovskij N. A. *Stimulirovanie prirosta mikrovdorosli khlorelly elektrosticheskim polem* [Stimulation of microalgae Chlorella growth by an electrostatic field. PhD (Technical Sciences) abstract of dis.]. Moscow, 2015, 20 p.
19. GOST 17.1.4.02–90. *Metodika spektrofotometricheskogo opredeleniya khlorofilla a* [GOST 17.1.4.02–90. Methods of spectrophotometric determination of Chlorophyll a], 1999.
20. Golant M. B., Bryuhova A. K., Rebrov T. B. Nekotorye zakonomernosti dejstviya elektromagnitnykh izlucheniij millimetrovogo diapazona na mikroorganizmy [Some regularities of action of millimeter range electromagnetic radiation on microorganisms]. *Sbornik dokladov "Primenenie millimetrovogo izlucheniya nizkoj intensivnosti v biologii i medicine"* [Collection of reports "Low Intensity Millimeter Radiation Application in Biology and Medicine"]. Moscow, IRE AN SSSR, 1985, pp. 157–161. (In Russ.).
21. Devyatkov N. D., Golant M. B., Beckij O. V. *Millimetrovye volny i ih rol' v processah zhiznedeyatel'nosti* [Millimeter waves and their role in life processes]. Moscow, Radio i svyaz', 1991, 186 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. А. Щеглов — аспирант;

В. А. Маслобоев — доктор технических наук.

Information about the authors

G. A. Shcheglov — PhD Student;

V. A. Masloboev — Dr. Sc. (Engineering).

Статья поступила в редакцию 01.03.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 01.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.050

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГИДРОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА НА МОРФОЛОГИЮ ПОРОШКОВ Al_2O_3

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*k.iakovlev@ksc.ru*

²*d.maiorov@ksc.ru*

Аннотация

Изучено влияние природы гидроксидных прекурсоров на морфологию оксида алюминия, получаемого термообработкой гидрокарбоната алюминия-аммония $NH_4AlCO_3(OH)_2$. Установлено, что использование гидроксида алюминия в качестве исходного реагента приводит к образованию игольчатых частиц продукта, в то время как при синтезе с применением гидратированного оксида алюминия были получены частицы оксида алюминия изометрической формы. Показано влияние сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ на структурно-поверхностные характеристики порошков гидрокарбоната алюминия-аммония.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидрокарбонат алюминия-аммония, NH_4 -давсонит, морфология, удельная поверхность

Original article

EFFECT OF HYDROXIDE PRECURSOR NATURE ON THE MORPHOLOGY OF Al_2O_3 POWDERS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*k.iakovlev@ksc.ru*

²*d.maiorov@ksc.ru*

Abstract

Effect of hydroxide precursor nature on the morphology of alumina derived by heat treatment of ammonium aluminium carbonate hydroxide $NH_4AlCO_3(OH)_2$ was investigated. It was found that the use of aluminum hydroxide as the precursor leads to the formation of needle-like particles of the product, while during synthesis using hydrated alumina, alumina particles of isometric shape were obtained. The effect of ammonia sulfate $(NH_4)_2SO_4$ on the BET surface area of ammonium aluminium carbonate hydroxide powders was shown.

Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide, NH_4 -dawsonite, morphology, BET surface area

Известно, что область применения оксида алюминия зависит не только от размеров его частиц, но и от их формы (стержнеобразной, волокнистой, пластинчатой, сферической) [1]. При этом частицы оксида алюминия различной морфологии отличаются по своим физико-химическим свойствам и, как следствие, находят применение в различных отраслях промышленности. Например, оксид алюминия с волокнистой структурой обладает противосагглюмерационными свойствами и используется в качестве добавки к эпоксидным компаундам для увеличения их разрывной прочности и жесткости [2], а оксид алюминия, состоящий из частиц с пластинчатой формой, часто применяется в качестве добавки к керамическим материалам для повышения трещиностойкости [3].

В настоящей работе исследовали влияние природы гидроксидного прекурсора на морфологию порошков оксида алюминия, получаемых термообработкой такого соединения, как гидрокарбонат алюминия-аммония $NH_4AlCO_3(OH)_2$ (ammonia alumina carbonate hydroxide, ААСН). Кроме того, было изучено влияние добавки сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ на структурно-поверхностные характеристики ААСН.

Экспериментальная часть

В качестве исходных гидроксидных прекурсоров использовали гидратированный оксид алюминия (ГОА), полученный аммонизацией солей алюминия по методике, описанной в работе [4], а также гидроксид алюминия марок МДГА (ООО «БазэлЦемент-Пикалево», ТУ 1711-046-00196368-95) и АОК (ОАО СКТБ «Катализатор», ТУ 6-68-109-89).

Синтез ААСН осуществляли в гидротермальных условиях, для чего навеску алюминиевого прекурсора массой 2 г помещали в тefлоновый тигель автоклава, содержащий 20 мл 20 %-го раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (квалификация «ч», ГОСТ 3770–75). После этого автоклав герметизировали и выдерживали при 120 °С в течение 24 ч. По окончании обработки осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянной массы. Порошки Al_2O_3 получали термообработкой синтезированных образцов ААСН на воздухе при 600 °С в течение 1 ч и анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа Quanta 650 FEG.

Для изучения влияния $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на структурно-поверхностные характеристики получаемых продуктов аналогичную процедуру синтеза проводили с использованием в качестве алюминиевого прекурсора ГОА. При этом в реакционную смесь добавляли навеску сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (квалификации «осч», «НеваРеактив», ТУ 6-09-1038-76) массой $0,10 \pm 0,60$ г. По окончании обработки осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали дистиллированной водой, сушили при 105 °С до постоянной массы и исследовали на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами ВЕТ и ВЈН.

Рентгенофазовый анализ исходных прекурсоров и продуктов синтеза выполнен с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD–6000 (Cu–K α -излучение с длиной волны $\lambda = 0,154059$ нм) в интервале 2Θ от 6 до 70–80 ° при скорости съемки 2 ° / мин.

Обсуждение результатов

Результаты рентгенофазового анализа исходных гидроксидов алюминия марок МДГА и АОК представлены на рисунках 1 и 2. Согласно полученным данным, гидроксид алюминия марки МДГА представлен только фазой гиббсита (ICDD № 00–033–0018), в то время как порошок марки АОК является смесью гиббсита, байерита (ICDD № 00–077–0250) и бемита (ICDD № 00–083–2384). Образец ГОА представляет собой рентгеноаморфное вещество (дифрактограмма не приводится). Данные РФА продуктов гидротермального синтеза (рис. 3) подтверждают образование гидрокарбоната алюминия-аммония $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$: все изображенные на дифрактограмме рефлекс соответствуют данным ICDD № 42–0250.

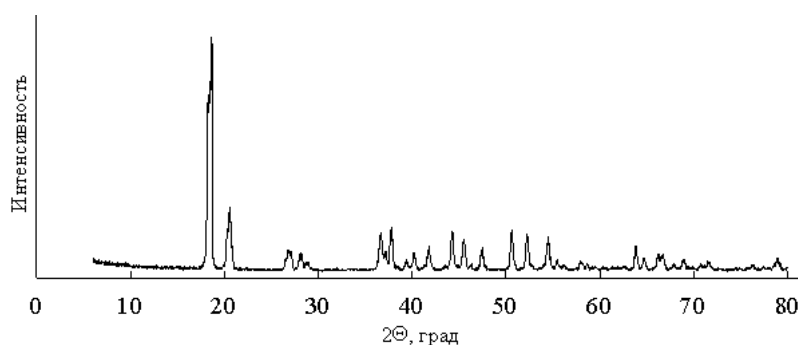


Рис. 1. Дифрактограмма гидроксида алюминия марки МДГА

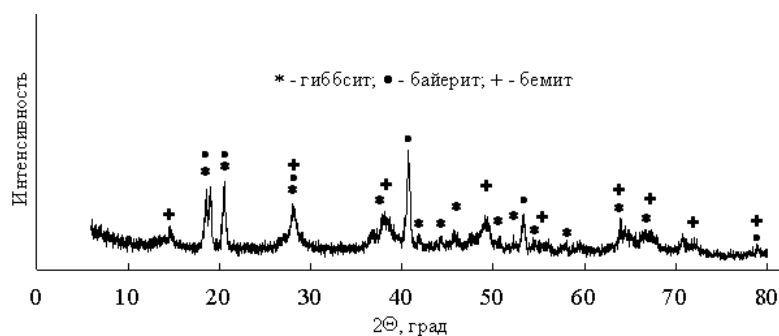


Рис. 2. Дифрактограмма гидроксида алюминия марки АОК

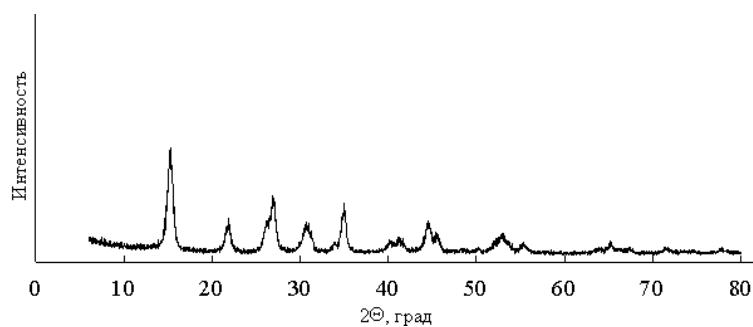


Рис. 3. Дифрактограмма образца $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Микрофотографии образцов оксида алюминия, полученного термообработкой ААСН, синтезированного из гидроксида алюминия марок АОК и МДГА, представлены на рисунке 4, *а* и *б*. Видно, что порошок Al_2O_3 представлен частицами игольчатого габитуса диаметром $70 \div 160$ нм и длиной $2 \div 4$ мкм. Совершенно иная картина наблюдается в случае с оксидом алюминия, полученным при термообработке ААСН, синтезированного из ГОА (см. рис. 4, *в*): в данном случае образец состоит из частиц изометрической формы диаметром $70 \div 90$ нм.

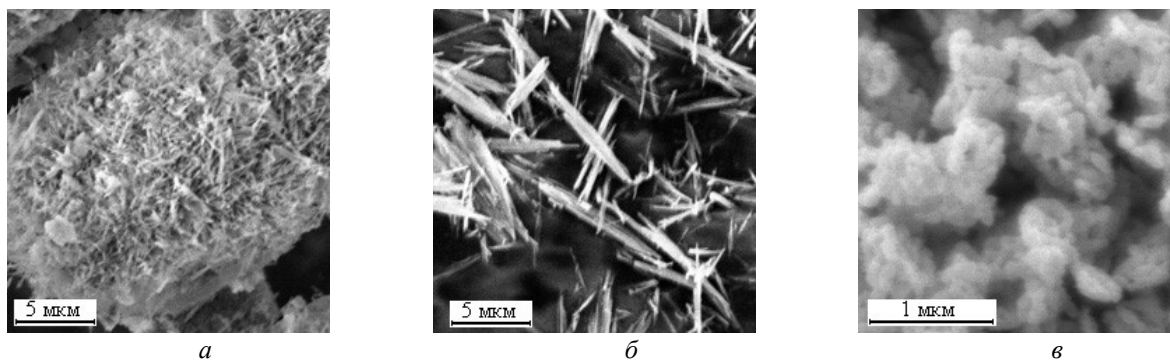


Рис. 4. СЭМ-изображение Al_2O_3 из ААСН на основе различных прекурсоров: *а* — АОК; *б* — МДГА; *в* — ГОА

Из результатов анализа структурно-поверхностных характеристик образцов ААСН, синтезированных в присутствии сульфата аммония (таблица), видно, что использование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводит к увеличению удельной поверхности образцов. При этом увеличение количества добавки в указанных выше пределах приводило к росту удельной поверхности, а её максимальное значение, составляющее $\sim 740 \text{ м}^2/\text{г}$, было достигнуто при внесении $0,60 \text{ г}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Механизм действия добавки предположительно заключается в том, что сульфат-ионы, адсорбируясь на поверхности гидрокарбоната алюминия-аммония, увеличивают ζ (дзета)-потенциал, увеличивая силы электростатического отталкивания между частицами и повышая дисперсность образца. При этом последующая термообработка полученного прекурсора при температурах выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, согласно данным [5], позволяет удалить сульфат-ионы.

Структурно-поверхностные характеристики образцов ААСН

| Образец | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{ г}$ | $S_{\text{уд.}}, \text{ м}^2/\text{ г}$ | $V_{\text{уд.}}, \text{ см}^3/\text{ г}$ |
|---------|---|---|--|
| 1 | 0,10 | 495,6 | 0,560 |
| 2 | 0,20 | 560,4 | 0,595 |
| 3 | 0,40 | 679,6 | 0,605 |
| 4 | 0,60 | 738,1 | 0,676 |

Представленные результаты позволяют заключить, что природа исходных гидроксидных прекурсоров оказывает значительное влияние на морфологию порошков Al_2O_3 при указанном методе синтеза: использование в качестве прекурсора гидроксида алюминия (гидрагиллита) способствует формированию субмикронных частиц игольчатого габитуса, в то время как при использовании ГОА происходит образование наноразмерных частиц оксида алюминия изометрической формы. Также установлено, что сульфат аммония оказывает диспергирующее действие на частицы синтезируемого ААСН, позволяя увеличить удельную поверхность данного продукта и, как следствие, получаемого из него оксида алюминия.

Список источников

1. Yadian Xie, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Johnathan Cheng, Wei Liu. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11, No. 1. P. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
2. Zhu H. Y., Riches J. D., Barry J. C. γ -alumina nanofibers prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14, Issue 5. P. 2086–2093.
3. Yu J. W., Liao Q. L. Effect of plate-like alumina seed on the fracture toughness of alumina ceramics // *J. Funct. Mater.* 2011. Vol. 42, Issue 10. P. 1833–1835.
4. Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // *Химическая технология*. 2008. Т. 81, вып. 8. С. 1253–1257.
5. Shanshan Li, Binglong Liu, Jiang Li, Xingwen Zhu, Wenbin Liu, Yubai Pan, Jingkun Guo. Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method: The influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 678. P. 258–266. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.072

References

1. Yadian Xie, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Johnathan Cheng, Wei Liu. The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. *Nanoscale Research Letters*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 1–11. doi: 10.1186/s11671-016-1472-z
2. Zhu H. Y., Riches J. D., Barry J. C. γ -alumina nanofibers prepared from aluminum hydrate with poly(ethylene oxide) surfactant. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, issue 5, pp. 2086–2093.
3. Yu J. W., Liao Q. L. Effect of plate-like alumina seed on the fracture toughness of alumina ceramics. *J. Funct. Mater.*, 2011, vol. 42, issue 10, pp. 1833–1835.
4. Matveev V. A. Osobennosti fazovykh prevrashchenij amorfnoho gidroksida alyuminiya, poluchennogo ammonizaciej alyumokalievyyh kvastsov [Peculiarities of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of alumina alumina]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2008, vol. 81, issue 8, pp. 1253–1257. (In Russ.).
5. Li S., Liu B., Li J., Zhu X., Liu W., Pan Y., Guo J. Synthesis of yttria nano-powders by the precipitation method: The influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio and ammonium sulfate addition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 678, pp. 258–266. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.072

Информация 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 07.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 07.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2022.13.1.051

ПОЛУЧЕНИЕ Al_2O_3 С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*k.iakovlev@ksc.ru*

²*d.maiorov@ksc.ru*

Аннотация

Изучена возможность синтеза оксида алюминия с пониженным содержанием щелочных элементов обработкой гидрокарбоната алюминия-аммония $NH_4AlCO_3(OH)_2$ различными методами. Установлено, что использование гидротермальной обработки $NH_4AlCO_3(OH)_2$ приводит к образованию бемита, последующая термообработка которого позволяет получить Al_2O_3 с меньшим содержанием примесей оксидов щелочных элементов по сравнению с Al_2O_3 , полученным прокаливанием $NH_4AlCO_3(OH)_2$ с последующей отмывкой.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, гидрокарбонат алюминия-аммония, NH_4 -давсонит, гидротермальная обработка, примеси щелочных элементов

Original article

SYNTHESIS OF Al_2O_3 WITH REDUCED CONTENT OF IMPURITIES OF ALKALINE ELEMENTS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*k.iakovlev@ksc.ru*

²*d.maiorov@ksc.ru*

Abstract

Synthesis of Al_2O_3 with a reduced content of impurities of alkaline elements by different treatment ways of $NH_4AlCO_3(OH)_2$ was investigated. It was found that the hydrothermal treatment of $NH_4AlCO_3(OH)_2$ lead to boehmite formation and further calcination of that lead to alumina formation with less content of alkaline elements to compare with Al_2O_3 obtained by roasting and washing of $NH_4AlCO_3(OH)_2$.

Keywords:

hydrated alumina, ammonium aluminium carbonate hydroxide, NH_4 -dawsonite, hydrothermal treatment, impurities of alkaline elements

Примеси щелочных элементов крайне негативно сказываются на физико-химических свойствах алюмооксидной керамики [1], поэтому их состав строго регламентируется для глинозема, используемого в керамическом производстве. В работе [2] представлен перспективный метод получения глинозема с пониженным содержанием щелочей и заданными размерами и формой кристаллов, заключающийся в гидротермальной обработке гидраргиллита и $\gamma-Al_2O_3$ с последующей термической обработкой полученного бемита.

В настоящей работе исследовали возможность получения порошков оксида алюминия с пониженным содержанием примесей щелочных элементов различными методами из такого промежуточного соединения, как гидрокарбонат алюминия-аммония $NH_4AlCO_3(OH)_2$ (ammonia alumina carbonate hydroxide, ААСН).

Экспериментальная часть

В качестве исходных алюминийсодержащих реагентов использовали гидратированный оксид алюминия (ГОА), полученный аммонизацией солей алюминия по методике, описанной в работе [3], а также гидроксид алюминия марок МДГА (ООО «БазэлЦемент-Пикалево», ТУ 1711-046-00196368-95) и АОК (ОАО «СКТБ “Катализатор”», ТУ 6-68-109-89).

Синтез ААСН осуществляли в гидротермальных условиях, для чего навеску алюминиевого прекурсора массой 2 г помещали в тefлоновый тигель автоклава, содержащий 20 мл 20 %-го раствора карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (квалификация «ч», ГОСТ 3770–75). После этого автоклав герметизировали и выдерживали при 120 °С в течение 24 ч. По окончании обработки осадок отделяли на фильтре Шотта, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянной массы. Полученный продукт делили на две части, одну из которых подвергали гидротермальной обработке в водной среде при соотношении Ж : Т = 20 : 1 в течение 6÷12 ч при температуре 120–200 °С, а другую (в качестве сравнения) — прокалике при температуре 600 °С в течение 2 ч с последующей репульпацией в воде (~ 90 °С) при соотношении Ж : Т = 10 : 1 в течение 30 мин и промывкой на фильтре полученного оксида алюминия водой (~ 90 °С) при её расходе 5 л / кг Al_2O_3 (рис. 1). Полученные образцы сушили при температуре 105 °С до постоянной массы и анализировали на содержание примесей щелочных элементов методом атомной абсорбции на спектрометре АAnalyst 400. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD–6000 (Cu–K α -излучение с длиной волны $\lambda = 0,154059$ нм) в интервале 2Θ от 6 до 70–80 ° при скорости съемки 2 ° / мин.

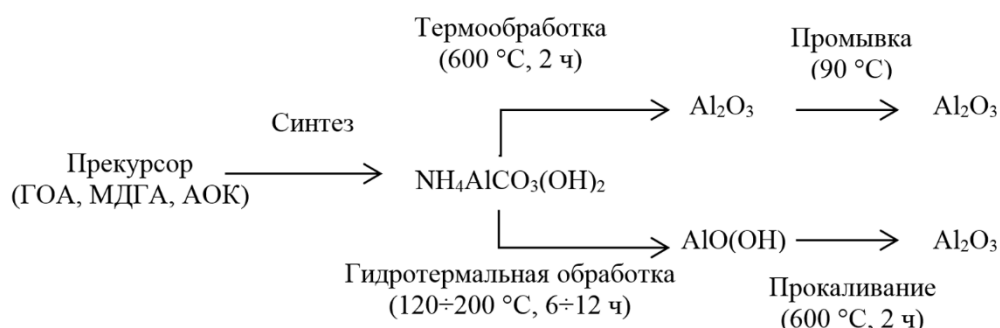


Рис. 1. Принципиальная схема проведения эксперимента

Обсуждение результатов

Методом РФА подтверждено образование ААСН в результате синтеза из вышеуказанных реагентов: все рефлексы на дифрактограмме (рис. 2) соответствуют данным карты ICDD № 76–1923.

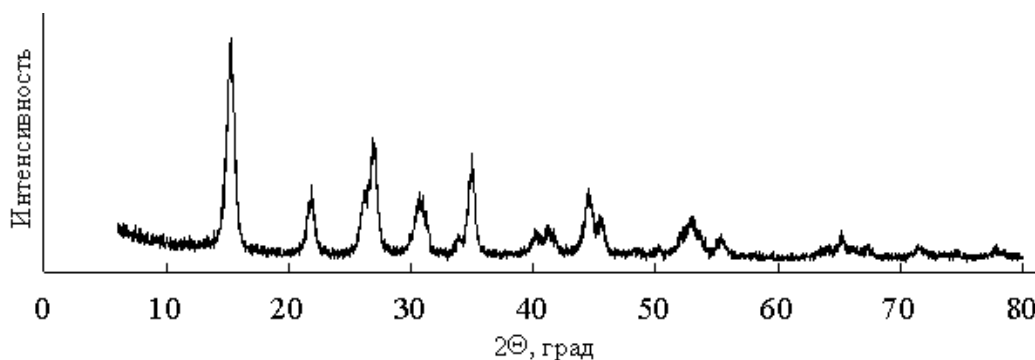


Рис. 2. Дифрактограмма образца $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$

В таблице представлены результаты анализа содержания щелочных элементов (в пересчете на оксиды) на различных стадиях переработки в процессе получения оксида алюминия. Согласно представленным данным, ГОА, полученный аммонизацией алюмоаммониевых квасцов, содержит ~ 0,51 мас. % $\Sigma(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ (на сухое). При последующей его автоклавной обработке с целью синтеза ААСН, вследствие трансформации структуры ГОА в структуру ААСН в процессе синтеза, большая часть примесей Na и K переходят в жидкую фазу (до 90 %). При этом образующийся $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ содержит ~ 0,05 % $\Sigma(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ (в пересчете на Al_2O_3).

Последующая гидротермальная обработка синтезированного ААСН в течение 6÷12 ч при температурах 120–200 °С, согласно данным РФА (рис. 3), приводит к образованию бемита (AlO(OH)). Продуктом его дальнейшего прокаливания при 600 °С в течение 2 ч является γ -Al₂O₃ (соответствует ICDD № 01–075–0921, рис. 4), содержание щелочей в котором, по сравнению с исходным ГОА, снижалось до 0,01÷0,02 мас. %. Промывка водой оксида алюминия (γ -Al₂O₃), полученного термообработкой ААСН при 600 °С, позволяет снизить содержание примесей Na₂O + K₂O в конечном продукте лишь до 0,03÷0,05 мас. %, что составляет 95,10÷97,06 % от исходного содержания Na₂O + K₂O в ГОА.

Содержание щелочных элементов в ходе получения Al₂O₃

| Прекурсор (Na ₂ O + K ₂ O, мас. %) | Стадия переработки | Продукт | Na ₂ O + K ₂ O, мас.% | Степень очистки, % |
|--|--|---|---|--------------------|
| ГОА (~0,51 мас. %) | Синтез | NH ₄ AlCO ₃ (OH) ₂ | 0,04 ÷ 0,072 | 93,14 ÷ 96,08 |
| | а) гидротермальная обработка (120 °С, 12 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 98,85 ÷ 99,36 |
| | б) гидротермальная обработка, (200 °С, 6 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 98,85 ÷ 99,36 |
| | в) термообработка (600 °С) → отмывка водой (90 °С) | Al ₂ O ₃ | 0,03 ÷ 0,05 | 95,10 ÷ 97,06 |
| МДГА (~0,11 мас. %) | Синтез | NH ₄ AlCO ₃ (OH) ₂ | 0,04 ÷ 0,072 | 58,39 ÷ 76,22 |
| | а) гидротермальная обработка (120 °С, 12 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 88,11 ÷ 94,06 |
| | б) гидротермальная обработка, (200 °С, 6 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 88,11 ÷ 94,06 |
| | в) термообработка (600 °С) → отмывка водой (90 °С) | Al ₂ O ₃ | 0,03÷0,04 | 76,22 ÷ 82,17 |
| АОК (~0,12 мас. %) | Синтез | NH ₄ AlCO ₃ (OH) ₂ | 0,04 ÷ 0,072 | 61,86 ÷ 78,21 |
| | а) гидротермальная обработка (120 °С, 12 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 89,10 ÷ 94,55 |
| | б) гидротермальная обработка, (200 °С, 6 ч) → прокаливание (600 °С, 2 ч) | AlO(OH) → Al ₂ O ₃ | 0,01 ÷ 0,02 | 89,10 ÷ 94,55 |
| | в) термообработка (600 °С) → отмывка водой (90 °С) | Al ₂ O ₃ | 0,03 ÷ 0,05 | 72,76 ÷ 83,65 |

1 — от содержания в исходном прекурсоре; 2 — в пересчете на Al₂O₃; 3 — промежуточный продукт

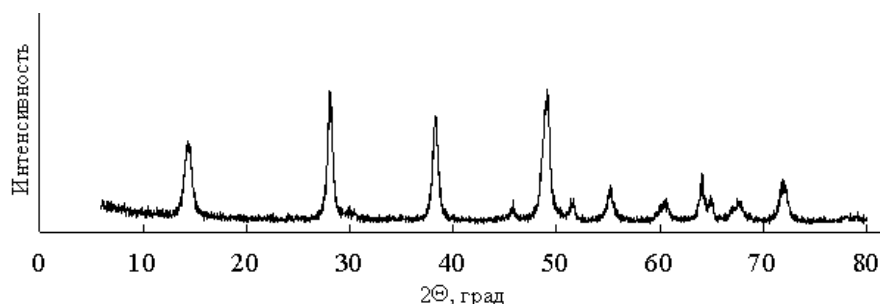


Рис. 3. Дифрактограмма продукта гидротермальной обработки ААСН

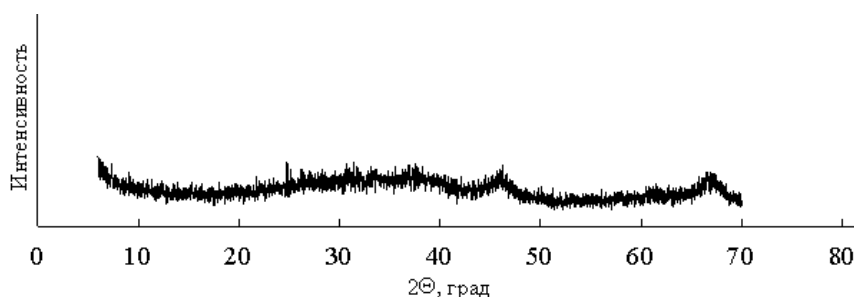


Рис. 4. Дифрактограмма продукта прокаливания $\text{AlO}(\text{OH})$ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч (дифрактограмма продукта прокаливания ААСН при $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч идентична и не приводится)

При использовании в качестве исходного алюминийсодержащего реагента промышленно выпускаемых гидроксидов алюминия марок МДГА и АОК, содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в которых составляет 0,11 и 0,12 мас. % соответственно, были получены следующие результаты. Оксид алюминия, полученный гидротермальной обработкой ААСН с последующей кальцинацией при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, содержал $0,01 \div 0,02$ мас. % примесей $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Термообработка и последующая отмывка горячей водой позволили получить Al_2O_3 с содержанием примесей $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $0,03 \div 0,04$ мас. % Таким образом, в первом случае (см. рис. 1) степень очистки составляла $88 \div 95\%$, в другом (см. рис. 1) — $73 \div 84\%$.

На основании вышеизложенного можно заключить, что метод очистки гидроксида алюминия от щелочных металлов, заключающийся в синтезе на их основе промежуточного соединения — гидроксокарбоната аммония-алюминия — с последующей его гидротермальной обработкой и прокаливанием образующегося бемита, позволяет удалить до $88,1 \div 99,4\%$ примесей $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Термообработка непосредственно ААСН с последующей отмывкой примесей горячей водой приводит к снижению содержания щелочей лишь на $72,8 \div 97,1\%$, что подтверждает предположение, высказанное в [4], о том, что некоторое количество примесей локализовано в межкристалльном пространстве ААСН и может быть удалено в процессе трансформации его структуры только при гидротермальной обработке.

Список источников

1. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16–23.
2. Козерожец И. В. Разработка метода получения и исследование субмикронных и наноразмерных частиц оксидов алюминия с низким содержанием примесей: автореф.... дис. канд. хим. наук / Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. М., 2011. 23 с.
3. Матвеев В. А. Особенности фазовых превращений аморфного гидроксида алюминия, полученного аммонизацией алюмокалиевых квасцов // Химическая технология. 2008. Т. 81, вып. 8. С. 1253–1257.
4. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Получение оксида алюминия с низким содержанием примесей на основе переработки алюмоаммониевых квасцов, выделенных из нефелина // Цветные металлы. 2018. № 11. С. 45–50. doi: 10.17580/tsm.2018.11.06

References

1. 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 alumina ceramics (Review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and industrial production of dispersed Al_2O_3]. *Novye огнеупоры* [New Refractories], 2019, no. 1, pp. 16–23. (In Russ.).
2. Kozerozhec I. V. *Razrabotka metoda polucheniya i issledovanie submikronnyh i nanorazmernykh chastic oksidov alyuminiya s nizkim soderzhaniem primesej* [Development of a method to produce and study submicron and nanoscale aluminum oxide particles with low impurities. PhD (Chemistry) abstract of diss.]. Moscow, 2011, 23 p.

3. Matveev V. A. Osobennosti fazovyh prevrashchenij amorfного гидроксида аlyumиниya, poluchennogo ammonizaciej аlyumokalievых kvastsov [Peculiarities of phase transformations of amorphous aluminum hydroxide obtained by ammonization of alumina alumina]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2008, vol. 81, issue 8, pp. 1253–1257. (In Russ.).
4. Matveev V. A., Majorov D. V. Poluchenie oksida аlyumиниya s nizkim sodержaniem primesej na osnove pererabotki аlyumoammonievых kvascov, vydelennyh iz nefelina [Production of aluminum oxide with low impurities based on the processing of aluminous alumina isolated from nepheline]. *Tsvetnye metally* [Nonferrous Metals], 2018, no. 11, pp. 45–50. (In Russ.). doi: 10.17580/tsm.2018.11.06

Информация 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 07.02.2022; одобрена после рецензирования 04.04.2022; принята к публикации 08.04.2022.
The article was submitted 07.02.2022; approved after reviewing 04.04.2022; accepted for publication 08.04.2022.

