eISSN 2311-2468
Том 5, № 16. 2017
Vol. 5, no. 16. 2017

электронное периодическое издание
для студентов и аспирантов

Огарёв-онлайн
Ogarev-online

https://journal.mrsu.ru

ИВЛЕВ В. И., ИСМАИЛОВ А. Р., КАРПУНИН В. В.,
КОСТРЮКОВ С. Г., ШМЕЛЬКОВА Н. М.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОЧЕВИННОГО КОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Аннотация. Целью настоящей работы явилось получение композиционных материалов на основе коммерческой полимочевинной композиции и целлюлозосодержащих добавок. Полученные композиты были исследованы методами ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Приведены результаты механических испытаний на прочность при растяжении. Показано, что композиционный материал обладает значительно большей прочностью по сравнению с немодифицированной полимочевиной. Определена зависимость механических свойств от содержания целлюлозосодержащего компонента.

Ключевые слова: целлюлоза, диизоцианат, полиамин, полиуретан, полимочевина, бумажное волокно, механические испытания, модуль упругости, деформация, предел прочности.

IVLEV V. I., ISMAILOV A. R., KARPUNIN V. V.,
KOSTRYUKOV S. G., SHMELKOVA N. M.

PREPARATION AND TESTING OF POLYUREA-CELLULOSE COMPOSITE

Abstract. The goal of this study was to obtain composite materials based on commercial polyurea composition and cellulose-containing additives. The resulting composites were studied by IR spectroscopy and electron microscopy. The results of the mechanical tests for tensile strength are provided. It is shown that the composite material has a significantly higher strength than the unmodified polyurea. The dependence of the mechanical properties on the content of the cellulose-containing component was determined.

Keywords: cellulose, diisocyanate, polyamine, polyurethane, polyurea, paper, mechanical tests, modulus of elasticity, deformation, tensile strength.

Полиуретаны (ПУ) и полимочевины (ПМ) являются универсальными материалами. Полиуретановые и полимочевинные эластомеры характеризуются высокими параметрами прочности, износостойкости, устойчивости к набуханию в различных маслах и растворителях, имеют высокую стойкость к микроорганизмам и плесени, обладают высокими диэлектрическими свойствами, озоно- и радиационностойкостью [1]. Создание недорогого и экологически безопасного полимерного материала, обладающего хорошими физико-механическими свойствами, является актуальной задачей. При анализе литературных данных было обнаружено, что одним из перспективных компонентов для полиуретановых

композитов является целлюлоза [2]. В связи с этим мы обратились к изучению возможности получения модифицированных целлюлозой полимочевинных композитов и исследованию их механических свойств.

В качестве объектов исследования была использована полимочевинная композиция ХТ-2011 компании ЗАО «Химэкс Лимитед» [3], а в качестве целлюлозосодержащего материала – измельченное бумажное волокно.

Полимочевинная композиция ХТ-2011 состоит из двух компонентов: ХТ-2011 А – изоцианат (тримергексаметилендиизоцианат) и ХТ-2011 Б – отвердитель полиаминаспартического типа.

Ниже представлены общие схемы получения полимочевин (1) и полиуретанов (2):

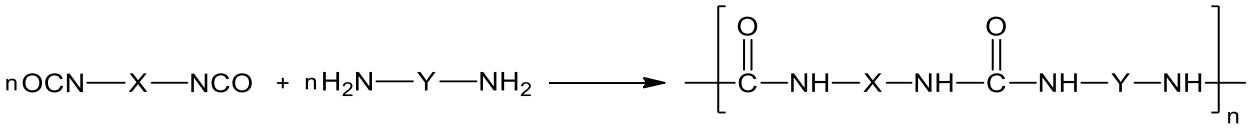


Схема 1.

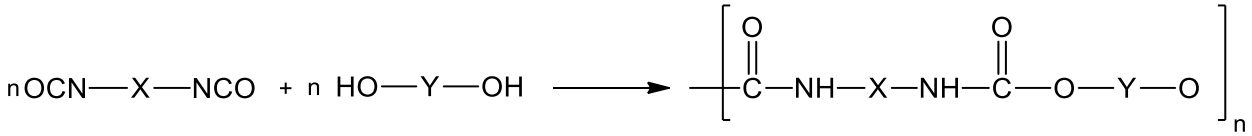


Схема 2.

Таким образом, можно предположить, что целлюлоза будет взаимодействовать с изоцианатом с образованием уретановых связей.

Для исследований нами было получено несколько композитов различного состава. В таблице 1 приведены массовые соотношения использованных компонентов.

Таблица 1

Соотношение исходных компонентов

№	ХТ-2011 (А), г	ХТ-2011 (Б), г	Бумажное волокно, г
1	6	5,5	0,5
2	6	5	1
3	6	4,5	1,5
4	6	4	2
5	6	–	6

Во всех случаях, кроме композита 5, образцы были приготовлены методом отлива полимерного состава ХТ-2011 в соответствующую форму. Бумажное волокно добавляли непосредственно в компоненты (А) и (Б). Размеры образцов – 100×15×8 мм. Композит 5 был получен пропиткой изоцианатным компонентом предварительно запрессованного в

полиэтиленовую трубку (D = 15 мм) бумажного волокна. До проведения испытаний на прочность все образцы выдерживались при комнатной температуре 30 дней.

Механические испытания на разрыв проводились на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series со скоростью 2 мм/мин [4]. Обработка результатов проводилась с помощью программного комплекса TRAPEZIUM X [5].

На рисунке 1 представлены диаграммы деформирования полученных композитов 1–5 и полимочевины 6.

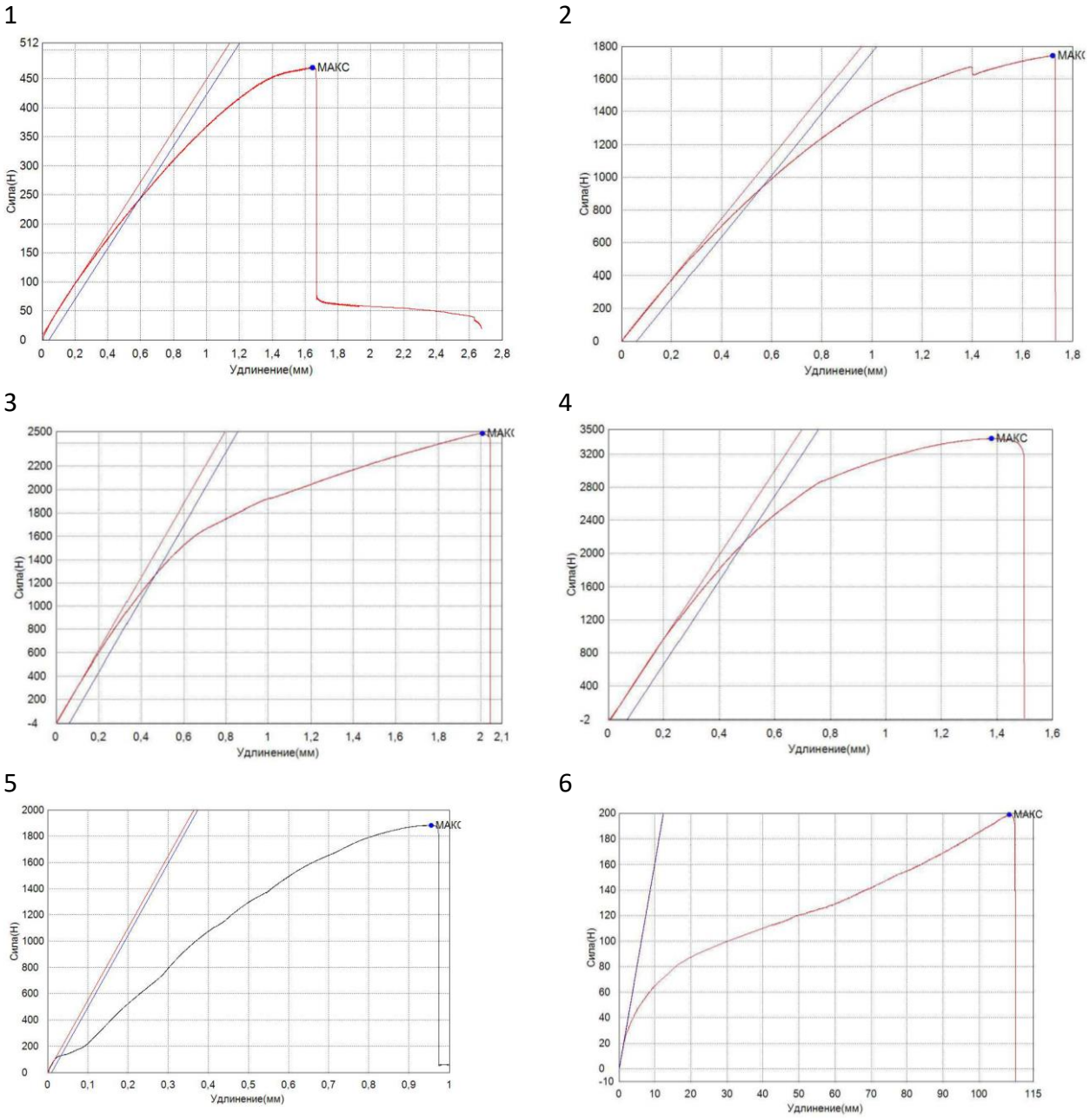


Рис. 1. Диаграммы деформации (номер соответствует образцу полимера).

Как видно из графиков, поведение композитов 1–5 значительно отличается от полимочевины 6. В частности, кривая деформации при нагружении для немодифицированной полимочевины имеет несколько характерных участков. Линейный

участок, соответствующий закону Гука, сохраняется лишь до деформации <0,5%, а далее наклон кривой постепенно уменьшается, и при некотором напряжении (0,7–0,8 МПа) наблюдается перегиб, а при дальнейшем деформировании наблюдается почти линейный участок с постоянным значением модуля *E,* так называемая область квазиупругого поведения материала, который остается таковым до разрушения материала. Разрушение образца немодифицированной полимочевины носило в основном пластический характер и происходило с образованием умеренно суживающейся шейки.

В тоже время композиты 1–5 имеют совершенно иной вид кривой деформации при нагружении. Разрушение данных образцов носило в основном хрупкий характер и происходило без образования шейки с формированием стекловидного излома. Максимальная прочность на разрыв зафиксирована для композита 4.

Результаты механических испытаний на разрыв при растяжении композитов 1–5 и полимочевины 6 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты механических испытаний композитов

№	Удлинение, мм	Упругая деформация	Площадь поперечного сечения, мм^2	Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Максимальная сила, Н
1	1,75	1,0175	12,1	30,51	3,45	421,67
2	2,78	1,0278	12,1	80,72	8,48	1056,56
3	2,22	1,0222	11,9	200,91	20,46	2499,22
4	2	1,0201	11,8	290,27	28,69	3467,91
5	1,5	1,0157	17,6	100,74	10,57	1896,89
6	110	2,1169	10,0	10,99	0,94	199,67

Максимальное удлинение образов до разрушения составляло 110% для немодифицированной полимочевины 6, а максимальный предел прочности 290 МПа – для композита 4. Таким образом, можно констатировать, что применение целлюлозосодержащего наполнителя, в нашем случае бумажного волокна, позволяет получать достаточно прочный композиционный материал.

Такие изменения в механических свойствах мы связываем с образованием сетчатой структуры полимера. На приведенной ниже схеме 3 представлена возможная реакция, происходящая между изоцианатом, полиамином и целлюлозой.

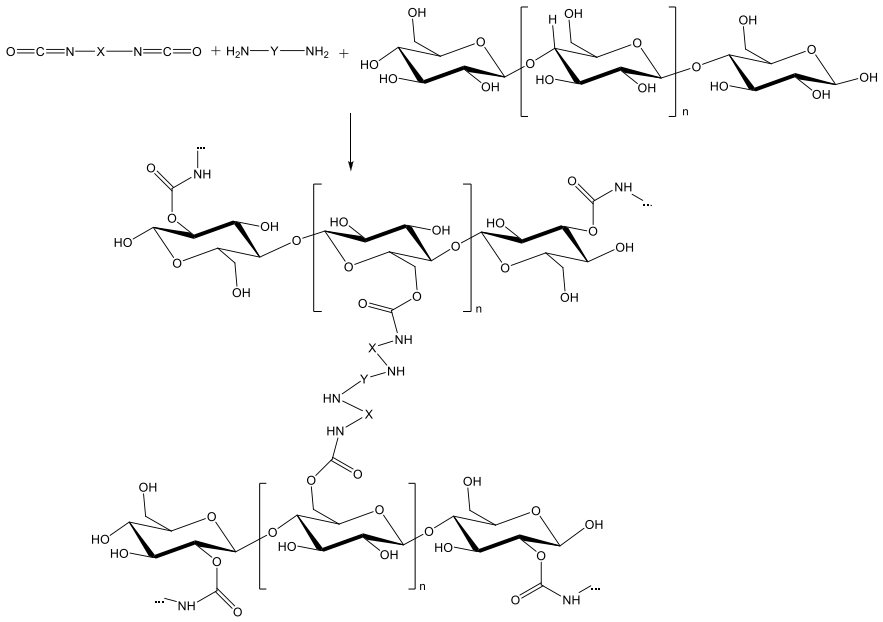


Схема 3.

Строение композитов 1–5 и полимочевины 6 было изучено методом ИК-спектроскопии (см. рис. 2.). Спектры регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr (5 мг полимера тщательно растирались со 100 мг KBr). Спектры регистрировались в диапазоне от 4000 $см^{-1}$ до 400 $см^{-1}$, 48 сканирований, шаг – 2 $см^{-1}$ и обрабатывались с помощью программного обеспечения СпектраЛюм, v. 1.02.

Рис. 2. ИК-спектры полимеров (номер соответствует образцу полимера).

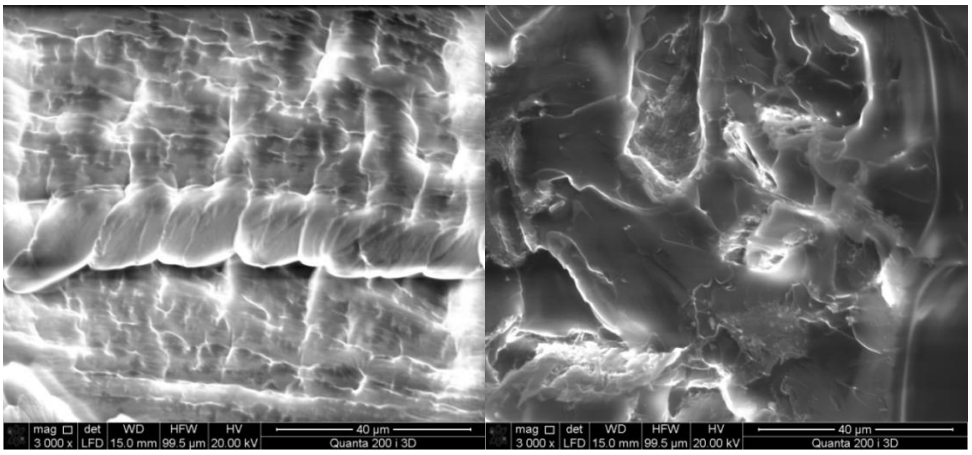
В частности ИК-спектры композитов содержат следующие полосы поглощения: 1730–1740 $см^{-1}$ соответствуют скелетным колебаниям C=O группы уретановой связи, 1670–1690 $см^{-1}$ – скелетные колебания C=O мочевинной группы, 1550–1590 $см^{-1}$ – колебания амидной связи мочевинного фрагмента, 1450–1470 $см^{-1}$ – асимметрические скелетные колебания фрагмента N–C–N. Вовлечение в реакцию целлюлозных гидроксилов следует из присутствия

в ИК-спектрах полосы 1730–1740 $см^{-1}$ отвечающей уретановой группе. Кроме того, имеются полосы поглощения С–О связей глюкопиранозных фрагментов (1090–1150 $см^{-1}$).

Таким образом, ИК-спектры подтверждают химическое взаимодействие изоцианатного компонента с целлюлозой.

Микроструктура композитов была исследована методом электронной сканирующей микроскопии на двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с системой энергодисперсионного микроанализа с возможностью трехмерной реконструкции, визуализации и модификации объектов электронными и сфокусированными ионным пучками. Исследования микроструктуры и структурных особенностей проводили при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме низкого вакуума (~ 60 Па) для минимизации зарядки поверхности образцов. Исследования элементного состава образцов проводились методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного кремневого дрейфового детектора ApolloX, с разрешением от >131 эВ, для линии MnK при 100000 имп/с.

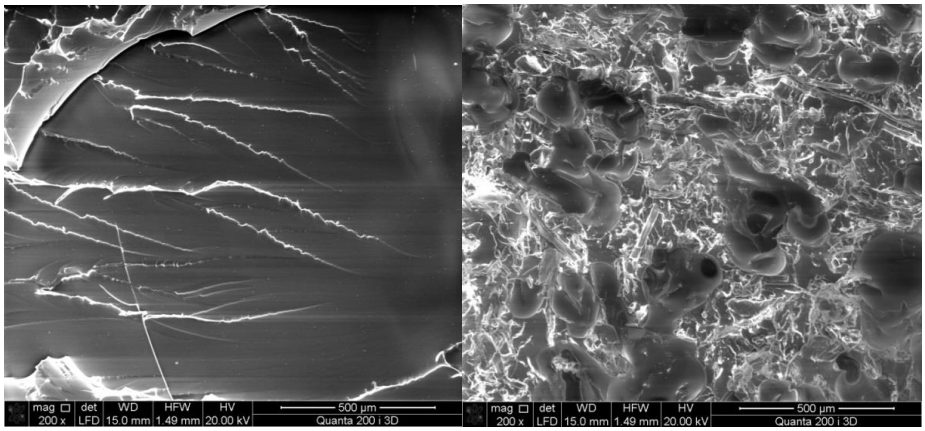
На рисунке 3 представлены изображения поверхности разлома для немодифицированной полимочевины 6 и композита 4, полученные при 3000-кратном увеличении.



1 2

Рис. 3. Изображение № 1 – полимочевина 6; изображение № 2 – композит 4.

На изображениях, полученных при 200-кратном увеличении, более четко видны трещины в мочевине 6 и волокнистая структура композита 4 (см. рис. 4.).



1 2

Рис. 4. Изображение № 1 – немодифицированная полимочевина 6;
изображение № 2 – композит 4.

Как видно из полученных изображений, морфология поверхности полимочевины 6 значительно отличается от структур полученных нами композитов. В частности, морфология поверхности полимочевины 6 представляет собой плоскую архитектуру, содержащую микротрещины, которые возникли в результате механического воздействии на образец. При введении в состав полимочевинной матрицы 10% (масс.) целлюлозы наблюдается значительное изменение морфологии поверхности. Из рисунка 4 отчетливо видно, что поверхность имеет более сложную морфологию по сравнению с немодифицированной полимочевиной, в частности, можно наблюдать волокна целлюлозы. Таким образом, введение целлюлозы в корне меняет структуру материала – в композите имеет место 3D-архитектура в отличие от линейного строения полимочевины 6. Присутствие подобного типа доменов положительным образом влияет на прочностные характеристики материала, что подтверждается механическими испытаниями.

Анализ в режиме микроанализа дал следующие данные: для полимочевины 6 весовые проценты: C 56,60; N 15,76; O 27,64); для композита 4 (весовые проценты: C 57,79; N 17,43; O 23,73).

Из полученных результатов видно, что композиты, полученные на основе коммерческой полимочевинной композиции ХТ-2011 и бумажного волокна, являются перспективными композиционными материалами, обладающими хорошими прочностными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.

2. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

3. Полимочевины компании ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chimexltd.com/catalog/category/802.

4. Autograph AG-X Series [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf.

5. Trapezium X. Materials Testing Software [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trape-ziumx.

БАЛАНДИНА А. В., КУПРИЯШКИНА Л. И.,
ОСИПОВ А. К., СЕДОВА А. А., СЕЛЯЕВ В. П.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, НАПОЛНЕННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДОЙ

Аннотация. Посредством статического контакта фаз изучено взаимодействие природной и сточной воды с цементным камнем. Проведен кинетический анализ системы «цементный камень – вода». Сделан вывод о коррозии цементного камня в зависимости от природы воды и степени наполнения цеолитсодержащей породой.

Ключевые слова: цементный камень, цеолитсодержащая порода, электропроводность, окисляемость, агрессивная углекислота, прочность.

BALANDINA A. V., KUPRIYASHKINA L. I.,
OSIPOV A. K., SEDOVA A. A., SELYAEV V. P.

THE INFLUENCE OF WATER QUALITATIVE COMPOSITION ON STRENGTH OF CEMENT STONE FILLED WITH ZEOLITE-CONTAINING ROCK

Abstract. Through the static contact of phases, the interaction of natural and waste water with cement stone has been studied. A kinetic analysis of the system "cement stone – water" was carried out. A conclusion is made about the corrosion of cement stone depending on the nature of the water and the degree of filling with zeolite-containing rock.

Keywords: cement stone, zeolite-containing rock, electrical conductivity, oxidizability, aggressive carbon dioxide, strength.

В последние годы строительная индустрия развивается быстрыми темпами. Особенно бурно развивается производство различного вида бетонов, обладающих заданным набором эксплуатационных и физико-механических характеристик. При этом большое значение приобретают технологии производства бетонов, основанные на экономии ресурсов как материальных, так и энергетических. Перспективными являются исследования, связанные с разработкой бетонов, обеспечивающих снижение расхода цемента.

Главными компонентами при получении бетона являются цемент и вода. Не менее важную роль играют наполнители.

Широкое применение в качестве наполнителя в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы (ЦСП), которые наряду с экономией цемента на 20–30% позволяют улучшить ряд свойств бетона: повысить коррозионную стойкость, морозостойкость и прочность [1; 2; 3]. В Мордовии имеются большие запасы цеолитсодержащих пород. Практически неограниченные запасы этих материалов, их

дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства, а также пористость делает экономически целесообразным их использование в строительной индустрии.

В задачу настоящей работы входило изучение влияния природной и сточной воды на прочность цементных композитов, наполненных ЦСП Атяшевского проявления на 0%, 10%, 20%, 30%.

Изучение влияния природных и сточных вод на цементный камень представляет большой интерес, т.к. вода – распространенный источник коррозии бетона [4; 5].

Прежде чем поместить цементные композиты в исследуемую воду, изучили химический состав природной и сточной воды.

Таблица 1

Результаты химического анализа природной и сточной воды (n = 3; $t_{p,f}$ = 4,3; p = 0,95)

Тип воды	$\overline{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$						
	pH	Жесткость воды, ммоль-экв/л			Окисля-емость, мгO_2/л	Электро-проводность, мкСм/см	Агрессивная углекислота, мг/л
		Общая	Карбо-натная	Посто-янная			
Сточная вода, г. Саранск	7,04	9,77±0,143	8,90±0,248	0,87±0,287	387,43±1,93	1186±2,48	44,00±0,287
Ичалковский район, с. Селище	7,25	8,88±0,072	4,93±0,143	3,95±0,124	361,9±1,29	863,9±0,94	22,00±0,248
п. Николаевка, г. Саранск	6,92	12,63±0,287	8,17±0,143	4,47±0,379	40,1±1,63	1395±1,43	26,60±0,143

Таблица 2

Результаты химического анализа природной и сточной воды (n = 3; tp,f = 4,3; p = 0,95)

Тип воды	$\overline{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/л							
	Концентрация ионов							
	Na+	K+	Ca2+	Mg2+	F–	Cl-	SO42–	PO43–
Сточная вода, г. Саранск	184,251 ±0,012	11,652 ±0,004	93,963 ±0,009	45,060 ±0,007	7,518 ±0,007	369,107±1,356	285,723±0,767	5,786 ±0,003
Ичалковский район, с. Селище	31,957 ±0,024	1,725 ±0,008	146,303 ±0,015	12,205 ±0,003	4,732 ±0,006	109,967±0,165	63,604 ±0,017	0,779 ±0,002
п. Николаевка, г. Саранск	49,876 ±0,013	0,591 ±0,001	177,183 ±0,351	32,844 ±0,025	4,970 ±0,003	130,181±0,205	116,741±0,108	< 0,5

Из данных таблиц 1–2 можно заключить, что анализируемые сточная и природные воды являются жесткими, сильноминерализованными, имеют высокую окисляемость. Наиболее высокое содержание агрессивной углекислоты установлено в сточной воде. Высокой электропроводностью обладает вода п. Николаевка и сточная вода. Это означает, что они являются наиболее минерализованными.

Анализ вод на содержание катионов и анионов показал, что наиболее высокое содержание ионов Ca^{2+} найдено в воде п. Николаевка и с. Селище. Ионы Na^{+}, K^{+} в большом количестве содержатся в сточной воде, а также ионы Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}-ионы. Фторид-ионы содержатся в большой концентрации в сточной воде. Вода с. Селище Ичалковского района и п. Николаевка (г. Саранск) является питьевой, но содержание F^{-}-ионов в ней превышает ПДК более чем в 3 раза.

Достаточно высокая концентрация фосфат-ионов определена в сточной воде. Содержание нитрат-ионов преобладает в воде п. Николаевка и с. Селище.

Все изученные воды могут проявлять агрессивность по отношению к бетону, вызывать коррозию, понижать прочность, морозостойкость и т.д.

В работе использовали цементные композиты, наполненные цеолитсодержащей породой на 0%, 10% 20%, 30 %. Подготовленные образцы помещали в емкость (по 5 образцов в каждую) и заливали 350 мл воды. Цементные композиты выдерживали в изучаемых типах вод 7, 21, 56 суток, следя за изменением концентрации катионов и анионов с помощью ионного анализатора PIA-1000.

По истечении времени (через 7, 14, 28 суток) композиты отделяли от раствора, просушивали на фильтровальной бумаге на воздухе. Прочность композитов испытывали на сжатие на разрывной машине Р-20 со шкалой 4 тонны. Фильтрат отделяли от выделившегося осадка и анализировали на содержание ионов магния и кальция методом ионной хроматографии. Содержание сульфат-ионов и оксида кремния (IV) выявляли спектрофотометрическим методом. Осадки, выделенные из фильтрата, сушили при температуре 100–120 °С и определяли их элементный состав рентгенофлуоресцентным методом.

При контакте цементного камня с водой происходит резкое понижение концентрации ионов кальция в воде в первые 7 дней. Это связано с тем, что гидроксид кальция, образующийся из бетона за счет гидратации, и ионы кальция воды вступают в реакцию с анионами воды с образованием малорастворимых соединений: CaF_2, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$.

Концентрация ионов магния также понижается во времени выдерживания цементного камня в воде. Ионы магния, даже при незначительном их содержании в воде, связывают гидроксид-ионы в труднорастворимое соединение $Mg(OH)_2$, к тому же Mg^{2+} могут

участвовать в образовании $Mg_3(PO_4)_2$. Заметно, что концентрация ионов магния в растворе снижается в большей мере в сточной воде. В этой связи можно предположить, что происходит образование осадка $Mg_3(PO_4)_2$.

Ионы магния могут вступать в обменные реакции с ионами кальция. Можно полагать, что выщелачивание гидроксида кальция из бетона под действием воды приводит к протеканию обменной реакции:

$$Ca(OH)_2 + Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4; \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2 + Mg^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow Mg(OH)_2 + Ca^{2+} + 2Cl^-; \quad (2)$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + 3Mg^{2+} + 3SO_4^{2-} + 5H_2O \leftrightarrow 3CaSO_4 + SiO_2 \cdot 2H_2O + 3Mg(OH)_2; \quad (3)$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + 3Mg^{2+} + 6Cl^- + 5H_2O \leftrightarrow 3Ca^{2+} + 6Cl^- + SiO_2 \cdot 2H_2O + 3Mg(OH)_2. \quad (4)$$

Реакция $Ca(OH)_2$ с хлоридом магния протекает на поверхности цементного камня, на которой образуется пленка $Mg(OH)_2$, предохраняющая бетон от дальнейшего разрушения.

При взаимодействии гидроксида кальция с сульфатом магния протекают процессы, при которых в порах и капиллярах бетона происходит накопление малорастворимых солей, кристаллизация которых вызывает возникновение напряжений в стенках пор и капилляров, приводящих к разрушению структуры бетона. Такими продуктами являются гипс и гидросульфоалюминат кальция (ГСАК).

При коррозии данного типа вначале образуется на поверхности бетона пленка, представляющая собой кристаллы гипса и ГСАК. Они создают высокое давление на стенки пор цементного камня и вызывают местные разрушения, образование трещин в бетоне.

Высокой прочностью отличаются цементы с добавлением ЦСП. При введении ЦСП в цементный камень, доля CaO в нем понижается, что делает невозможным образование и существование многоосновных гидроалюминатов, что препятствует образованию ГСАК, а значит, предотвращает разрушение бетона.

Показано, что концентрация ионов калия, натрия, хлорид-, нитрат-ионов в воде повышается. Известно также присутствие в воде солей (ионов), не вступающих в реакцию с элементами цементного камня, но повышающих ионную силу раствора, увеличивает выщелачивание CaO, т.е. способствует коррозии бетона. Поэтому присутствие ионов Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-способствуют разрушению бетона.

В процессе выдерживания цементного камня в различных типах вод наблюдали помутнение раствора, и затем выпадение осадка на дне сосуда. Масса осадка увеличивалось с повышением времени контакта раствора с цементными камнями. По истечении 7, 21, 56 суток композиты отделяли от раствора. Осадок отфильтровывали, просушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при 100–150 ºС и взвешивали.

Элементный состав осадков был определен рентгенофлуоресцентным методом.

Таблица 3

Результаты анализа осадка, полученного в процессе контакта цементного камня с водой в течение 7, 21, 56 суток по данным рентгенофлуоресцентного анализа

τ	Тип воды	ЦСП, %	Содержание оксидов, %								
			CaO	MgO	K_2O	SiO_2	SrO	Fe_2O_3	TiO_2	SO_3	P_2O_5
7	п. Николаевка	0	90,60	1,86	0,099	0,449	0,372	1,59	-	0,424	0,182
21		0	91,24	1,39	0,228	3,04	0,589	-	0,027	0,287	0,218
7	Ичалковский район	0	94,71	1,51	0,263	2,12	0,258	-	0,041	0,254	0,435
21		0	93,55	2,15	0,334	2,66	0,328	-	0,048	0,223	0,500
56		0	94,81	1,92	0,327	1,63	0,551	0,325	0,030	0,176	0,262
		10	92,46	3,25	0,354	2,64	0,403	0,325	0,039	0,240	0,168
		20	94,22	2,38	0,223	2,38	0,239	-	0,045	0,311	0,193
		30	94,65	1,39	0,244	2,52	0,276	0,306	0,057	0,280	0,196

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что осадки, выделенные из цементного камня, более чем на 90% состоят из оксида кальция. В меньшем количестве содержатся оксиды магния MgO, кремния SiO_2, железа Fe_2O_3, стронция SrO, фосфора P_2O_5 и др.

Гидролиз цементного камня обусловлен понижением концентрации кальция в бетоне. Это основная причина коррозии бетона. При потере бетоном кальция до 30%, происходит его частичное или полное разрушение.

Значения прочности цементных композитов после контакта с водой представлены в таблице 4. Результаты эксперимента показали, что прочность композитов зависит от степени наполнения их цеолитсодержащей породой, от типа воды, в которой выдерживали композиты, и от времени выдерживания.

Таблица 4

Прочность некоторых композитов на сжатие

Тип воды	τ, сут.	ЦСП, %	$R_{сж}$, МПа
Сточная вода, г. Саранск	7	0	55,46
			51,55
	21	0	51,33
	7	10	60,13
			60,73
	56		57,90
			53,61
	21	20	55,14
п. Николаевка, г. Саранск	21	0	52,90
	7	10	52,90
		20	51,68

Наиболее высокой прочностью обладают цементные композиты, наполненные ЦСП на 10% и выдержанные в сточной воде очистных сооружений г. Саранска в течение 7 суток. Несколько уступает по прочности композит, наполненный ЦСП на 20% и выдержанный в сточной воде в течение 21 суток.

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– изучены химический состав и некоторые характеристики природной и сточной воды;

– показано, что исследованные виды воды отличаются по составу, основным химическим и физико-химическим характеристикам, и могут проявлять агрессивность по отношению к бетону, вызывая коррозию, понижение прочности и т. д.;

– кинетические кривые зависимости концентрации от времени свидетельствуют о понижении концентрации ионов кальция, магния, фосфат-ионов, сульфат-ионов, что, вероятно, связано с образованием малорастворимых солей фосфатов, сульфатов, кальция и магния;

– присутствие в воде ионов Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-, не вступающих в реакцию с элементами цементного камня, но повышающих ионную силу раствора, увеличивает выщелачивание CaO, т.е. способствует коррозии бетона;

– за время выдержки цементного камня в воде наблюдали помутнение раствора и выпадение осадка, масса которого больше в фильтрате из цементного камня без наполнения ЦСП;

– по результатам эксперимента сделан вывод о том, что ЦСП со степенью наполнения 10% и 20% способствует повышению прочности цементного камня;

– результаты анализа осадка показали, что он состоит на 90–94% из CaO. Меньше содержится SiO_2, MgO. Гидролиз бетона обусловлен вымыванием из него ионов кальция. При потере бетоном до 30% CaO наступает его разрушение;

– наибольшую прочность показал цементный камень, выдержанный в сточной воде (первые 7-е, 21-е сутки). Вероятно, что $Ca_3(PO_4)_2$ и гель кремниевой кислоты почти полностью остаются в порах бетона, вызывая их закупоривание (кольматацию), что приводит к торможению коррозии бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панина А. А., Лыгина Т. З. Портландцемент с модифицированной цеолитсодержащей добавкой // Известия Казанского гос. арх.-стр. ун-та. – 2012. – № 4. – С. 326–331.

2. Селяев В. П., Осипов А. К. и др. Оптимизация составов цементных композиций, заполненных цеолитами // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 36–39.

3. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / под ред. А. В. Якимова, А. Н. Бурова. – Казань: ФЭН, 2001. – 172 с.

4. Королева Е. Л., Матвеева Е. Г., Науменко О. В., Ныркова Т. Н. Исследование коррозионной стойкости модифицированного бетона в среде сточных вод // Вестник МГСУ. – 2013. – № 2. – С. 101–107.

5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

КРАСИЧКОВА С. А., НАЧКИНА Л. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.

СОРБЦИЯ АКРИДИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТАХ

Аннотация. Определены сорбционные характеристики образцов по отношению к акридину и 9-фенилакридину в растворах. Построена изотерма адсорбции акридина и 9-фенилакридина.

Ключевые слова: адсорбция, акридин, графит, 9-фенилакридин, флуориметрический метод, механизм сорбции, катализаторы, изотермы.

KRASICHKOVA S. A., NACHKINA L. V., CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V.YU.

SORPTION OF ACRIDINE AND ITS DERIVATIVES ON CARBON-CONTAINING SORBENTS

Abstract. The sorption characteristics of samples with respect to acridine and 9-phenylacridine in solutions have been determined. The adsorption isotherm of acridine and 9-phenylacridine is made.

Keywords: adsorption, acridine, graphite, 9-phenylacridine, fluorimetric method, mechanism of sorption, catalysts, isotherms.

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в последние годы в области водородной энергетики, практическое использование разработанных технологий по-прежнему весьма ограничено вследствие низкой эффективности синтетических катализаторов. В настоящее время для решения данной проблемы интенсивно изучается возможность использования комплексов переходных металлов при помощи бионеорганического (биомиметического) подхода, основанного на имитации функциональной структуры каталитических фрагментов – железо- и/или никель-содержащих гидрогеназ. Несмотря на высокую каталитическую активность гидрогеназ практически при полном отсутствии перенапряжения, их использование в промышленных масштабах не представляется возможным ввиду сложности их получения в больших количествах и чрезвычайно высокой чувствительности к окружающим условиям (температуре, pH, наличию кислорода) [1].

К настоящему моменту синтезировано множество комплексов переходных металлов, обладающих высокой активностью в электрокаталитической генерации водорода, в том числе превосходящих гидрогеназы по каталитической активности и величине перенапряжения. Несмотря на это, ни один из большого многообразия молекулярных комплексов не сочетал низких значений перенапряжения с доступностью, высокой

активностью и стабильностью, что является необходимым условием экономически жизнеспособного катализатора. Использование катализаторов, содержащих полиароматические группы, позволит осуществить эффективную иммобилизацию катализатора за счет сильной физической сорбции на поверхность углеродных носителей и получить стабильные высокоэффективные гетерогенные каталитические системы для получения водорода из воды.

Изучение сорбции акридина и 9-фенилакридина проводилось статическим методом при соотношении твердой фазы и жидкой 1:100, при непрерывном перемешивании растворов и комнатной температуре. Содержание акридина и 9-фенилакридина после сорбции определяли флуориметрическим методом на спектрофлуориметре RF 5301 PC Shimadzu.

Для построения калибровочных графиков использовали флуориметрический метод. На рисунках 1–4 представлены калибровочные графики зависимости интенсивности (I) от концентрации оптически активного вещества (C):

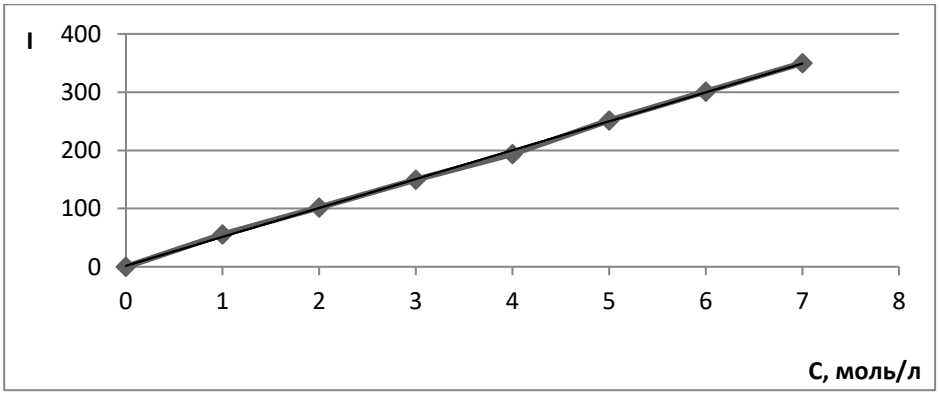


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения концентрации акридина в ацетонитриле.

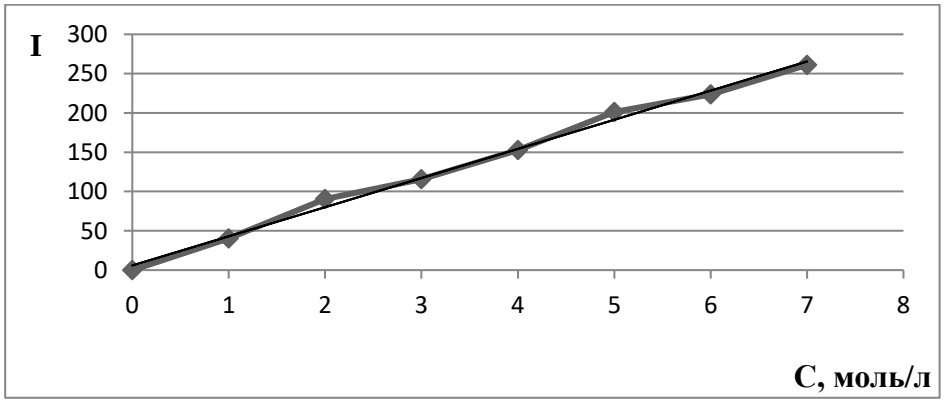


Рис. 2. Калибровочная кривая для определения концентрации акридина в дихлорметане.

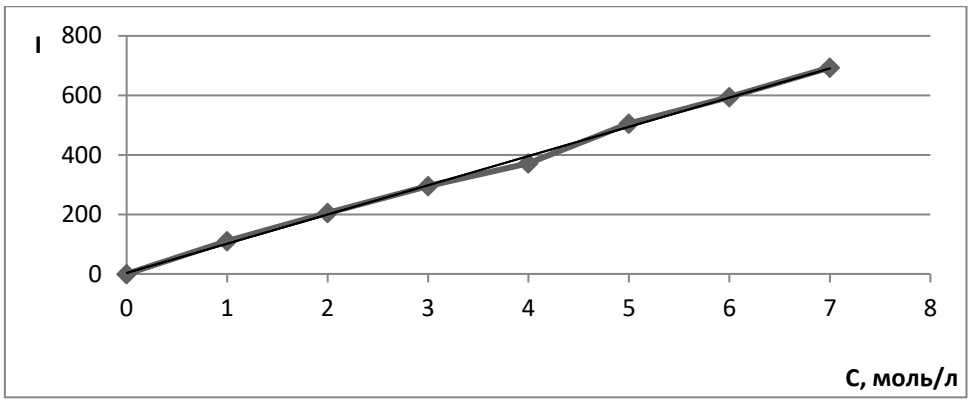


Рис. 3. Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенилакридина в ацетонитриле.

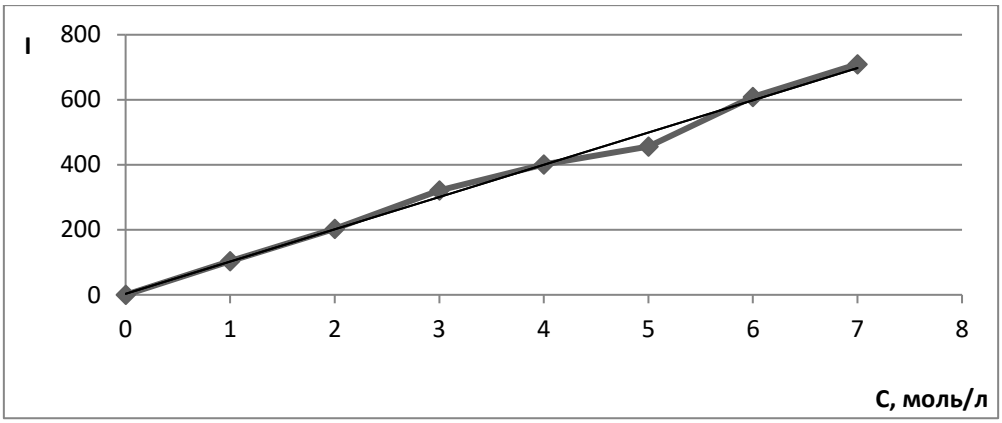


Рис. 4. Калибровочная кривая для определения концентрации 9-фенилакридина в дихлорметане.

Для оценки правильности построения калибровочного графика и точного определения содержания акридина и 9-фенилакридина в органических растворителях использовали метод наименьших квадратов [2].

Исследование кинетики сорбции позволяет установить скорость достижения равновесия в системе «сорбент – сорбат». Экспериментальные данные по продолжительности сорбции акридина и 9-фенилакридина в органических растворителях представлены на рисунках 5–8.

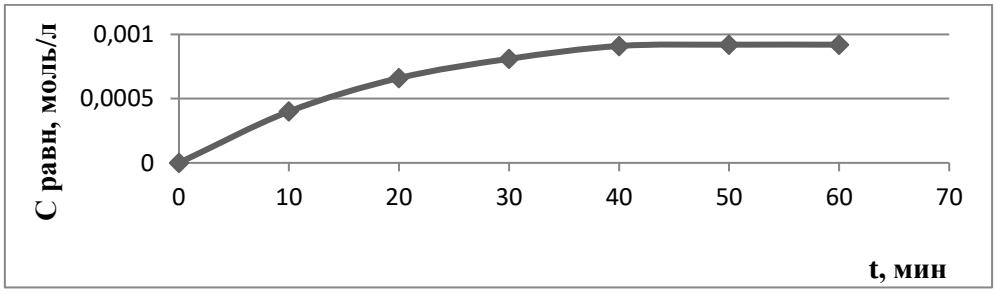


Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции акридина углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле.

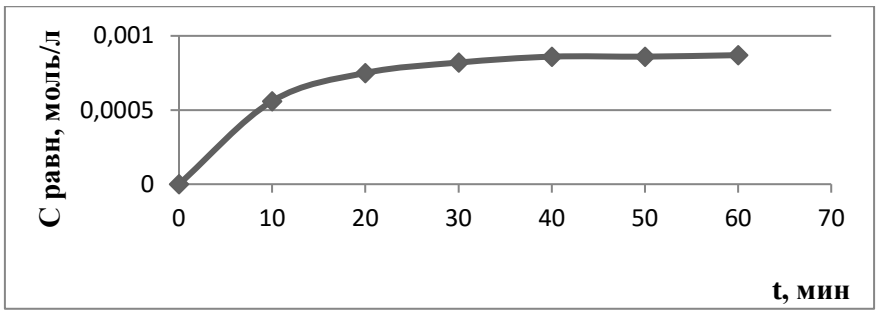


Рис. 6. Кинетическая кривая сорбции акридина
Углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане.

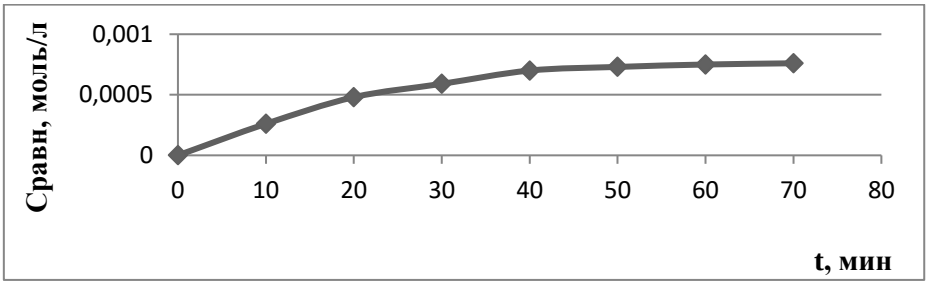


Рис. 7. Кинетическая кривая сорбции 9-фенилакридина
углеродсодержащим сорбентом в ацетонитриле.

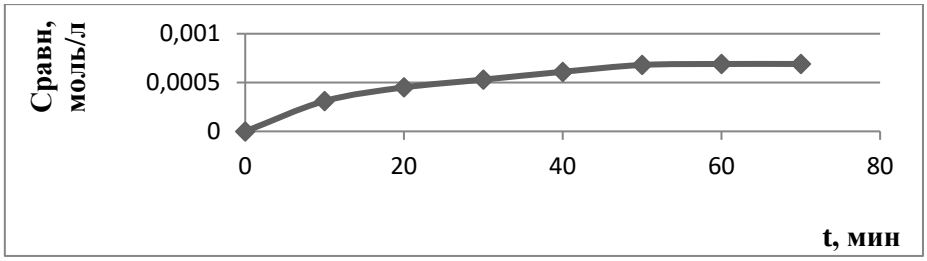


Рис. 8. Кинетическая кривая сорбции 9-фенилакридина
углеродсодержащим сорбентом в дихлорметане.

Как видно из представленных рисунков, сорбции акридина из ацетонитрила и дихлорметана протекают быстрее (рис. 5 и 6) по сравнению с 9-фенилакридином в тех же условиях. В случае акридина адсорбционное равновесие достигается через 50 минут сорбции, а у 9-фенилакридина – через 60 мин. Это может быть связано с наличием у акридина плоской структуры, тогда как у 9-фенилакридина заместитель в 9-м положении вывернут относительно плоскости гетероцикла. Это приводит к уменьшению возможности сорбции 9-фенилакридина за счет π-π взаимодействия [3]. Наличие плоской структуры в случае акридина способствует лучшему взаимодействию между графено-подобными участками углеродсодержащего сорбента и молекулой акридина, что способствует более высокой скорости сорбции на начальном этапе по сравнению с 9-фенилакридином.

Для невозбужденных молекул акридина в буферном растворе константа протолитического равновесия равна pK=5,45. В растворах акридина до pH 5,7 преимущественно существует катионная форма. При дальнейшем повышении pH увеличивается концентрация молекулярной формы акридина. Для акридина наблюдаются две полосы интенсивности в УФ-области, причем полоса при более длинных волнах заходит в видимую область, благодаря чему акридин кажется слегка окрашенным в желтый цвет. При образовании катиона в результате протонирования атома азота поглощение распространяется в видимую часть спектра, вследствие чего соли акридина имеют отчетливую желтую окраску [4].

Изучены концентрационные зависимости акридина и 9-фенилакридина от pH раствора в интервале 1–4. Полученные результаты представлены на рисунках 9 и 10. Из рисунков видно, что с увеличением pH раствора наблюдается рост сорбции акридина и 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом, что соответствует уменьшению концентрации акридина и 9-фенилакридина в растворе, что приводит к уменьшению содержания акридина и 9-фенилакридина.

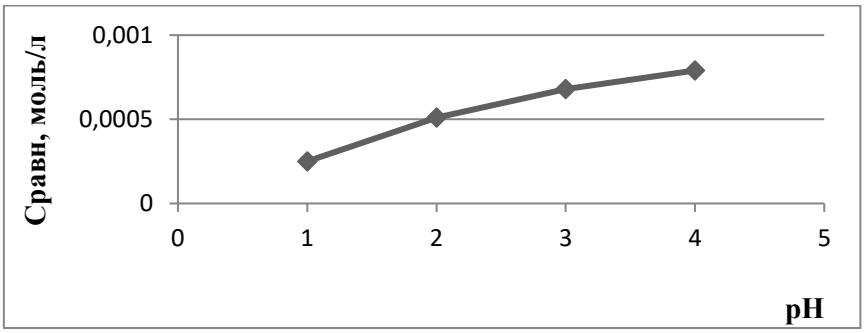


Рис. 9. Влияние pH раствора на сорбцию 9-фенилакридина (C=10-3 моль/л) углеродсодержащим сорбентом.

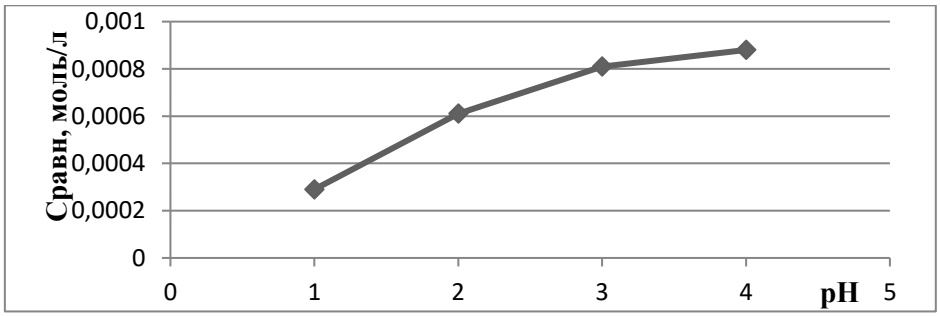


Рис. 10. Влияние pH раствора на сорбцию акридина (C=10-3 моль/л) углеродсодержащим сорбентом.

По изотермам сорбции (их форме) можно сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента. Как видно, изотермы сорбции акридина и 9-фенилакридина

углеродсодержащим сорбентом соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и имеют выпуклую форму.

Это равновесие может быть описано уравнением Ленгмюра [5]:

$$A=A_{\infty}\frac{K_c}{1+K_c}$$

где А – величина адсорбции, кмоль/кг; A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция (емкость монослоя); К – константа адсорбционного равновесия (находятся отношением констант адсорбции и десорбции и характеризуют энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом); С – концентрация адсорбата в растворе, кмоль/м^3.

Константа Генри связана с константой уравнения Ленгмюра соотношением [6]:

$$К_г=A_{\infty}К_{равн}$$

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме:

$$\frac{1}{A}=\frac{1}{A_{\infty}}+\frac{1}{A_{\infty}K}\cdot\frac{1}{C_p}$$

Графическая зависимость $\frac{1}{A}=f(\frac{1}{C_p})$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя $\frac{1}{A_{\infty}}$. Тангенс угла наклона прямой равен $\frac{1}{A_{\infty}K}$, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия $К_{равн}$ [7].

Изотермы приведены к линейной форме, для которых рассчитаны следующие параметры: tgα (тангенс угла наклона прямой), $К_{равн}$ (константу адсорбционного равновесия), $\Delta G^0_{адс}$ (изменение энергии Гиббса адсорбции) по формулам ниже.

Тангенс угла наклона прямой равен:

$$tg\alpha=\frac{1}{A_{\infty}K_{равн}}$$

и позволяет найти константу адсорбционного равновесия $К_{равн.}$:

$$К_{равн.}=tg\alpha\cdot A_{\infty}$$

Зная константу адсорбционного равновесия, можно рассчитать изменение энергии Гиббса адсорбции:

$$\Delta G^0_{адс}, = -RTlnK$$

Как видно из таблицы 1, экспериментальные полученные значения величин изменения энергии Гиббса для процессов сорбции акридина и 9-фенилакридина на углеродсодержащих сорбентах имеют отрицательные значения и характеризуются самопроизвольным протеканием.

Таблица 1

Термодинамические параметры сорбции акридина и 9-фенилакридина углеродсодержащим сорбентом

Параметры	Акридин из ацетонитрила	Акридин из дихлорметана	9-фенилакридин из ацетонитрила	9-фенилакридин из дихлорметана
1	2	3	4	5
tgα	8	7,22	7,43	6,89
K	6,976	6,310	4,872	4,56
$\Delta G^0_{адс}$, кДж	-21,528	-23,885	-16,868	-19,631

По проделанной работе можно сформулировать следующие выводы. Изучена сорбция акридина и 9-фенилакридина на углеродсодержащем сорбенте типа Vulcan xc72 в соотношении sp^3/sp^2 атомов углерода. Выявлены основные закономерности сорбции акридина и 9-фенилакридина на углеродсодержащем сорбенте, связанные с наличием у адсорбатов плоской структуры. Экспериментально определены кинетические и термодинамические характеристики процессов сорбции. Показано, что все они имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, т.е. протекают самопроизвольно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц А. Е., Тер-Саркисян Г. С. Реакции конденсации бензпроизводных 9-метилакридина. Сообщение 1. Превращение 9-метил-3,4-бензакридина // Изв. АНСССР хим. – 1951. – № 5. – С. 601–609.

2. Зефиров Н.С. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Мир, 1998. – Т. 5. – 783 с.

3. Бартон Д. Общая органическая химия: в 12 т. / пер. с англ. под ред. К. Кочеткова. – Т. 8: Азотосодержащие циклы. – М.: Химия, 1985. – 752 с.

4. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 255 с.

5. Головина А. П., Левшин Л. В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1988. – 248 с.

6. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

7. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

ЛЮБИМОВА Е. О., НАЧКИНА Л. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.

СОРБЦИЯ ФТОРИД-ИОНОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И КОМПОЗИТАМИ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Аннотация. Определены сорбционные характеристики бумажной и микрокристаллической целлюлозы по отношению к фторид-ионам в водных растворах. Построены изотермы адсорбции фторид-ионов целлюлозой. Охарактеризован механизм сорбции фторид-ионов.

Ключевые слова: сорбция, целлюлоза, сшивание целлюлозы, сорбционные характеристики, фторид-ион, механизм сорбции, набухание, водородные связи, потенциометрический метод анализа, рентгенофазовый метод анализа, ИК-спектроскопический метод анализа, рентгено-флуорисцентный метод анализа.

LYBIMOVA E. O., NACHKINA L. V., CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.

SORPTION OF FLUORIDE IONS BY CELLULOSE AND ITS COMPOSITES

Abstract. The sorption characteristics of microcrystalline cellulose with respect to fluoride ions in aqueous solutions have been determined. The adsorption isotherms of fluoride ions with cellulose are made. The sorption mechanism of fluoride ions is described.

Keywords: sorption, cellulose, crosslinking of cellulose, sorption characteristics, fluoride ion, mechanism of sorption, swelling, hydrogen bonds, potentiometric analysis, X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopic analysis, X-ray fluorescence analysis.

Целлюлоза является одним из самых распространенных природных биополимеров, имеющих постоянно возобновляемую сырьевую базу. Она находит широкое применение в производстве бумаги, волокон, мембран, сорбентов, а также в медицине, фармацевтике. Природные целлюлозные материалы эффективно извлекают различные ионы из водных растворов электролитов, проявляют селективность, легко регенерируются и сохраняют работоспособность в водно-органических средах [1]. Особенно токсичными являются водные растворы фторид-ионов, выбрасываемые сточными водами многих химических предприятий.

Существует широкий спектр методов, позволяющих извлекать из воды нежелательные примеси. Одним из эффективных методов очистки и доочистки производственных вод от этих ионов является сорбционный метод, позволяющий производить доочистку до низких концентраций загрязнителя и повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водооборота предприятий.

Перспективными сорбционными материалами для таких анионов являются различные образцы целлюлозы. Целлюлоза – это полимер, нерастворимый в водных средах, и имеющий

особое строение, позволяющее удерживать, как катионы различных металлов, так и анионы. Одним из основных способов получения данного сорбента является бактериальный способ. Бактерия рода Gluconacetobactor sucrofermentans в питательной среде производит данный сорбент в огромных количествах. Также целлюлозу получают из древесины, стеблей некоторых растений и т.д. Поэтому основная ценность использования данного сорбента – это дешевизна и доступность.

Сорбционные процессы изучались в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100. Содержание F^--ионов в модельном растворе для сорбции составляло 200 мг/л. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре EMPYREAN PANalytical с медным излучением (длина волны 1,5418 Å). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных. ИК-спектры регистрировали на приборе «ИнфаЛЮМ ФТ-02» в интервале волновых чисел 400 – 4000 $см^{-1}$. Определение фторид-ионов в образцах целлюлозы проводилось на рентгенофлуоресцентнном анализаторе «ПРИМ-1 РМ». Кислотность растворов контролировалась с помощью pH-метра HANNA HI 2211 pH/ORP Meter. Концентрацию ионов фтора определяли потенциометрически с помощью pH-метра HANNA HI 2211 pH/ORP Meter, настроенного в режиме вольтметра.

Концентрацию фторид-ионов в растворе до и после сорбции определяли потенциометрическим методом с ионоселективным электродом по ГОСТ 27384. Этот документ устанавливает потенциометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации фторидов в поверхностных и очищенных сточных водах в диапазоне 0,3 – 200 мг/л [2].

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или вспомогательного электродов. Результаты измерения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерений потенциала в градуировочных растворах

pF	1	2	3	4	5
E, мВ	-519	-460	-403	-345	-300

По результатам измерений построили градуировочный график зависимости E (разность потенциалов), мВ от pF, который изображен на рисунке 1.

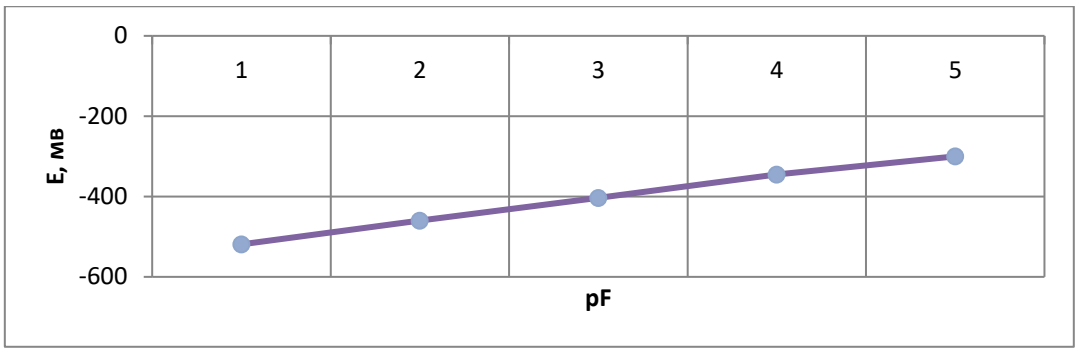


Рис. 1. Градуировочный график для определения концентрации фторид-ионов.

В данной работе были исследованы три вида целлюлозы: бумажная, бактериальная, микрокристаллическая.

Бумажная целлюлоза представляет собой белое волокнистое пористое, нерастворимое в воде вещество. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что бумажная целлюлоза имеет сильно разупорядоченную структуру, в которой присутствуют следы кристаллической примеси. По строению она схожа с 1 – β целлюлозой, имеющей моноклинную решетку.

По внешнему виду микрокристаллическая целлюлоза представляет собой белое порошкообразное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Дифракционная картина для образца микрокристаллической целлюлозы показывает, что сорбент имеет аморфную и кристаллическую фазы. В строении целлюлозы имеется смесь 1 – α целлюлозы с триклинной решеткой и 1 – β целлюлозы с моноклинной решеткой.

Бактериальная целлюлоза представляет собой тонкую полупрозрачную пленку светло-коричневого цвета, нерастворимую в воде. Для работы ее измельчали в кофемолке. Измельченная бактериальная целлюлоза по виду похожа на маленькие хлопья светло-коричневого цвета. Как следует из дифрактограммы, для бактериальной целлюлозы характерна сильно разупорядоченная структура. По строению бактериальная целлюлоза соответствует 1 – β целлюлозе с моноклинной решеткой.

Изучение кинетики процесса сорбции дает возможность определить скорость достижения равновесия сорбента, значение максимально возможной сорбции для раствора определенного состава и механизм взаимодействия ионов с сорбентом при протекании процесса сорбции.

Исследование кинетических закономерностей процесса сорбции ионов фтора целлюлозой проводилось в диапазоне концентраций 150 – 200 мг/л, характерных для сточных вод предприятий.

Экспериментальные данные по продолжительности сорбции образцами бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы представлены на рисунке 2. Полученные результаты показывают, что сорбция ионов фтора образцом бумажной целлюлозы протекает интенсивнее, чем образцами бактериальной и микрокристаллической целлюлозы, у которой за 50 мин. достигается максимальная скорость адсорбции, далее наклон кинетической кривой постепенно выходит на плато, и система достигает адсорбционного равновесия после 60 мин. перемешивания раствора. Большая скорость сорбции в начальный момент времени указывает на высокое сродство поверхности сорбента к адсорбату. С образцами микрокристаллической и бактериальной целлюлозы сорбция в нейтральной среде не происходит. Сорбционная обменная емкость бумажной целлюлозы составляет 8,52 ± 0,01 мг/г сорбента, микрокристаллической целлюлозы – 0,22 ± 0,01 мг/г сорбента, бактериальной целлюлозы – 0,10 ± 0,01 мг/г сорбента, что соответствует 43,2 ± 0,1%, 1,1 ± 0,1%, 0,5± 0,1% извлечения фтора из раствора.

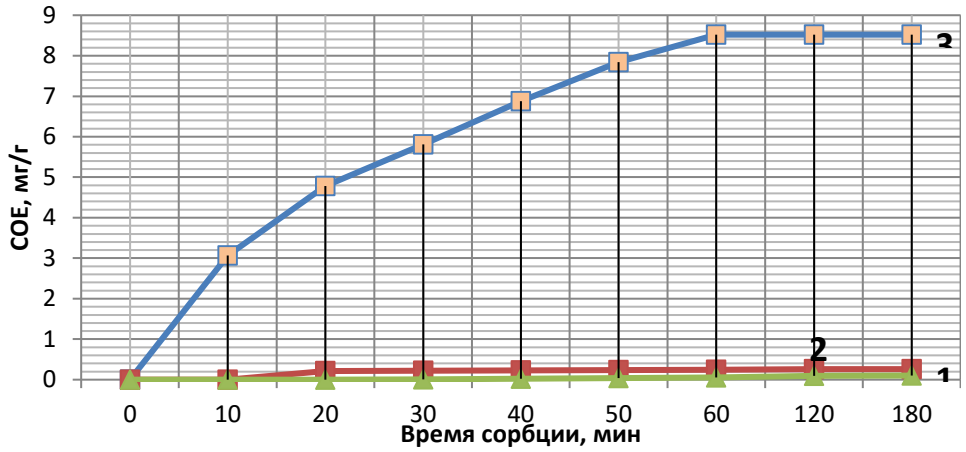


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции фторид-ионов исследуемыми образцами целлюлозы:
1 – бактериальная; 2 –микрокристаллическая; 3 – бумажная.

Из литературных данных известно, что адсорбция протекает во времени. Элементарный акт адсорбции происходит мгновенно, за исключением хемосорбции. Поэтому зависимость адсорбции от времени определяется, в основном, механизмом диффузии. Если адсорбция не мгновенна, то процесс сорбции идет по внешнедиффузионному механизму. Для пористых сорбентов имеет место и внутренняя диффузия, то есть процесс переноса сорбтива в поры сорбента. Как видно, механизм сорбции ионов имеет сложный, многостадийный характер и рассмотрение всех стадий процесса трудно осуществимо. Поэтому при изучении широко используются модели, основанные на принципах определения лимитирующей стадии процесса [3]. Проведя эксперименты и

проанализировав полученные результаты, мы составили таблицу 2, где представлены все кинетические параметры.

Таблица 2

Кинетические параметры, определяющие диффузию ионов фтора исследуемыми образцами целлюлозы

Параметр	Бумажная целлюлоза	Микрокристаллическая целлюлоза	Бактериальная целлюлоза
A	0,68	0,32	0,22
k_d, мг·г$^{-1}$·мин$^{-0,5}$	1,23	2,16	3,81
R^2	0,8494	0,8942	0,9542

Значение величины A для бумажной целлюлозы в 3,1 раза больше, чем для бактериальной целлюлозы. Разница параметра A показывает, что влияние внешней диффузии на сорбцию ионов фтора из водных растворов для бумажной целлюлозы больше, чем для бактериальной. Скорость внутренней диффузии возрастает с уменьшением толщины пленки. Константа скорости внутренней диффузии для бактериальной целлюлозы больше, чем для бумажной целлюлозы.

Кислотность раствора является одним из важнейших параметров, контролирующих поглощение ионов из водных растворов. Она определяет состояние и реакционную способность функциональных групп сорбента; состояние сорбируемых ионов в растворе.

Изучена зависимость степени сорбции ионов фтора от pH раствора (1–7 единиц), бумажной, бактериальной и микрокристаллической целлюлозой, которые представлены на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что с увеличением pH среды наблюдается снижение сорбции фторид-ионов всеми образцами, каждый из которых достигает максимума при pH = 1 и соответствует 58,5±0,1% для бумажной целлюлозы, 39,7±0,1% – для микрокристаллической целлюлозы и 33,8±0,1% – для бактериальной целлюлозы, степени извлечения фтора из раствора. При дальнейшем увеличении pH среды (2–7) степень извлечения фторид-ионов снижается практически до нуля. Возможно, в сильнокислой среде при наличии H^+-ионов происходит образование водородных связей между адсорбирующимися фторид-ионами и ионами водорода гидроксильных групп целлюлозы. При увеличении pH среды происходит постепенное накопление OH-групп, что затрудняет образование водородных связей. Дальнейшие исследования процессов сорбции проводились при оптимальном значении pH раствора равном 1. Для корректировки кислотности среды использовали соляную кислоту и гидроксид натрия.

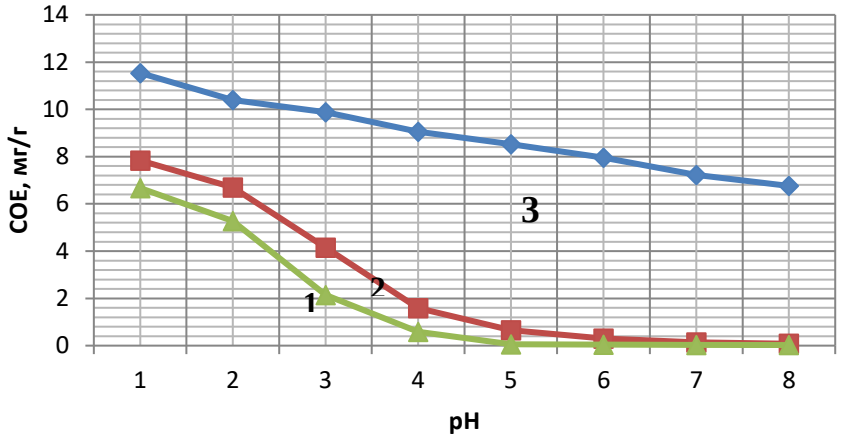


Рис. 3. Влияние pH раствора на сорбцию фторид-ионов исследуемыми образцами целлюлозы: 1 – бактериальная; 2 –микрокристаллическая; 3 – бумажная.

Важнейшей характеристикой сорбционной способности любых сорбентов являются изотермы сорбции. Они отражают функциональную зависимость содержания исследуемых ионов в фазе сорбента от равновесной концентрации данных ионов в растворе при постоянной температуре, которые позволяют рассчитывать степень извлечения ионов при изменении объема раствора и массы сорбента. По форме изотерм можно делать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия «сорбат – сорбент».

Полученные изотермы сорбции фторид-ионов образцами бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы (рис. 4), соответствуют изотермам модели Ленгмюра, относятся к классу С. Они имеют слегка вогнутую форму и характеризуются линейным начальным участком, что соответствует сохранению числа адсорбированных центров в широком диапазоне концентраций вплоть до максимально возможной адсорбции адсорбтива из раствора. При этом может реализовываться случай, когда по мере заполнения одних центров появляются новые и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного вещества. Условиями получения изотерм класса С являются: наличие у пористого сорбента гибких слоев иди областей с различной степенью кристалличности; высокое сродство адсорбирующегося вещества к сорбенту; большая проникающая способность адсорбтива и геометрия молекулы адсорбтива, что характерно для целлюлозосодержащих соединений.

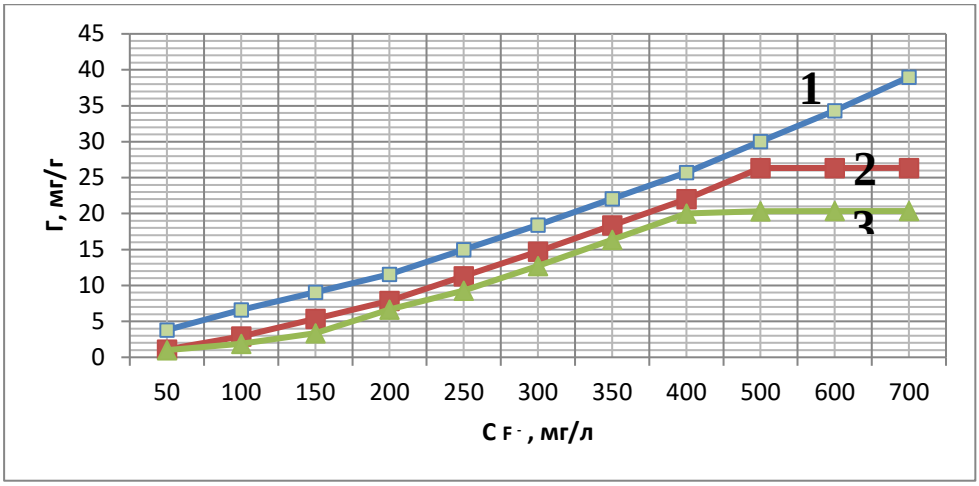


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов фтора образцами целлюлозы:
1 – бумажная; 2 – микрокристаллическая; 3 – бактериальная.

Основные сорбционные характеристики бумажной, микрокристаллической, бактериальной целлюлозы представлены в таблице 3.

Таблица 3

Основные сорбционные параметры для бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы

Параметр	Бумажная целлюлоза	Микрокристаллическая целлюлоза	Бактериальная целлюлоза
Γ_{max}, мг/г	90,91	62,5	43,48
$K_{равн}$	659,1	2075,63	1123,1
$S_{0,}$ м^2	$1{,}83\cdot10^{-26}$	$2{,}66\cdot10^{-26}$	$3{,}82\cdot10^{-26}$
m_0, моль/г	1,73	1,19	0,83
$B_{уд}$, м^2/г	1	1	1
$\Delta G^0_{адс}$, кДж	-15,97	-18,80	-17,29

Из полученных данных следует, что наилучшей сорбционной способностью обладает бумажная целлюлоза, имеющая наибольшую величину адсорбции. Высокая величина константы Ленгмюра микрокристаллической целлюлозы указывает на высокую скорость адсорбции в начальный момент времени. Наибольшую площадь при сорбции фторид-иона имеет бактериальная целлюлоза. На единице поверхности бумажной целлюлозы сосредоточено большее количество ионов фтора, чем на остальных видах целлюлозы. Значение удельной поверхности у всех трех видов целлюлозы практически одинаково и составляет 1 м^2/г, что указывает на плохо развитую систему пор и каналов целлюлозы.

Отрицательное значение величины стандартной энергии Гиббса адсорбции характеризует возможный и самопроизвольный процесс сорбции ионов фтора образцами целлюлозы.

Дифрактограммы бумажной, микрокристаллической и бактериальной целлюлозы до и после сорбции идентичны и характеризуются аморфными фазами.

Данные ИК-спектроскопии указанных образцов целлюлозы до и после сорбции ионов фтора особых различий не показали. Как видно, строение исходной бактериальной, микрокристаллической, бумажной целлюлозы согласуется с литературными данными [5].

Содержание фторид-ионов в образцах после сорбции определялось методом рентгенофазового анализа. В бумажной целлюлозе найдено 3% адсорбированных фторид-ионов, в бактериальной и микрокристаллической целлюлозе – по 1% адсорбированных фторид-ионов.

Таким образом, исследование сравнительной сорбционной способности исследуемых образцов целлюлозы по отношению к ионам фтора показало, что в изученных условиях бумажная целлюлоза поглощает до 390 мг/л, микрокристаллическая целлюлоза – до 263,5 мг/л, а бактериальная целлюлоза – до 203, 5 мг/л F^--ионов из водных растворов. Бумажная целлюлоза имеет большую разупорядочность и максимальную обменную емкость, поэтому характеризуются высокой эффективностью сорбции и лучшей кинетикой по сравнению с микрокристаллической и бактериальной целлюлозой. Отличия в сорбционной способности к ионам фтора обусловлены также различным соотношением аморфных и кристаллических участков в трех типах целлюлозы. Аморфные участки более склонны к набуханию, чем кристаллические. Для всех трех типов сорбентов характерна физическая адсорбция, т. е. адсорбция за счет набухания полимерного целлюлозного материала и образования водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

2. Nikiforova T. E., Kozlov V. A. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces // Pleiades Publishing. – 2016. – Vol. 52, No. 3. – pp. 399–424.

3. Котенева И. В., Сидоров В. И., Котлярова И. А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 21–24.

4. Мальцева В. С., Сазонова А. В., Роик Б. О. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водных растворов нетрадиционными материалами // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия Физика и химия. – 2012. – № 2. – С. 163–166.

АЛЯМКИНА И. А., НАЧКИНА Л. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФОСФАТА МАГНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ (II)

Аннотация. Получен наноразмерный, микроразмерный и криогранулированный фосфат магния. Определены сорбционные характеристики полученных образцов по отношению к ионам никеля (II) в водных растворах. Установлена структура указанных образцов сорбентов до и после сорбции. Построена изотерма адсорбции ионов никеля (II). Определен механизм сорбции ионов никеля (II) синтезированными образцами. Установлено влияние кислотности среды на сорбционный процесс.

Ключевые слова: сорбция, фосфат магния, физическое модифицирование, сорбционные характеристики, никель (II), механизм сорбции, фотометрический метод, рентгенофазовый метод анализа, ИК-спектроскопический метод анализа, наноразмерный, криогранулированный, микроразмерный.

ALYAMKINA I. A., NACHKINA L. V., CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.

SYNTHESIS AND SORPTION PROPERTIES OF NANOSIZED MAGNESIUM PHOSPHATE IN RELATION TO NICKEL (II) IONS

Abstract. Nanosized, microsized and cryogranular magnesium phosphate was obtained. The sorption characteristics of the obtained samples with respect to nickel (II) ions in aqueous solutions are determined. The structure of the sorbent samples before and after sorption is established. The adsorption isotherm of nickel (II) ions is made. The mechanism of nickel (II) ions sorption by synthesized samples is determined. The effect of the acidity of the medium on the sorption has been established.

Keywords: sorption, magnesium phosphate, physical modification, sorption characteristics, nickel (II), sorption mechanism, photometric method, X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopic analysis, nanosized, cryogranular, microsized.

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является сорбционный метод с применением различных неорганических и органических сорбентов. Сорбционная очистка имеет ряд существенных преимуществ перед другими физико-химическими методами, может быть технически целесообразной и экономически выгодной при создании замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий. Эффективность сорбции обусловлена отсутствием вторичных загрязнений, простой реализацией и обслуживанием, возможностью управления процессом, отсутствием потребности в реагентах. Однако сорбционный метод является перспективным при условии,

что применяемый в технологическом процессе очистки адсорбент способен длительное время выполнять свои функции водоочистителя.

К числу перспективных сорбционных материалов для ионов тяжелых металлов относятся фосфаты двухвалентных металлов с низкой растворимостью, которые вступают с ионами металлов в гетерогенные химические реакции. Они отличаются от традиционно применяемых сорбентов достаточно широким интервалом pH (1 – 12) их использования, простотой синтеза.

Сорбционные процессы исследовались статическим методом при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100 при непрерывном перемешивании растворов при комнатной температуре.

Концентрацию ионов Ni^{2+} определяли фотометрически на сканирующем однолучевом спектрофотометре ПЭ-5300ВИ. Кислотность растворов контролировалась с помощью pH-метра ЭКСПЕРТ. ИК-спектры регистрировали на приборе «ИнфаЛЮМ ФТ-02» в интервале волновых чисел 400 – 4000 $см^{-1}$ (таблетки с KBr). Изучение гранулометрического состава проводили с помощью анализатора размера частиц Microtrac NANO-flex. Содержание ионов магния в растворах определяли на ионном хроматографе Shodex ICYK – 421 (4,6mmI.D×125mm) с кондуктометрическим детектором. Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре EMPYREAN PANALYTICAL с медным излучением (длина волны 1,5418 Å). Для анализа дифрактограмм использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных.

Криогранулированный фосфат магния, наноразмерный фосфат магния и микроразмерный фосфат магния были получены по известным методикам [1].

Наноразмерный фосфат магния представляет собой белый порошок, средний размер частиц которого, согласно гистограмме распределения частиц по размеру, варьируется в интервале 70 – 500 нм (см. рис. 1). Результаты рентгенофазового анализа показывают, что сорбент не имеет характеристических пиков, что свидетельствует об аморфности его структуры.

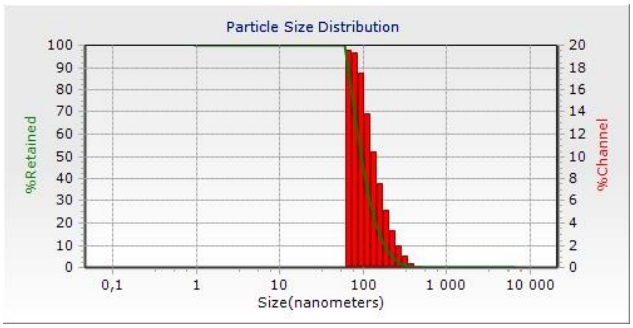


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам для наноразмерного фосфата магния.

Микроразмерный сорбент представляет собой порошок белого цвета, из гистограммы распределения (см. рис. 2) следует, что средний размер частиц составил 900 – 4000 нм. Рентгенофазовым анализом установлено, что в полученном образце присутствует кристаллическая фаза, соответствующая составу $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

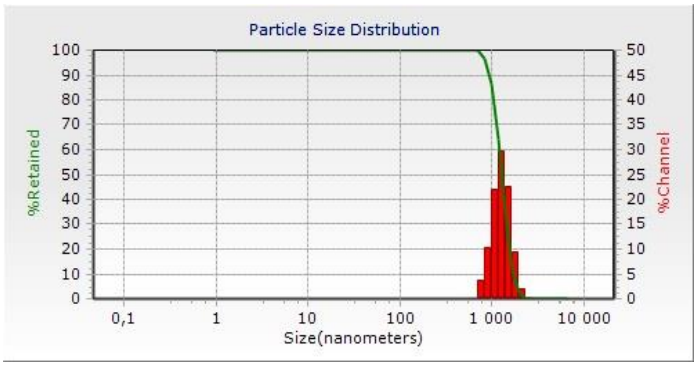


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам для микроразмерного фосфата магния.

ИК-спектры нано- и микроразмерного сорбентов практически идентичны по содержанию полос поглощения.

Криогранулированный фосфат магния представляет собой белый порошок, согласно гистограмме распределения частиц по размерам (см. рис. 3) в полученном сорбенте преобладают две фракции частиц со средним размером 100 – 900 нм и 1000 – 5000 нм. Из дифрактограммы следует, что образец имеет аморфную фазу. Весовым методом было определено, что состав криогранулированного фосфата магния соответствует формуле $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

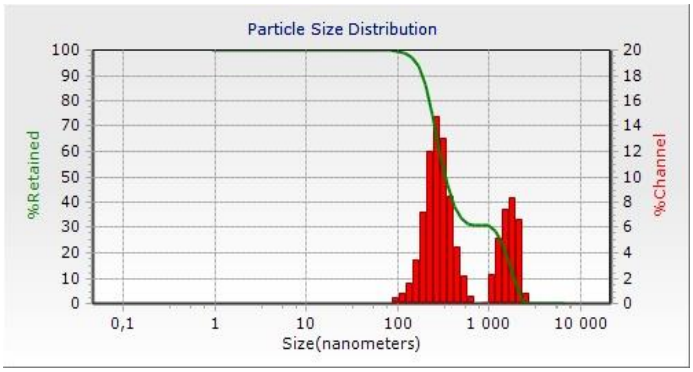


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам для криогранулированного фосфата магния.

Скорость достижения равновесия при сорбции имеет очень важное практическое и теоретическое значение. Из кинетической зависимости сорбции можно определить время, которое необходимо для достижения равновесия в системе «раствор иона металла – сорбент», максимальную емкость сорбента, механизм взаимодействия ионов металлов с

сорбентом, а также оценить возможность и целесообразность практического применения сорбента.

Полученные данные свидетельствуют о том, что сорбция ионов никеля (II) протекает интенсивнее на наноразмерном сорбенте, чем на образцах микроразмерного и криогранулированного сорбентов. Из рисунка 4 видно, что у наноразмерного и смешанного фосфатов магния максимальная сорбция достигается за 30 минут, затем наклон кинетических кривых постепенно выходит на плато, система достигает сорбционного равновесия для наноразмерного сорбента за 2 часа, а для смешанного – за 4 часа. Сорбционное равновесие для криогранулированного фосфата магния, в системе «раствор иона никеля (II) – сорбент», составляет 7 часов.

Сорбционная обменная емкость (СОЕ) для наноразмерного сорбента составляет 68,67 ± 0,02 мг/г, для микроразмерного – 46,6 ± 0,01 мг/г, для криогранулированного – 34,79 ± 0,01 мг/г. Степень извлечения ионов никеля (II) наноразмерным, смешанным и криогранулированным сорбентами соответственно составляет 98,1± 0,1%, 66,57 ± 0,1% и 49,70 ± 0,1%.

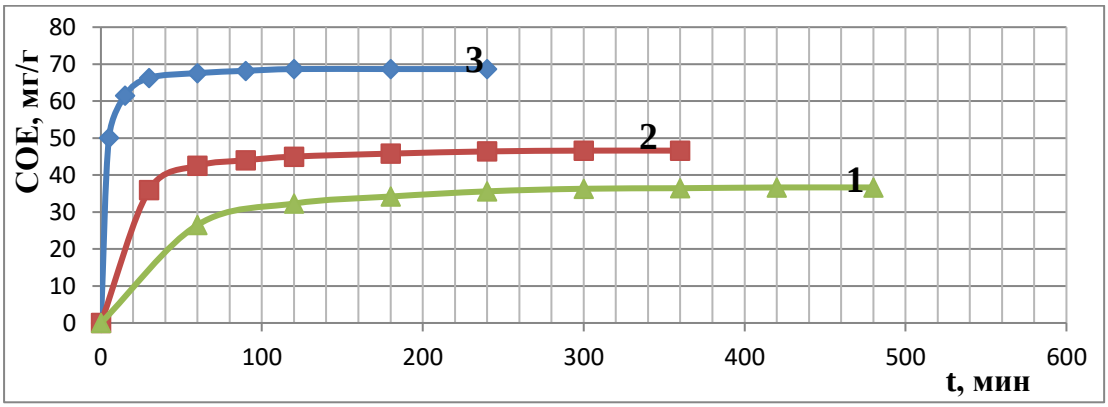


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции никеля (II) полученными образцами фосфата магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Значительное влияние на процесс сорбции оказывает кислотность среды. Регулируя pH раствора, можно повысить степень извлечения ионов тяжелых металлов сорбционным методом, что важно при решении технологических задач [2].

Изучена зависимость сорбционной способности фосфата магния, полученного различными способами, по отношению к ионам никеля (II) от pH раствора в интервале 3 – 8, представленная на рисунке 5. В интервале pH 1 – 2 наблюдалось растворение фосфата магния.

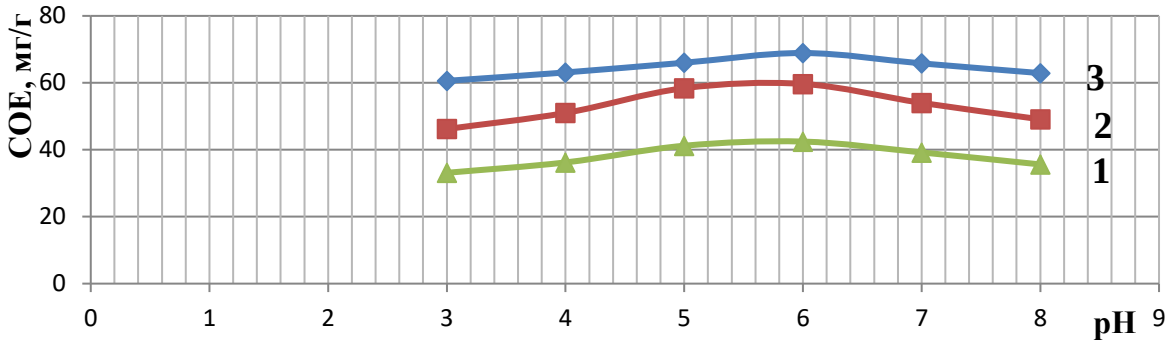


Рис. 5. Влияние pH раствора на сорбцию ионов Ni^{2+} полученными образцами фосфата магния: 1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Из полученных данных следует, что при увеличении значений pH раствора сорбция ионов Ni^{2+} увеличивается. Максимальная сорбция для всех образцов фосфата магния достигается в интервале pH 5 – 6, что соответствует 93,0% степени извлечения ионов Ni^{2+} наноразмерным, 83,71% – микроразмерным и 60,63% – криогранулированным фосфатом магния. По мере увеличения pH раствора (7 – 9) полнота извлечения ионов никеля (II) уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием осадка $Ni(OH)_2$.

Сорбция ионов Ni^{2+} сопровождалась повышением pH раствора после сорбции, которое объясняется хемосорбционным взаимодействием ионов Ni^{2+} с фосфатом магния. Для доказательства протекания ионообменного и хемосорбционного процессов фильтраты после сорбции анализировались на содержание ионов Mg^{2+} на хроматографе. Результаты расчетов показали, что ионов магния (II) в раствор после сорбции выделилось меньше по сравнению с сорбированными ионами никеля (II). Криогранулированным фосфатом магния сорбировано 424,4 мг/л (7,19 ммоль/л) Ni^{2+}, в фильтрате после сорбции обнаружено 43,32 мг/л Mg^{2+}. Наноразмерным фосфатом магния сорбировано 652,3 мг/л Ni^{2+} (11,06 ммоль/л), в фильтрате после сорбции обнаружено Mg^{2+} 218,68 мг/л. Микроразмерным фосфатом магния сорбировано 586 мг/л Ni^{2+} (9,93 ммоль/л), в фильтрате после сорбции обнаружено ионов Mg^{2+} 153 мг/л. Хемосорбционное взаимодействие можно представить уравнением химической реакции:

$$Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O + 3Ni^{2+} \rightarrow Ni_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O + 2Mg^{2+},$$

где x = 3 и 4, что согласуется с разностью произведений растворимости фосфата магния и никеля (II) ($ПР_{Mg3(PO4)2} = 1 \cdot 10^{-13}$; $ПР_{Ni3(PO4)2} = 1 \cdot 10^{-23}$).

Количество адсорбированного вещества, определяемое по изотерме адсорбции, является важным параметром, позволяющим определить адсорбционную емкость адсорбента. Анализ изотермы адсорбции дает представление об особенностях процесса адсорбции и эффективности данного адсорбента, что позволяет оценить его практическую целесообразность для поглощения различных веществ из растворов. Адсорбция на границе

«твердое тело – раствор» для разбавленных растворов достаточно хорошо подчиняется уравнению Ленгмюра, поэтому для математической обработки представленных изотерм сорбции (см. рис. 6) была использована данная модель [3].

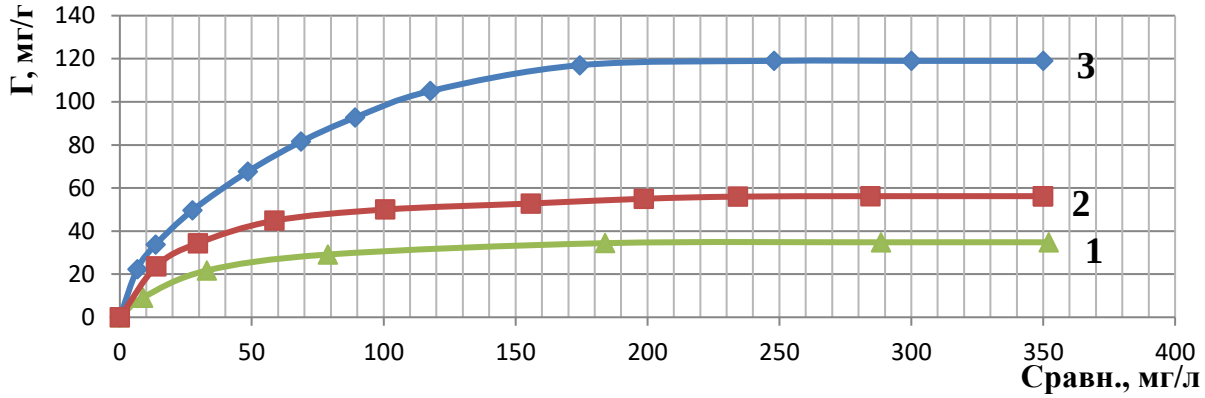


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов никеля (II) образцами фосфатов магния:
1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Полученные изотермы сорбции ионов никеля (II) криогранулированным, микроразмерным и наноразмерным образцами соответствуют мономолекулярной изотерме адсорбции.

Для описания изотермы мономолекулярной адсорбции используют уравнение Ленгмюра [4]:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

где Г – величина адсорбции (мг/г), Γ_{max}– максимальная емкость адсорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции (мг/г), С – равновесная концентрация ионов Ni^{2+} в растворе (мг/л), К – константа равновесия.

Экспериментальные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения Ленгмюра, записанного в линейной форме (см. рис. 7):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot K} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \cdot C$$

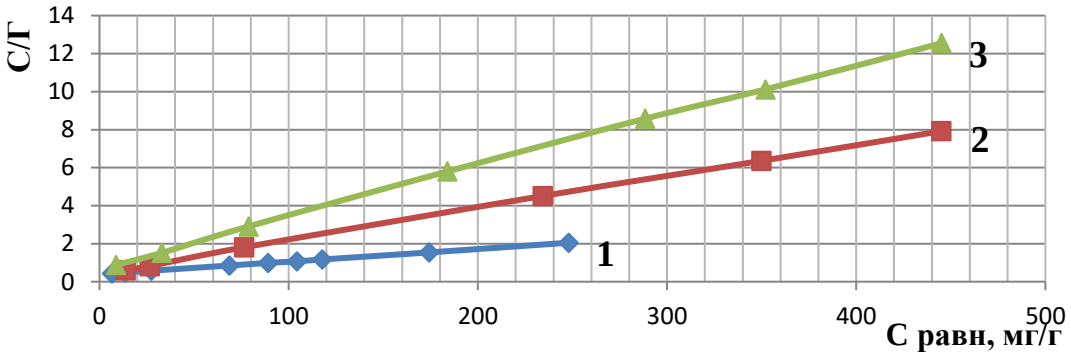


Рис. 7. Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов никеля (II) образцами фосфатов магния:
1 – криогранулированный, 2 – микроразмерный, 3 – наноразмерный.

Из таблицы 1 видно, что адсорбционный процесс хорошо описывается моделью Ленгмюра, т.к. величина R^2 для всех типов сорбентов близка к 1.

Таблица 1

Данные, полученные из изотерм Ленгмюра

Название сорбента на основе фосфата магния	Изотерма Ленгмюра			ΔG, кДж
	K	Γ_{max}	R^2	
Наноразмерный	0,017	120,00	0,9998	- 10,09
Микроразмерный	0,0399	58,89	0,9996	- 8,19
Криогранулированный	0,0366	37,33	0,9997	- 7,98

Для трех видов сорбентов рассчитано изменение величины стандартной энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G = - RTlnk$$

Энергия Гиббса для всех сорбентов величина отрицательная, поэтому сорбция ионов Ni^{2+} наноразмерным, микроразмерным и криогранулированным сорбентами является самопроизвольным процессом.

Дифрактограмма наноразмерного образца фосфата магния показывает, что аморфная структура после сорбции не сохраняется. Интерпретация дифрактограммы продукта взаимодействия криогранулированного фосфата магния с ионами никеля (II) вызвала затруднение.

Дифрактограммы микроразмерного образца фосфата магния до и после сорбции ионов никеля (II) практически идентичны.

Ионообменный механизм сорбции подтвержден данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры сорбентов после сорбции ионов никеля (II) отличаются от исходных ИК-спектров до сорбции наличием полос поглощения 862,22 $см^{-1}$ (наноразмерный), 864,15 $см^{-1}$ (микроразмерный), которые можно отнести к антисимметричным валентным колебаниям связи Ni=O. В криогранулированном сорбенте данная полоса отчетливо не проявляется [5].

Из полученных результатов следует, что сорбционная способность образцов фосфатов магния по отношению к ионам никеля (II) в изученных условиях выше у наноразмерного фосфата магния, который поглощает до 1032 мг/л (17,49 ммоль/л) Ni^{2+} из водных растворов. Микроразмерный фосфат магния поглощает до 555 мг/л (9,41ммоль/л) Ni^{2+}, криогранулированный – до 386 мг/л (6,54 ммоль/л) Ni^{2+}.

Частицы наноразмерного фосфата магния имеют меньший размер, чем микроразмерный и криогранулированный фосфаты магния, поэтому наноразмерный фосфат

магния имеет большую удельную поверхность и характеризуется высокой эффективностью сорбции и лучшей кинетикой по сравнению с микроразмерным и криогранулированным фосфатами магния. Существенную роль при изучении сорбционных процессов играет способ синтеза сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алосманов Р. М. Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом // Журн. сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 3. – С. 427–432.

2. Мальцева В. С., Сазонова А. В., Роик Б. О. Кинетика сорбции ионов меди (II) из водных растворов нетрадиционными материалами // Известия Юго-Западного гос. ун-та. Серия физика и химия. – 2012. – № 2. – С. 163–166.

3. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Супонина А. П., Крысенко Г. Ф., Якименко Л. В., Кайдалова Т. А. Сорбция ионов Cd^{2+} продуктом щелочной обработки отходов борного производства // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, Вып.1. – С. 81–86.

4. Кольцов Л. В. Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твердый адсорбент»: Метод. указ. к лаб. работе № 8. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 14 с.

5. Нецкина О. В. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т, 2015. – 17 с.

КУПРИЯШКИНА Л. И., ОСИПОВ А. К.,
САВИНОВА О. Н., СЕДОВА А. А., СЕЛЯЕВ В. П.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ ПРИРОДНОГО ДИАТОМИТА НА КАЧЕСТВО СИНТЕЗИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Аннотация. Изучено влияние температуры прокаливания диатомита на качество синтезированного аморфного микрокремнезема. Установлено, что синтез кремнезема из прокаленного диатомита, при температуре не выше 500 ºС в течение 2-х часов и менее, позволяет получить аморфный кремнезем высокой чистоты, содержащий 99,63–99,30 % SiO_2 и незначительные примеси оксидов железа, алюминия и др.

Ключевые слова: природный диатомит, температура прокаливания, синтезированный кремнезем, термостатирование, фильтрат, рентгенофлюоресцентный анализ.

KUPRIYASHKINA L. I., OSIPOV A. K.,
SAVINOVA O. N., SEDOVA A. A., SELYAEV V. P.

THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE OF NATURAL DIATOMITE ON QUALITY OF SYNTHESIZED SILICA

Abstract. The effect of the calcination temperature of diatomite on the quality of synthesized amorphous microsilica was studied. It was found that the synthesis of silica from calcined diatomite, at a temperature of no higher than 500 ºC for 2 hours or less, makes it possible to obtain amorphous silica of high purity, containing 99,63–99,30% SiO_2 and minor impurities of iron oxide, aluminum oxide, etc.

Keywords: natural diatomite, calcination temperature, synthesized silica, temperature control, filtrate, X-ray fluorescent analysis.

Аморфный кремнезем является одним их распространенных уникальных веществ в природе, применяемых в различных отраслях современной индустрии. Порошки аморфного кремнезема отличаются повышенной реакционной активностью. Материалы, полученные из них, имеют повышенные физико-механические, теплоизоляционные свойства, коррозионную стойкость, сорбционные свойства [1].

Существуют различные способы получения кремнезема. Классическими являются способы получения его из природных кремнийсодержащих пород – диатомита, трепела, нефелина – сплавлением с щелочными плавнями с последующим выделением кремниевой кислоты из плава действием минеральных кислот. Методы получения кремнезема без сплавления породы являются более экономичными и энергосберегающими [2; 3].

Природный диатомит рекомендуется предварительно прокаливать, т.к. он содержит большое количество органических веществ. При прокаливании диатомита, прежде всего, происходит удаление адсорбционной воды (100–300 ºС), затем происходит удаление паровой воды (300–400 ºС). Выгорание органических веществ происходит при температуре выше 400 ºС. При температуре выше 500 ºС возможен фазовый переход в диатомите β-кварца в α-кварц [4].

Нами было выбрано время прокаливания диатомита 2 часа и менее, т.к. продолжительность тепловой обработки диатомита более 2-х часов может привести к разложению структуры породы.

В работе проведена термообработка диатомита при 100, 200, 300, 400, 500, 600 ºС в муфельной печи в алундовых и корундовых тиглях. В процессе прокаливания наблюдали за изменением цвета породы от серой до красно-бурой.

Химический состав природного диатомита в зависимости от времени прокаливания представлен в таблице 1. Из таблицы видно, что химический состав диатомита при прокаливании при одной температуре (500 °С) не зависит от времени прокаливания. Содержание кремнезема составляет в среднем 88,00% независимо от продолжительности прокаливания (от 30 до 120 минут).

Химический состав природного диатомита в зависимости от температуры прокаливания представлен в таблице 2. Результаты анализа свидетельствуют о снижении содержания почти всех оксидов по мере увеличения температуры прокаливания, что, вероятно, связано с разложением органических веществ, а также солей слабых кислот и полным удалением воды.

Таблица 1

Элементный состав природного диатомита в зависимости от времени прокаливания по данным рентгенофлуоресцентного анализа (t = 500 °С)

№ п/п	t,мин	W,%							
		SiO_2,	Fe_2O_3,	Al_2O_3,	CaO,	TiO_2,	MgO,	P_2O_5	SO_3
1	30	88,51	3,45	4,17	1,25	0,387	0,358	0,159	0,0267
2	60	88,11	3,81	4,08	1,31	0,418	0,335	0,150	0,0513
3	90	89,18	2,93	4,13	0,913	0,426	0,380	0,196	0,0313
4	120	87,13	4,07	4,18	1,48	0,466	0,430	0,224	0,0540

Таблица 2

Элементный состав природного диатомита в зависимости от температуры прокаливания по данным рентгенофлуоресцентного анализа

№ п/п	T, °C	W,%						
		SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	P_2O_5
1	0	86,91	4,45	3,78	1,55	0,384	0,357	0,147
2	200	84,20	4,65	3,70	1,70	0,490	0,252	0,428
3	400	84,50	3,51	3,91	1,68	0,511	-	-
4	500	62,10	2,98	6,26	0,812	-	0,833	0,701
5	600	45,94	1,78	1,54	0,571	0,142	1,29	-

После термической обработки измельченный и прокаленный диатомит отвешивали на технических весах массой 25,00–50,00 г, помещали в коническую колбу ~ на 500–750 мл, добавляли 350 мл раствора NaOH различной концентрации (10%, 20%, 30%), накрывали часовым стеклом и выдерживали в термостате при температуре 90 °С в течение 2 часов, периодически перемешивая. Соотношение Ж:Т фаз составляло 6:1 – 14:1.

Для поддержания температуры в работе использовали криотермостат жидкостной ТЖ-ТС-01/16К-40. Он предназначен для термостатирования образцов, как в собственной ванне, так и во внешних системах с замкнутым или открытым контуром.

Соблюдение определенного температурного режима происходит за счет нагревания и охлаждения теплоносителя, в качестве которого в данном случае выступает дистиллированная вода. Она считается лучшим проводником, обладает минимальной вязкостью и ее часто можно менять. Работоспособность воды сохраняется при температуре до 95 °С.

По истечении времени горячий раствор фильтровали через неплотный фильтр. Из полученного фильтрата осаждали кремниевую кислоту концентрированной HCl или HNO_3. Кислоту добавляли медленно, при перемешивании до кислой реакции раствора (pH: 1–2). Раствор упаривали досуха в термостойком стакане на водяной или песчаной бане. Сухой остаток обрабатывали 2–3 раза небольшими порциями концентрированной HCl для обезвоживания гидратированного оксида кремния (IV). Затем добавляли 200–250 мл горячей дистиллированной воды и продолжали нагревать на водяной бане до полного растворения солей. Нерастворимым оставался только гидратированный оксид кремния (IV) в виде хлопьевидной массы. После выдерживания осадок отфильтровывали через неплотный беззольный фильтр и промывали на фильтре до отрицательной реакции на ион железа (III) с роданидом и хлорид-ионов с нитратом серебра.

Осадок подсушивали на фильтре, затем переносили в чашку Петри и сушили при 100–160 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Выход аморфного кремнезема в зависимости от концентрации щелочи и температуры прокаливания представлен в таблице 3.

Таблица 3

Выход аморфного кремнезема из прокаленного диатомита в зависимости от концентрации щелочи и температуры прокаливания (τ =2 ч, t термостатирования = 90 °С)

№ п/п	Т,°С	Конц. NaOH, %	Диатомит	$SiO_2 \cdot nH_2O$, г $\bar{x} = \frac{m_1 + m_2}{2}$	Выход, %	Соотношение Ж:Т
Осадитель конц. HCl						
1	100	20	47,0	20,1	42,8	7:1
2	200		43,1	18,5	42,9	8:1
3	300		38,9	19,1	49,1	9:1
4	400		39,7	21,5	54,2	9:1
5	500		30,1	19,7	64,5	12:1
6	600		28,0	21,7	77,5	12:1
7	500	10	25,0	11,05	44,2	14:1
8		20	25,0	14,31	57,2	14:1
9		30	25,0	21,30	85,2	14:1
Осадитель конц. HNO_3						
10	500	10	25,0	12,10	48,4	14:1
11		20	25,0	17,30	69,2	14:1
12		30	25,0	21,81	87,2	14:1

* Выделение кремниевой кислоты из раствора проводили конц. HCl или конц. HNO_3.

Как видно из таблицы 3, выход аморфного кремнезема зависит от температуры прокаливания, концентрации щелочи, соотношения Ж:Т и природы кислоты, которой проводилось осаждение. Наибольший выход кремнезема получен при использовании 30% NaOH, температура прокаливания – 500 °С, соотношение Ж:Т – 14:1, осадитель – конц. HCl. Выход составил 85,2% и 87,2% – осадитель HNO_3.

Результаты химического анализа порошков синтезированного кремнезема показали (см. табл. 4), что он состоит на 95,36 – 99,63% из оксида SiO_2. Основными примесями являются NaCl и Na_2O. Оксиды железа, алюминия, кальция, калия, титана содержатся в небольших количествах, поэтому их можно отнести к микрокомпонентам.

Небольшое количество оксида титана очень важно. TiO_2 – уникальное вещество, имеет развитую поверхность, пористую микроструктуру, значительно увеличивает каталитическое действие SiO_2. Согласно данным литературы, титан может заменить кремний на уровне микрообразования. Созданная из TiO_2 структура повторяет скелет водоросли диатомей.

Примесь хлорида натрия сорбируется на поверхности аморфного кремнезема в процессе синтеза его из раствора гидроксида натрия и выделения кремниевой кислоты хлористоводородной кислотой. NaCl можно удалить обильным промыванием водой.

Химический состав синтезированного кремнезема практически не зависит от температуры прокаливания, но зависит от концентрации щелочи. С увеличением концентрации щелочи уменьшается процентное содержание SiO_2 в связи с увеличением содержания оксида алюминия.

Таблица 4

Элементный состав порошка аморфного кремнезема, синтезированного из прокаленного диатомита (τ = 2 ч) в зависимости от концентрации NaOH и температуры прокаливания по данным рентгенофлуоресцентного анализа

№ п/п	T,°C	NaOH,	SiO_2	Na_2O	Cl^-,	P_2O_5,	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	TiO_2
		W,%								
Осадитель конц. HCl										
1	100	20	99,43	0,382	-	0,110	0,0088	-	0,0099	0,0029
2	200		99,63	0,191	-	0,0636	0,0213	-	0,0202	0,0062
3	300		99,52	0,258	-	0,116	0,0303	-	0,0080	0,0047
4	400		99,23	0,245	-	0,129	0,0757	0,157	0,0858	0,0088
5	500		99,47	0,286	-	0,111	0,0206	-	0,0266	0,0080
6	600		99,52	-	-	0,109	0,132	0,141	0,0313	0,0095
7	500	10	99,39	-	0,0936	0,169	0,0526	0,035	0,0106	0,0096
8		20	99,02	-	0,154	0,0996	0,0267	0,242	0,0110	0,0159
			99,30	-	0,0493	0,107	0,0260	0,148	0,0118	0,0172
9		30	98,28	-	0,0193	0,112	0,0519	0,834	0,0385	0,0340
			Осадитель конц. HNO_3							
10	500	10	99,13	0,48	-	0,134	0,0373	-	0,0113	0,0067
11		20	97,13	1,14	-	0,175	0,181	0,567	0,0244	0,0152
12		30	95,36	2,05	-	0,176	0,426	1,84	0,0251	0,0373

Фильтрат, полученный после отделения синтезированного кремнезема и промывания его горячей водой, анализировали на содержание кремния (IV), хлорид-ионов, ионов железа (III) и pH.

Цель анализа – определить pH и содержание кремния, оценить его остаточную концентрацию и потери от промывания осадка.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что после выделения кремниевой кислоты концентрированной HCl, в другом случае концентрированной HNO_3, pH фильтрата равен ~1. Это является важным условием получения тонкодисперсного кремнезема, так как фильтрат должен быть непременно кислым (pH 1–2). Однако при этом возможно повышение растворимости кремниевой кислоты. Свидетельством этого свойства

кремниевой кислоты являются завышенные результаты № 1 и 6 (см. табл. 5), где pH фильтрата ниже 1.

После осаждения кремниевой кислоты концентрированной HCl в фильтрате установлено высокое содержание хлорид-ионов. В этих условиях возможна сорбция хлорид-ионов кремниевой кислотой. Для удаления хлорид-ионов из осадка требуется длительное промывание его горячей водой, подкисленной HNO_3.

С целью экономии времени на промывание осадка водой для удаления хлорид-ионов удобнее в качестве осадителя кремниевой кислоты из щелочного раствора использовать конц. HNO_3.

Из таблицы 5 видно, что содержание хлорид-ионов в фильтрате в этом случае минимально.

Таблица 5

Результаты анализа фильтрата после отделения и промывания кремнезема в зависимости от температуры прокаливания диатомита и концентрации NaOH ($n = 3$; $t_{p,f} = 4,3$; $p = 0,95$; t термостатирования = 90 °C, τ = 2 часа)

№ п/п	T,°C	Конц. NaOH, %	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} * S}{\sqrt{n}}$, мг/л			pH
			Si(IV)	Cl^-	Fe^{3+}	
Осадитель конц.HCl						
1	100	20	50,91±0,99	1810,35±1,46	0,19±0,06	0,107±0,06
2	200		47,55±0,94	1437,18±1,34	0,20±0,07	0,372±0,05
3	300		37,54±0,73	2182,82±1,48	0,25±0,07	0,277±0,05
4	400		36,62±0,73	2520,02±1,49	0,41±0,27	0,980±0,26
5	500		38,27±0,75	2147,23±1,36	0,44±0,18	0,950±0,05
6	600		58,55±1,11	1792,20±1,31	0,57±0,17	0,037±0,03
7	500	10	44,28±0,62	2751,25±1,24	0,06±0,002	0,789±0,052
8		20	38,79±0,38	2893,25±1,51	0,01±0,001	0,978±0,039
9		30	32,66±0,38	3798,50±1,63	0,08±0,004	1,092±0,01
Осадитель конц. HNO_3						
10	500	10	48,28±0,52	13,75±0,05	0,09±0,007	0,574±0,032
11		20	38,29±0,44	15,24±0,06	0,05±0,002	0,475±0,015
12		30	35,26±0,34	16,10±0,08	0,06±0,005	0,532±0,019

* Выделение кремниевой кислоты из раствора проводили конц. HCl или конц. HNO_3.

Таким образом, в результате проделанной работы:

– определены оптимальные условия прокаливания природного диатомита;

– время прокаливания – 2 часа и менее (продолжительная тепловая обработка может привести к разложению структуры диатомита);

– химический состав прокаленного диатомита зависит от температуры прокаливания;

– повышение температуры приводит к снижению содержания почти всех оксидов, что, вероятно, связано с разложением органических веществ, а также солей слабых кислот, удалением воды;

– разработана методика синтеза аморфного кремнезема из прокаленного диатомита действием щелочи;

– установлено, что выход кремнезема из диатомита составил 42,80 – 87,20% в зависимости от условий синтеза.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа синтезированный кремнезем содержит ~ 99,63% оксида кремния SiO_2 и незначительные примеси Al_2O_3, Fe_2O_3 и др.

Разработанный способ получения кремнезема из Атемарского диатомита отличается простотой аппаратурного оформления, дешевизной исходных материалов, небольшими затратами электроэнергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. К. Химия кремнезема / пер. с англ. – Т. 1, 2 – М.: Мир, 1982. – 712 с.

2. Пат. 2625114 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом / В. П. Селяев, А. А. Седова, Л. И. Куприяшкина, А. К. Осипов, П. В. Селяев; заявитель и патентообладатель Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева. – № 2016115956; заявл. 22.04.2016; опубл. 11.07.2017. Бюл. № 20.

3. Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К. Изучение условий получения аморфного микрокремнезема из природного диатомита // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 4 (12). – С. 84–93.

4. Филиппович Е. Н., Хацринов А. И., Скворцов А. В., Сулейманова А. З. Выбор оптимальных условий термической обработки диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области для синтеза кристаллических силикатов натрия // Вестник технологического университета. – 2010. – № 5. –С. 83–86.

ДОЛГАНОВ А. В., МАТЮШКИНА Ю. И.,
САЖИНА О. П., ШАБАРИН А. А., ЮРОВА В. Ю.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНОМ МАГНЕТИТЕ

Аннотация. Предложена методика потенциометрического проточно-инжекционного определения общего железа в природном магнетите. В качестве потока использован раствор, содержащий избыток окислителя, соответствующий концу скачка на кривой потенциометрического титрования соли Мора дихроматом калия, и приготовленный в режиме on-line при помощи многоканального перистальтического насоса. Методика характеризуется высокой производительностью (до 60 проб/ч), минимальным набором и расходом реагентов (общий объем всех растворов не превышает 10,0 $см^3$ в пересчете на одно определение), простотой и дешевизной аппаратурного оформления. Относительное стандартное отклонение (S_r) при определении $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Fe^{2+} не превышает 0,04.

Ключевые слова: потенциометрия, проточно-инжекционный анализ, железо, магнетит.

DOLGANOV A. V., MATYUSHKINA YU. I.,
SAZHINA O. P., SHABARIN A. A, YUROVA V. YU.

POTENTIOMETRIC FLOW-INJECTION TESTING OF TOTAL IRON IN NATURAL MAGNETITE

Abstract. A technique for potentiometric flow-injection testing of total iron in natural magnetite is proposed. As a stream, a solution with an excess of oxidizer corresponding to the end of the jump on the curve of potentiometric titration of Mohr's salt with potassium dichromate was used and prepared on-line using a multichannel peristaltic pump. The technique is characterized by high productivity (up to 60 samples / h), minimal set and consumption of reagents (total volume of all solutions does not exceed 10,0 cm^3 for one test), simplicity and cheapness of instrumentation. The relative standard deviation (Sr) for testing $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ mol / l Fe^{2+} does not exceed 0,04.

Keywords: potentiometry, flow-injection analysis, iron, magnetite.

В настоящее время для определения общего железа в природном магнетите используется ГОСТ 32517.1-2013 [1]. Он распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши, содержащие от 10% до 75% основного компонента. Метод основан на восстановлении железа (III) хлоридом олова (II) до двухвалентного и его визуальном титровании раствором дихромата калия в присутствии индикатора –

дифениламиносульфоната натрия. Часто для определения различных форм железа в магнетите применяют рентгенофлуоресцентный анализ [2–4]. Данный метод требует использования дорогостоящего оборудования, которое необходимо калибровать под решение каждой конкретной задачи.

Указанный выше стандарт введен взамен ГОСТ 23581.18-81, в котором наряду с визуальным титрованием допускалось потенциометрическое [5]. Поскольку потенциометрия является инструментальным методом, то ее сочетание с проточно-инжекционным анализом дает возможность полной автоматизации аналитической стадии процесса определения железа.

Использование проточно-инжекционного анализа характеризуется большой гибкостью в создании новых схем автоматического анализа. Перспективным является применение электрохимического детектирования, преимущества которого объясняются как общей спецификой электрохимических измерений в гидродинамических условиях, так и особенностями методологии проточно-инжекционного анализа [6].

Экспериментальная часть. Для проточно-инжекционного анализа использовали установку (см. рис. 1), состоящую из многоканального перистальтического насоса BT 100-11 (LongerPump, Китай), инжектора, фторопластовых трубок диаметром 1 мм, проточной потенциометрической ячейки, индикаторного (платинового) и вспомогательного (хлоридсеребряного) электродов, микропроцессорного лабораторного потенциометра HI 2211 (HANNA, Германия). Длина реакционной спирали составляла 120 мм. Оптимальные значения скорости потока и объема вводимой пробы, определенные методом двухфакторного математического планирования эксперимента, составили 6,6 мл/мин и 150 мкл соответственно.

Поскольку природные объекты имеют сложный и непостоянный качественный и количественный состав, необходимым является установление содержания различных компонентов в образце. Исследование элементного состава проводили с использованием волнового последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform’X 4200 (Швейцария). В рамках программы UniQuant результаты рассчитывали без учета кислорода.

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что массовая доля железа в данном природном магнетите составляет 69%. Исследуемый магнетит не содержит примесей меди, мышьяка, а массовая доля ванадия не превышает 0,2%. Полученные данные позволяют проводить пробоподготовку в соответствии с п. 8.2 ГОСТ 32517.1-2013. Важным является отсутствие примесей, обладающих ярко выраженными восстановительными свойствами.

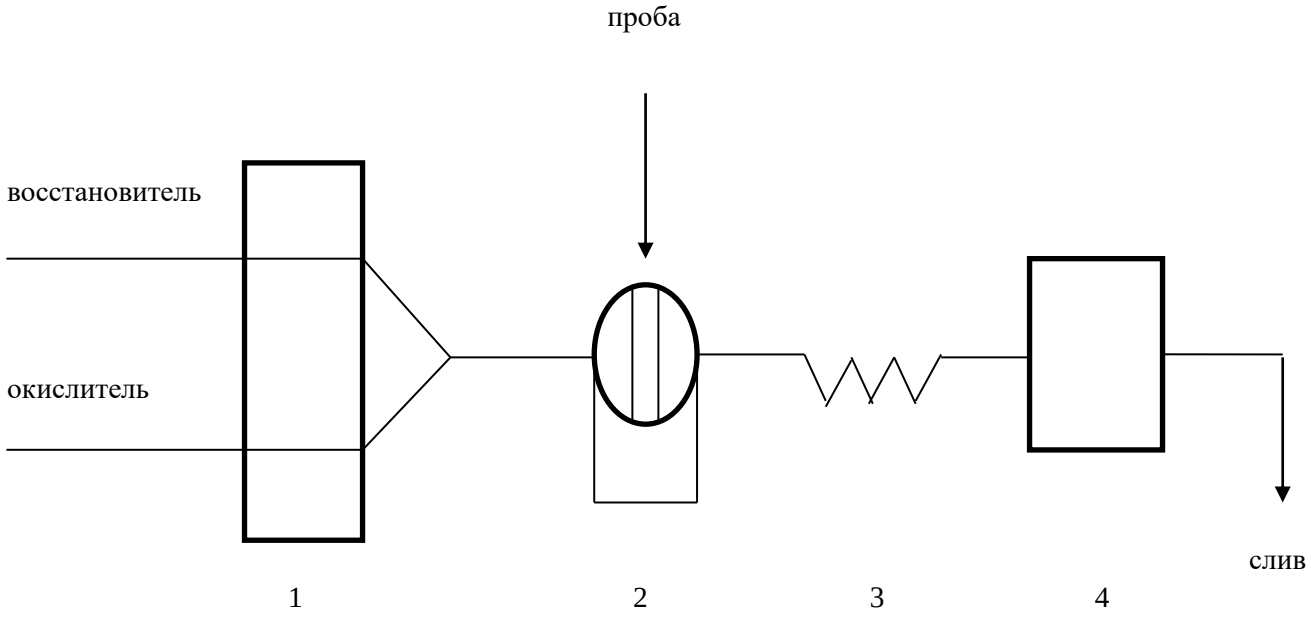


Рис. 1. Схема проточно-инжекционной установки: 1– перистальтический насос, 2 – инжектор, 3 – смесительная спираль, 4 – детектор.

Результаты и их обсуждение. В проточно-инжекционных системах с редокс-электродами в качестве потока целесообразно использовать растворы, приготовленные сливанием растворов окислителя и восстановителя в режиме потенциометрического титрования в соотношениях близких к эквивалентным [7].

При разработке проточно-инжекционной системы для определения железа (II) использована кривая потенциометрического титрования соли Мора ($C(FeSO_4)$=0,1 моль/дм^3) дихроматом калия ($C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$=0,1 моль/дм^3) (см. рис. 2). Установлено, что величина скачка потенциала составляет 220±7 мВ. Значения редокс-потенциала начала и конца скачка соответственно равны 480±10 мВ и 700±15 мВ. Таким образом, значение редокс-потенциала в потоке в случае определения железа (II) должно составлять не менее 700 мВ. Это достигается путем смешивания растворов окислителя и восстановителя в режиме on-line при помощи многоканального перистальтического насоса. Поскольку скорость движения жидкости по всем каналам одинакова, необходимый состав потока создается путем изменения концентраций исходных растворов.

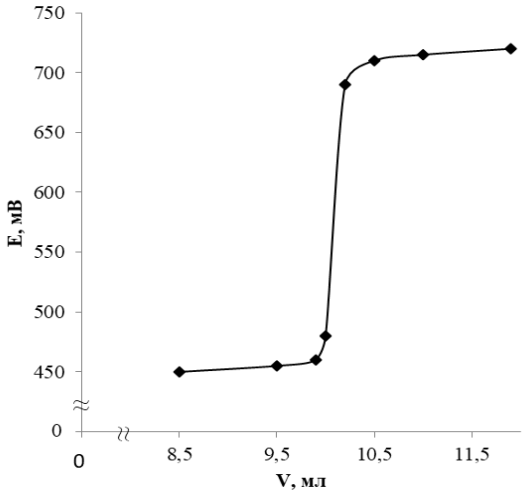


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования раствора соли Мора ($C(FeSO_4)$=0,1 моль/дм^3) раствором дихромата калия ($C(⅙K_2Cr_2O_7)$=0,1 моль/дм^3).

В случае соотношения концентраций исходных растворов $C(FeSO_4)$:$C(⅙K_2Cr_2O_7)$ от 0,103:0,10 до 0,072:0,10 значение потенциала выше 700 мВ не достигается, что обусловлено неравновесностью условий проведения анализа (см. табл. 1).

Таблица 1

Соотношение концентраций исходных растворов восстановителя и окислителя и значение потенциала в потоке для определения Fe (II) (n=5, P=0,95)

$C(FeSO_4)$:$C(1/6K_2Cr_2O_7)$	**E±α, мВ**	**S_r**
0,103:0,10	460±7	0,02
0,093:0,10	470±10	0,02
0,088:0,10	490±7	0,01
0,083:0,10	510±10	0,02
0,076:0,10	530±11	0,02
0,072:0,10	550±7	0,01
0,067:0,10	740±12	0,02
0,061:0,10	755±10	0,01
0,057:0,10	765±10	0,01
0,052:0,10	770±7	0,01

При заданных параметрах проточно-инжекционной системы, переход к необходимому значению редокс-потенциала осуществляется, начиная с соотношения 0,067:0,10. Дополнительные исследования показали, что концентрация сульфата железа (II)

может быть уменьшена до $5{,}7\cdot10^{-2}$ моль/дм^3. При этом диапазон определяемых концентраций практически не изменяется и составляет $1{,}0\cdot10^{-5}\div1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3 $FeSO_4$ (см. рис. 3).

Проточно-инжекционная система применена для автоматизации методики потенциометрического определения общего железа в природном магнетите.

Методика потенциометрического определения. Для проведения анализа использовали концентрированные растворы соляной (по ГОСТ 3118) и серной (по ГОСТ 4204) кислот и разбавленные 1:1, хлорида олова (II) с концентрацией (100 г/дм^3), дихромата калия $C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$=0,10 моль/дм^3.

Навеску магнетита массой 0,40 г помещали в стакан вместимостью 300 см^3, смачивали водой, приливали 30,0 см^3 концентрированной соляной кислоты, 5,00 см^3 солянокислого раствора хлорида олова (II), накрывали часовым стеклом и нагревали до полного растворения. При нагревании не допускается кипение, которое может привести к потерям в результате испарения хлорида железа (III).

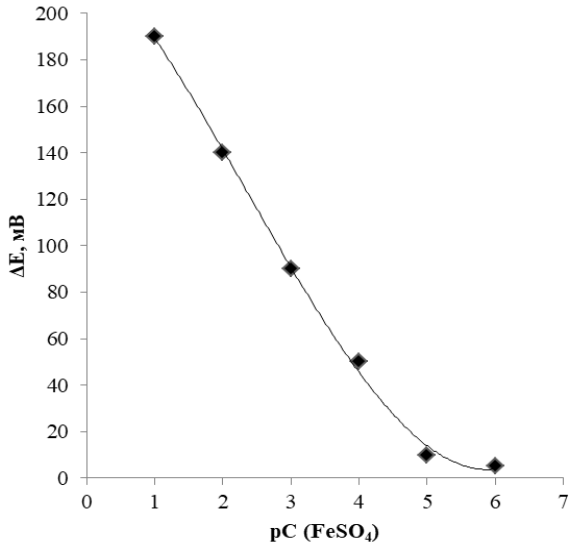


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала электрода от pC (Fe(II))
при оптимальных условиях работы проточно-инжекционной системы.

Часовое стекло и стенки стакана омывали разбавленной 1:1 соляной кислотой. При интенсивном перемешивании к горячему раствору осторожно добавляли хлорид олова (II) до появления соломенно-желтой окраски и 1–2 капли до его полного обесцвечивания и охлаждали. Прибавляли 30,0 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, помещали в мерную колбу вместимостью 250,0 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой.

Для анализа отбирали раствор объемом 20,0 см^3 и потенциометрически титровали дихроматом калия. Массовую долю железа (общего) в процентах вычисляли по формуле

$$w(\text{Fe}) = \frac{C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot V(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)\cdot K\cdot 56\cdot V_{общ}}{V_{пробы}\cdot m}\cdot 100\%,$$

$C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$ – молярная концентрация эквивалента раствора дихромата калия, моль/дм^3;

$V(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)$ – объем раствора дихромата калия, израсходованный на титрование, см^3;

К – коэффициент пересчета массовой доли железа (общего) на массовую долю его в сухом материале;

56 – молярная масса эквивалента железа, г/моль;

$V_{общ}$ – общий объем раствора после смешивания всех компонентов, см^3;

$V_{пробы}$ –объем пробы, см^3;

m – масса навески, г.

Коэффициент пересчета массовой доли железа (общего) на массовую долю его в сухом материале равен 1,0. Его вычисляли по формуле

$$K=100:(100-w_г),$$

где $w_г$ – массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 32279-2013 [8], и составившая 0,10%.

Методика проточно-инжекционного определения. Исследуемый раствор вводили в проточно-инжекционную систему и определяли концентрацию железа (II) методом ограничивающих растворов. Вычисления проводили по формуле

$$\lg C = [\ (\Delta E - \Delta E_в) / (\Delta E_н - \Delta E_в)\ ] \cdot (pC_в - pC_н) - pC_в\ ,$$

где С – концентрация компонента в исследуемом растворе, моль/дм^3; ΔE, $\Delta E_в$, $\Delta E_н$ – изменение потенциала электрода, соответственно, при инжектировании исследуемого раствора, растворов с большей ($1{,}0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3) и меньшей ($1{,}0\cdot10^{-2}$ моль/дм^3) концентрациями.

Содержание общего железа в магнетите рассчитывали по формуле

$$w(\text{Fe}) = \frac{C\cdot 56\cdot V_{общ}}{m}\cdot 100\%.$$

Среднее значение массовой доли в случае потенциометрического титрования (P=0,95; n=3) составляет 68±5% (S_r=0,03). При проточно-инжекционном определении – 68±6% (S_r=0,04). Данные согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

Потенциометрическое проточно-инжекционное определение характеризуется высокой производительностью (до 60 проб/ч), экспрессностью, минимальным набором и расходом реагентов (общий объем всех растворов не превышает 10 см^3 в пересчете на одно

определение). Предлагаемый способ выгодно отличается от рентгенофлуоресцентного метода простой, доступностью, сравнительной дешевизной аппаратурного оформления, что является важным в контексте повышения экономической эффективности. Применение проточно-инжекционной системы рекомендуется для проведения ежедневных или массовых анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 32517.1-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего). – М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.

2. Козлов А. С., Чижов П. С., Филичкина В. А. Комбинированные рентгеноспектральные и рентгенодифракционные методы определения железа (II) в пересчете на оксид и железа магнетита в железорудном сырье // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. № 3. – С. 19–27.

3. Чубаров В. М. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65. № 6. – С. 634–641.

4. Симаков В. А., Исаев В. Е. Рентгенофлуоресцентное определение железа магнетита в железных рудах после предварительной магнитной сепарации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. № 12. – С. 16–19.

5. ГОСТ 23581.18-81. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения железа (общего). – М.: Издательство стандартов, 1981. – 10 с.

6. Проточный химический анализ. Сер. Проблемы аналитической химии / отв. ред. Ю. А. Золотов – М.: Наука, 2014. – Т. 17. – 430 с.

7. Гурьев И. А. Зюзина Л. Ф., Лазарева О. П. Использование редокс-электродов в проточно-инжекционном анализе // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50. № 8. – С. 834–838.

8. ГОСТ 32279-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения гигроскопической влаги. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.

МИШКИН В. П., СОЛОВЬЕВА Е. О., ТАРАСОВА О. В., ЧЕРНЯЕВА О. Ю.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ALD ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ AL_2O_3 НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Аннотация. Разработаны методики направленного синтеза и подобраны оптимальные условия формирования структур, состоящих из алюминия с заданной морфологией и толщиной. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), на поверхности Al в зависимости от условий получения формируется упорядоченная структура цилиндрических каналов, расположенных под углом 45° к подложке, а также пористые наноструктурированные слои с гексагональным расположением пор.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия, электронная микроскопия, технология ALD, модифицирование поверхности.

MISHKIN V. P., SOLOVYEVA E. O., TARASOVA O. V., CHERNYAEVA O. YU.

THE USE OF ALD METHOD FOR DEPOSITION OF Al_2O_3 ON THE SURFACE OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVATED ALUMINIUM

Abstract. The methods of directed synthesis have been developed and the optimal conditions for the formation of structures consisting of aluminum with a given morphology and thickness have been selected. According to the data of scanning electron microscopy (SEM) and scanning probe microscopy (SPM), an ordered structure of cylindrical channels located at an angle of 45° to the substrate, as well as porous nanostructured layers with a hexagonal arrangement of pores, is formed on the Al surface, depending on the production conditions.

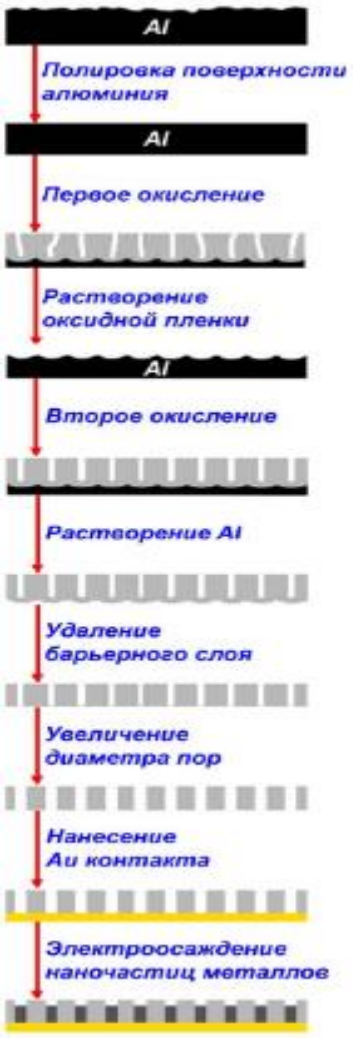
Keywords: porous anodic aluminum oxide, electron microscopy, ALD technology, surface modification.

В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании процессов формирования и самоформирования. Одним из материалов, вызывающих практический интерес, является пористый анодный оксид алюминия (ПАОА). Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия востребованы в нанотехнологии, микробиологии и ядерной физике, поскольку они обладают рядом уникальных свойств, а также механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью [1].

Идеальную структуру пористых пленок анодного оксида алюминия можно представить как систему упорядоченных каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерную гексагональную сетку. Широкое

применение пленки пористого оксида алюминия нашли в качестве матриц для синтеза упорядоченных массивов наноструктур различного состава. Интерес к таким структурам связан с изучением на их примере как фундаментальных задач (процессы самоорганизации и магнетизм в пространственно-упорядоченных наносистемах), так и решения широкого круга прикладных вопросов, касающихся создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов, а также получения магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.

На рисунке 1 приведена общая схема получения пористых пленок из Al_2O_3 и Al.



Синтез пленок из оксида алюминия и алюминия с высокоупорядоченной структурой пор проводится по методике двухстадийного анодного окисления. Полученные пленки используются в качестве матрицы для синтеза нитевидных наночастиц [2].

В качестве исходного материала используют алюминиевую фольгу толщиной 0,5 мм. Для осуществления электрохимического полирования фольгу, которая является анодом (т.е. электродом, соединенным с положительным полюсом источника тока), помещали в ванну с электролитом. Вторым электродом служила графитовая пластинка.

Анодное окисление алюминия проводили с использованием источника постоянного тока в двухэлектродной электрохимической ячейке. Вспомогательным электродом служила графитовая пластина. Раствор электролита в процессе анодирования тщательно перемешивали, а его температуру поддерживали в интервале от 0 до 7 °С.

Рис. 1. Общая схема синтеза пористых пленок Al_2O_3.

Образовавшуюся на поверхности алюминия оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при 80 °С. В результате чего получались алюминиевые подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергались повторному анодированию в тех же условиях. При этом длительность второго цикла окисления определяла толщину оксидной пленки.

Удаление барьерного слоя производили с помощью травления пленки в 5% (по объему) растворе H_3PO_4 в течение 5 минут при 60 °С. После этого пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Отметим, что наряду с растворением барьерного слоя в кислоте происходило небольшое увеличение диаметра пор по всей их глубине.

Процесс нанесения Al_2O_3 в установке атомно-слоевого осаждения TFS200, происходил при следующих постоянных параметрах: температура процесса 195 – 205 ºС, рабочее давление процесса >10 мбар;

В качестве начальных образцов для нанесения тонкой пленки оксида алюминия ALD-методом была выбрана исходная гладкая фольга для изготовления высоковольтных анодов SG-S/0,116. Каждый цикл осаждения включал в себя следующие этапы и соответствующее время:

1. Напуск первого прекурсора (триметилалюминий) – 200 мсек;
2. Продувка азотом – 1 сек;
3. Напуск второго прекурсора (вода) – 200 мсек;
4. Продувка азотом – 1 сек.

В данном режиме были нанесены четыре образца исходной гладкой фольги с теоретическими толщинами 36, 50, 100 и 150 нм. Следующими образцами для нанесения Al_2O_3 были подложки из травленой низковольтной фольги. При использовании тех же времен напуска и продувки, что и для исходной гладкой фольги, образующиеся слои из Al_2O_3 росли неравномерно. Был опробован режим нанесения с увеличенным временем напуска реагентов – 300 мсек. При данном времени нанесения дефекты по-прежнему наблюдались, но неравномерность нанесения слоя существенно сглаживалась. Столь нетривиальное распределение Al_2O_3 по поверхности пластины, возможно, связано со сложной невоспроизводимой морфологией поверхности образцов, что приводит к кинетическим затруднениям при диффузии прекурсоров вглубь пор образца и обратную диффузию продуктов реакции.

Анодирование алюминия в «мягких» условиях проводили при постоянном напряжении по методике двухстадийного окисления с целью получения пористых структур с максимальной степенью порядка. Типичные зависимости плотности тока (j) от времени (t), регистрируемые на начальной стадии процесса синтеза анодного оксида алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 30 В, представлены на рисунке 2а.

На приведенных графиках отчетливо видны четыре характерных участка, соответствующие различным стадиям зарождения и роста пористой структуры: резкое

падение j(t) в первый момент времени, последующее увеличение с прохождением через максимум и выходом на постоянное значение.

Необходимо отметить существенные различия на начальном участке представленных кривых j(t) для первой и второй стадии синтеза. В случае анодирования гладкой поверхности алюминия после электрохимической полировки (первая стадия) можно наблюдать широкий минимум, соответствующий зарождению каналов и их первоначальному росту. Напротив, в случае анодного окисления текстурированной алюминиевой подложки (вторая стадия) данный минимум оказывается значительно уже и смещается в сторону меньшего времени анодирования. Это связано с концентрацией линий напряженности электрического поля в центре полусферических углублений на поверхности металла, что облегчает зарождение каналов анодного оксида алюминия в данных точках. Преимущественное формирование каналов по гексагональной сетке углублений на поверхности предокисленного алюминия также подтверждается уменьшением интенсивности (см. рис. 2б) или полным отсутствием (см. рис. 2а) максимума перед выходом графика j(t) на плато. Это связано с тем, что количество зародившихся на второй стадии каналов и их диаметр не изменяются в процессе анодного окисления.

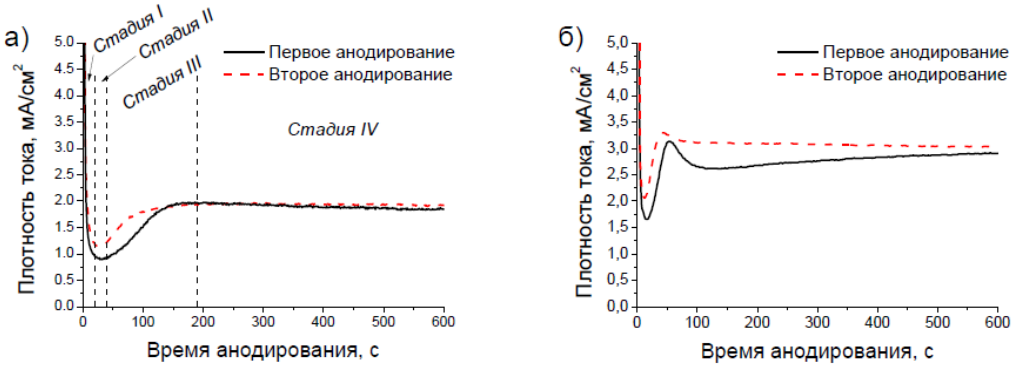


Рис. 2. Типичные зависимости плотности тока от времени, регистрируемые в ходе двухстадийного анодирования алюминия в «мягких» условиях с использованием в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты при U = 30 В (а) и 0,3 М серной кислоты при U = 20 В (б).

При использовании в качестве электролита водного раствора более сильной серной кислоты аналогичной концентрации общий ход зависимостей j(t) не претерпевает существенных изменений (см. рис. 2б). Однако, наблюдается некоторое смещение характерных минимумов и максимумов в сторону меньших времен анодирования (см. табл. 1). Это обусловлено меньшим значением pH водного раствора H_2SO_4 (0,9 против 1,1 для 0,3 М щавелевой кислоты) и, как следствие, большей растворяющей способности H_2SO_4 по отношению к анодному оксиду алюминия. Отчетливо выраженный максимум в районе 50–100 секунд перед выходом на плато в случае первой стадии, связан с большим количеством тупиковых пор в верхнем слое оксидной пленки по сравнению с анодированием

в 0,3 М щавелевой кислоте при 30 В. Наличие же данного максимума на зависимости j(t) для второй стадии свидетельствует о том, что не все каналы начинают свой рост в углублениях текстурированной поверхности алюминия.

Таблица 1

Характерные особенности анодного окисления алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при 30 В и в 0,3 М серной кислоте при 20 В с использованием двухстадийной методики

Условия анодирования		**j на плато, мА/см^2**	**Скорость роста, мкм/час**
0,3М $H_2C_2O_4$ (pH 1,1 U = 30В)	1-я стадия	33	~0,0175
	2-я стадия	50	
0,3М H_2SO_4 (pH 0,9 U = 20 В)	1-я стадия	58	~0,0287
	2-я стадия	66	

Следует отметить также большие значения плотностей тока в случае анодного окисления алюминия в 0,3 М серной кислоте по сравнению со щавелевой кислотой (см. табл. 1). Данная закономерность наблюдается несмотря на большее напряжение анодирования в щавелевой кислоте (30 В против 20 В в серной кислоте). Это является следствием более высокой активности H_2SO_4 в водном растворе.

Морфология нижней поверхности пористых пленок после удаления барьерного слоя представлена на рисунке 3, где отчетливо видна доменная структура образцов со средним размером упорядоченных областей порядка нескольких микрон. Внутри доменов поры образуют малодефектную гексагональную упаковку, соседние домены разориентированы друг относительно друга и разделены границами. Поры, находящиеся на границе между упорядоченными областями, характеризуются не симметричным окружением, число ближайших соседей для них часто отлично от шести. Следует отметить, что и внутри доменов пористая структура не идеальна и может содержать вакансии и дислокации.

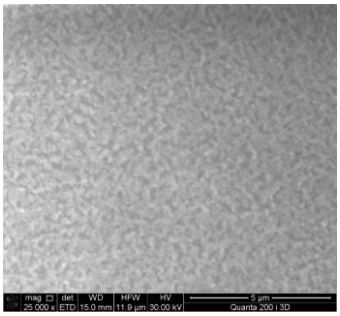


Рис. 3. Изображения растровой электронной микроскопии, полученные с нижней поверхности пористых пленок анодного оксида алюминия после удаления барьерного слоя. Образцы синтезированы по методике двухстадийного анодного окисления в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 30 В (а) и в 0,3 М серной кислоте при напряжении 20 В (б).

Для анализа распределения пор по размерам были использованы методы растровой электронной микроскопии и капиллярной конденсации азота при 77 К. Отметим, что исходя из данных микроскопии диаметр пор можно оценить только с верхней стороны мембраны: с нижней стороны поры заканчиваются сплошным барьерным слоем, а после его удаления диаметр каналов определяется продолжительностью химического травления. На рисунке 4 представлены результаты статистической обработки микрофотографий и распределение, рассчитанное исходя из кривых адсорбции/десорбции по методу BJH [3]. Согласно данным РЭМ (см. рис. 4) диаметр пор на верхней стороне оксидной пленки, полученной анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0–4 °С и напряжении 30 В, оказывается равен 32,7 ± 2,9 нм, что больше среднего диаметра пор, найденного по методу BJH – 30,8 ± 7,8 нм. Наблюдаемое различие подтверждает небольшое отклонение формы пор от цилиндрической. Поскольку дифракционные картины были получены в геометрии на пропускание, для вычисления величины $F(q)$ использовали результаты адсорбционных измерений, представляющих данные, усредненные по всей толщине оксидной пленки.

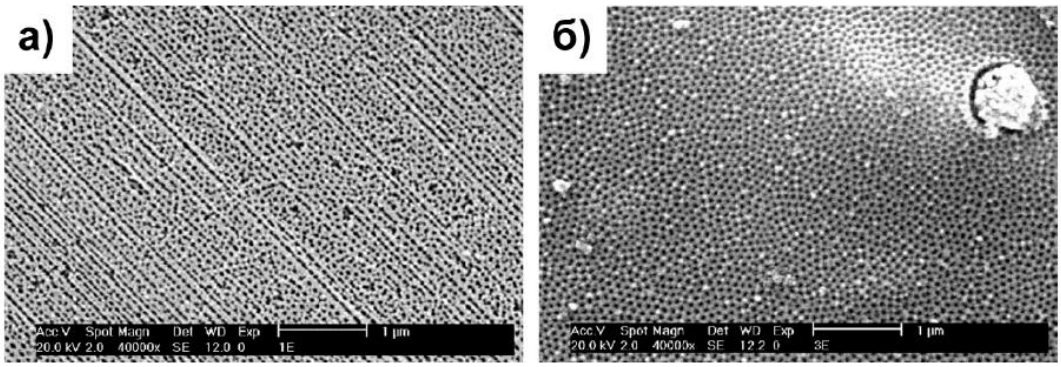


Рис. 4. Изображение растровой электронной микроскопии верхней стороны пористой пленки, полученной в 0,3 М щавелевой кислоте при температуре 0–4 °С и напряжении 30 В.

Важную роль в технологии формирования ПАОА является возможность управления его геометрическими параметрами, в частности диаметром пор. Одним из способов управления является состав электролита [4]. С целью детального изучения влияния данного параметра были проведены серии экспериментов с использованием электролитов на основе щавелевой и серной кислот различных концентраций. Для травления в щавелевой кислоте использовалось напряжение анодирования U = 30 В, концентрация электролита менялась в диапазоне от 0,1 до 0,6 моль/л. Для травления в серной кислоте напряжение анодирования было равным 20 В, а концентрация соответствовала 0,3 моль/л.

Увеличение толщины пористого слоя и уменьшение диаметра пор происходит за счет увеличения концентрации кислоты в электролите. Это связано с разными значениями pH электролитов, а, следовательно, и с их активностью [5]. Чем выше кислотность (концентрация) электролита, тем меньше его pH. Потому как $pH_{H2C204} > pH_{H2SO4}$, то диаметр

пор, полученных в электролите на основе щавелевой кислоты больше, чем диаметр пор, полученных в электролите на основе серной кислоты, а толщина пористого слоя будет меньше, для образцов, полученных на основе щавелевой кислоты. Для оценки влияния концентрации и состава электролита на процесс порообразования были построены экспериментальные зависимости тока от времени (см. рис. 5 и 6). Площади анодирования для всех образцов были одинаковые.

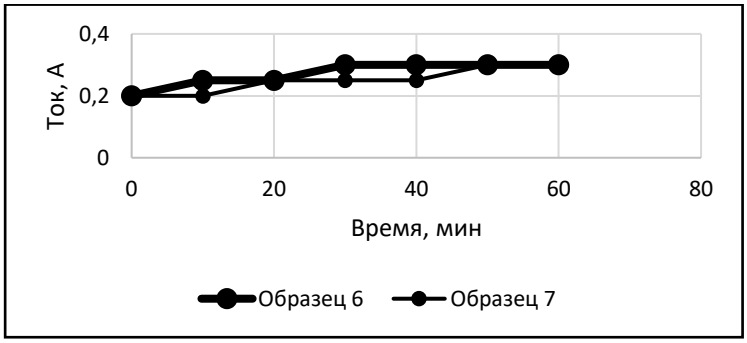


Рис. 5. График зависимости концентрации электролита на основе щавелевой кислоты.

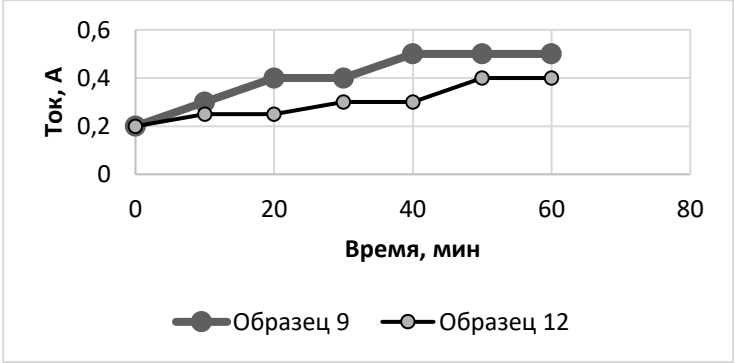


Рис. 6. График зависимости концентрации электролита на основе серной кислоты.

Из рисунков 5 и 6 видно, что ток, при котором идет процесс порообразования растет при повышении концентрации электролита, а кроме того его величина для электролита на основе серной кислоты больше, чем для электролита на основе щавелевой кислоты. Это связано с различной проводимостью и pH кислот. У серной кислоты проводимость выше, чем у щавелевой, следовательно, способность встраиваться в оксид у анионов серной кислоты выше, поэтому для осуществления процесса порообразования требуется меньшее напряжение анодирования (для H_2SO_4 U ≈ 20 В, а для $H_2C_2O_4$ U ≈ 30 В), что и объясняет соответствующие значения диаметров пор. Кроме того, управление активностью электролита может осуществляться за счет введения в него загустителей. Кислотная составляющая обеспечивает необходимую электропроводность раствора и выбирается в соответствии с условиями анодирования, а введение в электролит таких загустителей, как глицерин или этиленгликоль, выступающих в качестве вещества-донора, обеспечивает диффузию атомов в

образец, что приводит к доминации кинетического фактора во время процесса анодирования. В результате формируются более упорядоченные структуры с большим диаметром пор [6].

На основании всех полученных результатов было установлено, что основным технологическим параметром, определяющим размер нанопороксида алюминия, является состав электролита. Причем для формирования пор с минимальным диаметром пор предпочтителен электролит с более высокой кислотностью, в частности, на основе щавелевой кислоты.

По проделанной работе можно сформулировать следующие выводы.

1. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), на поверхности алюминия формируется упорядоченная структура цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно подложке и образующих гексагональную сетку.

2. Выявлены корреляции между условиями электрохимического окисления алюминия и размерами доменов, долей пор в гексагональном окружении и параметрами локального порядка.

3. Разработана методика синтеза и подобраны оптимальные условия формирования пористых наноструктур на поверхности алюминия с максимальной степенью упорядоченности.

4. Показано, что методом ALD на данной структуре могут быть получены наноструктурированные слои оксида алюминия заданной толщины и морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петухов Д. И. Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2013. – 176 с.

2. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 152 с.

3. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H. Study of pore size distribution by capillary absorbtion method // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – pp. 373–380.

4. Beck G., Funk S. Correlation between optical appearance and orientation of aluminium // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206. – № 8-9. – pp. 2371–2379.

5. Brace A.W., Sheasby P. G. Technology of anodizing aluminum. – Gloucestershire: Technicopy, 1968. – 334 p.

6. Chen W., Wu J.-S., Xia X.-H. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size // ACS Nano. – 2008. – Vol. 2. – № 5. – pp. 959–965.

ИВАНЦОВА П. М., ПОРТНОВА Е. А., ТЮРИН В. Ю.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕДИ

Аннотация. В работе представлен большой объем данных по влиянию O- и N-содержащих добавок на процесс химического никелирования меди. Установлено, что в присутствии N-содержащих добавок скорость процесса химического никелирования меди существенно возрастает. В присутствии O-содержащих добавок процесс химического никелирования не протекает. Основным критерием протекания эффективного процесса никелирования является возможность ионов никеля образовывать катионные комплексы, обладающие низкими значениями потенциалов восстановления.

Ключевые слова: химическое никелирование, органические добавки, нейтральные и катионные комплексы.

IVANTSOVA P. M., PORTNOVA E. A., TYURIN V. YU.

THE EFFECT OF ORGANIC LIGANDS ON CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL NICKEL PLATING OF COPPER

Abstract. The paper presents a large amount of data on the effect of O- and N-containing additives on chemical nickel plating of copper. It has been established that N-containing additives essentially increase the speed of chemical nickel plating of copper. In the presence of O-containing additives the process of chemical nickel plating does not proceed. The main criterion for the effective nickel plating is the possibility of nickel ions to form cationic complexes with low reduction potentials.

Keywords: chemical nickel plating, organic additives, neutral and cationic complexes.

Никелевые покрытия широко востребованы в различных отраслях промышленности благодаря наличию высокой коррозионной и износостойкости, твердости [1]. Их можно получать как электрохимическим способом, так и химическим. В основе последнего лежит реакция окисления гипофосфита натрия, в результате которой на каталитически активной поверхности восстанавливаются компоненты и выделяется водород. В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию механизмов электро- и химического осаждения никеля. Несмотря на это, единых представлений о процессах, происходящих на поверхности никелевых покрытий, до сих пор не сложились. Поэтому управление такой системой с целью получения покрытий заданного состава представляет сложную задачу, неразрешимую без знания механизмов реакций.

Целесообразным представляется подход, основанный на изучении механизма индивидуальных реакций осаждения никеля, восстановления гипофосфит-иона и выделения водорода, и в дальнейшем обобщение полученных данных. Также в процесс никелирования меди вводятся органические добавки (стабилизаторы). Однако они могут влиять на процессы, протекающие на никелевой поверхности и изменять механизм реакций, происходящих в ходе электро- и химического никелирования.

Подготовка поверхности состоит из нескольких этапов: механическая обработка, обезжиривание, травление.

Буферные растворы для химического осаждения никеля гипофосфитом натрия готовили согласно справочнику по аналитической химии [2].

Анализ литературных данных показывает, что подбор оптимальных условий для получения качественного покрытия из никеля представляет трудоемкую задачу, поскольку необходимо варьировать минимум четырьмя параметрами: концентрацией хлорида никеля, концентрацией гипофосфита натрия, температурой и pH раствора. Для получения качественного покрытия необходимо соблюсти тонкий баланс между этими параметрами. Однако для каждой из изученных систем данное соотношение различно, поскольку отсутствует общий механизм протекающего процесса. В этой связи подбор оптимальных условий приходится выполнять путем перебора изменения этих параметров [3].

Первоначально была исследована зависимость массы осажденного никеля от концентрации $NiCl_2$. Концентрация хлорида никеля варьировались в пределах 30–60 г/л. Данные о влиянии концентрации хлорида никеля на массу Ni представлены на рисунке 1.

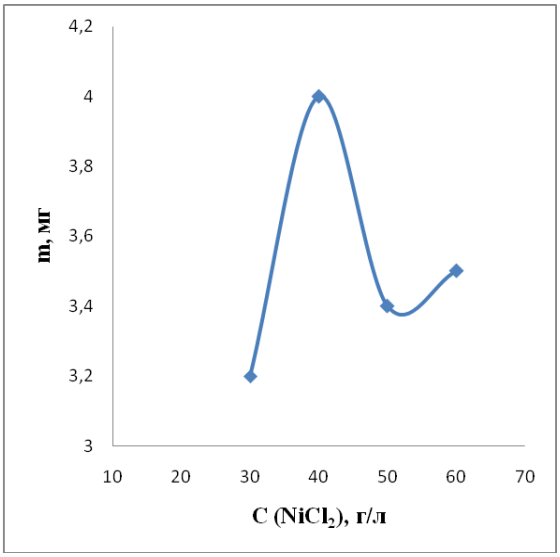


Рис. 1. Влияние концентрации $NiCl_2$ на массу осаждения никеля.

Из рисунка 1 видно, что оптимальная концентрация хлорида никеля составляет 40 г/л и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к незначительному уменьшению

массы прироста никеля. На наш взгляд, это связанно с блокированием поверхности медной пластины анионами Cl^-, что приводит к уменьшению скорости осаждения за счет образования структуры, изображенной на схеме 1.

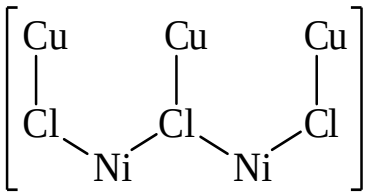


Схема 1.

Вторым важным параметром является концентрация $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$. Химическое никелирование проводили с различными концентрациями, которые варьировались в пределах 5–20 г/л. Данные о влиянии концентрации гипофосфита натрия на массу покрытия представлены на рисунке 2.

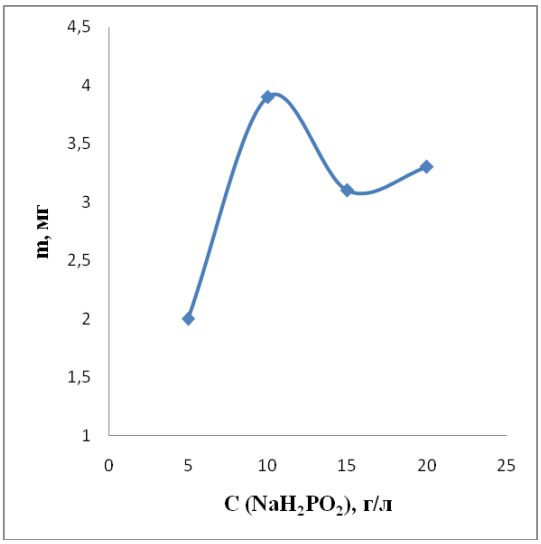


Рис. 2. Влияние концентрации $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$ на скорость осаждения никеля.

В нашем случае оптимальное соотношение составило ν (Ni^{2+}) : ν ($NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$) – 2:1, т.е. 10 г/л. При дальнейшем увеличении соотношения $NaH_2PO_2 \cdot 2H_2O$ увеличивается содержание Р на поверхности никеля. Фосфор неблагоприятно влияет на процесс осаждения, так как труднорастворимые фосфиты оседают на поверхности пластины и делают ее шероховатой.

Восстановление ионов никеля гипофосфитом натрия приводит к образованию плотного однородного слоя, преимущественно состоящего из никеля (см. рис. 3). Как видно из рисунка, образующийся слой никеля имеет практически одинаковую толщину по всему контуру. На основе этих данных можно предположить, что процесс никелирования протекает с одинаковой скоростью по всей площади медной поверхности.

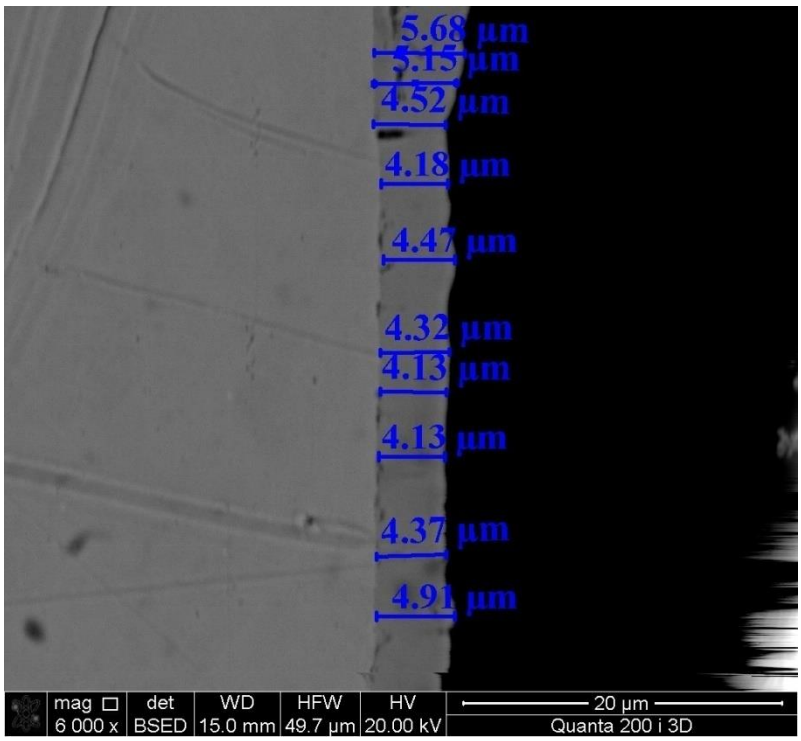


Рис. 3. Структура среза, полученного при никелировании медной пластины методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Интересные данные были получены при исследовании элементного состава образующегося слоя никеля по профилю толщины слоя, изображенного на рисунке 4.

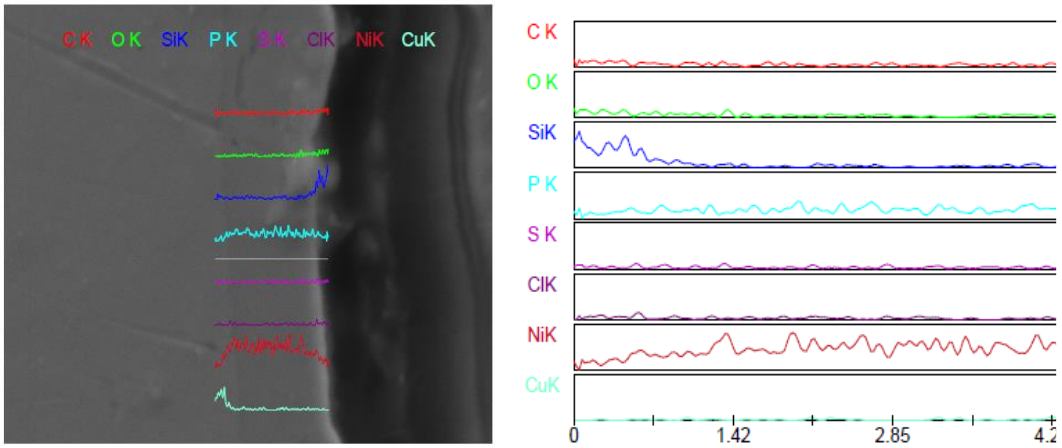


Рис. 4. Профиль элементного состава среза полученного при никелировании медной пластины, полученного методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Элементное содержание фосфора хорошо коррелирует с содержанием никеля по всей толщине слоя. Из рисунка 4 видно, что содержание фосфора по всему профилю толщины мало меняется при увеличении толщины слоя. Это указывает на отсутствие в растущем слое никеля соединений фосфора, которые бы внедрились в него в ходе случайной адсорбции.

Подбор оптимальной температуры осуществлялся путем изучения зависимости массы прироста никеля относительно заданной температуры. Осаждение никеля вели при значении

pH раствора равном 6 (фосфатного буфера). Температура поддерживалась с помощью водяной бани. Полученные данные представлены на рисунке 5.

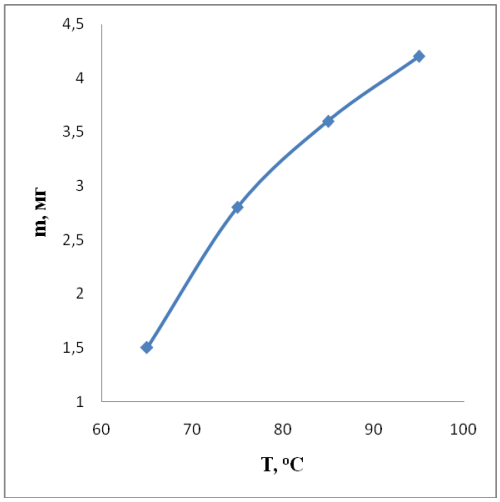


Рис. 5. Влияние температуры на скорость осаждения никеля.

Из рисунка видно, что скорость образования никеля максимальна при 95 °C. Однако при этой же температуре бурно протекает побочный процесс – каталитическое образование молекулярного H_2 из гипофосфита натрия:

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2\uparrow$$

Известно, что никелевые покрытие обладают склонностью к поглощению водорода, причем водород изменяет физико-механические свойства поверхности пластины. С точки зрения физико-механических свойств, поглощение водорода вызывает хрупкость и это приводит к потере прочностных характеристик и ускорению коррозионных процессов [4]. Наиболее оптимальный баланс между скоростью осаждения никеля и скоростью выделения водорода составил 89–90 °C.

Нами была исследована зависимость массы осажденного никеля от pH раствора. Данные представлены на рисунке 6.

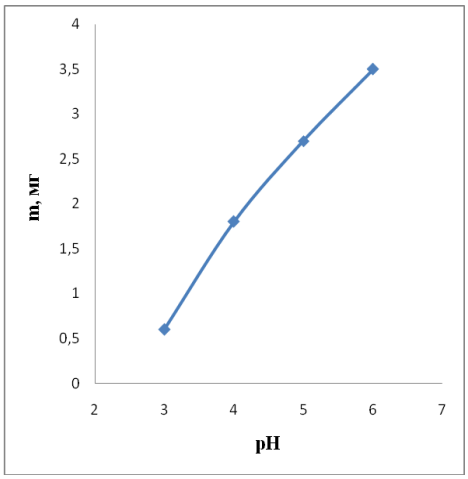


Рис. 6. Влияние pH раствора на скорость осаждения никеля.

Можно выделить две области: с pH от 1 до 3 и с pH от 3 до 6. При дальнейшем повышении pH никелирование проводить нецелесообразно, так как происходит процесс частичного образования гидроксида никеля.

Наилучшие результаты в отношении скорости восстановления никеля получаются в растворах с кислотностью pH = 6. Отсутствие протекания процесса при pH от 1 до 3 может быть связано с низкой восстановительной способностью гипофосфита натрия. Это подтверждается данными ЦВА, которые получены при изучении влияния pH на потенциал окисления гипофосфита. С повышением pH раствора с 1 до 6 восстановительная способность гипофосфит-иона увеличивается. Это связанно с тем, что при переходе pH от 1 до 6 деполяризующая способность протонов уменьшается.

Интересно отметить, что разность потенциалов при изменении на единицу pH от 1 до 3 больше, чем с 4 до 6. Наименьшая разность потенциалов наблюдается при переходе pH с 3 до 4. На наш взгляд, это связано с изменением механизма электрохимического окисления гипофосфит-иона. Так, при pH от 1 до 3 происходит одноэлектронное окисление $H_3PO_2^-$ с образованием катион-радикала [5]. Образованный катион-радикал может претерпевать дальнейшую деструкцию по двум путям. Первый путь – отщепление от катион-радикала H радикала с образованием частиц $H_3PO_2^+$ и $H^{\bullet}$. Второй путь – это отщепление от катион-радикала H^+ протона с образованием H_3PO_2, который подвергается дальнейшему окислению. Наше предположение хорошо подтверждается данными ЦВА: так значение тока при pH от 1 до 3 для окисления H_3PO_2 приблизительно в 2 раза меньше, чем в случае окисления при переходе от 4 до 6. Добавление хлорида никеля к раствору, содержащему гипофосфит натрия, при pH от 1 до 3 не приводит к изменению потенциала восстановления ионов никеля.

Следовательно, при данных условиях отсутствует какое-либо взаимодействие между гипофосфит-ионом и ионом никеля. Из литературы известно, что процесс переноса электронов может реализовываться по двум механизмам: внешнесферном и внутрисферном. Исходя из данных полученных методом ЦВА, для окисления гипофосфита и восстановления хлорида никеля (окислителя) видно, что реализация внешнесферного механизма невозможна из-за положительной ΔG процесса. Это подтверждается отсутствием процесса восстановления ионов никеля. Из данных ЦВА видно, что при pH от 3 до 6 происходит смещение потенциала как катодного процесса восстановления ионов никеля, так и анодного процесса. Можно предположить, что это является следствием взаимодействия ионов никеля с гипофосфит-анионами. Восстановление ионов никеля происходит ступенчато (последовательный перенос электронов) [6]. Кроме того, $pK_a(H_3PO_2) = 1, 2$, следовательно, при pH = 1, 2 кислота не диссоциирует на ионы. Вследствие этого, протекание процесса восстановления никеля невозможно.

По проделанной работе можно сформулировать следующие выводы. Выбрана оптимальная концентрация хлорида никеля, которая составляет 40 г/л. Выбрана оптимальная концентрация гипофосфита натрия, которая составляет 10 г/л. Изучено влияние pH на процесс химического никелирования и установлено, что с повышением pH от 3 до 6 скорость осаждения ионов никеля возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соцкая Н. В., Гончарова Л. Г., Кравченко Т. А., Животова Е. В. Влияние фосфит-ионов на кинетику осаждения никеля гипофосфитом // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 5. – С. 529–533.
2. Таразайте Р., Буткивичюс Ю. О включении глицина в никелевые покрытия, осаждаемые гипофосфитом // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 87–90.
3. Татарников П. В., Головчанская Р. Г., Оганесян Л. Б., Свирщевская Г. Г., Новикова М. В. Влияние фосфита натрия на анодную и катодную реакции при химическом восстановлении никеля // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 11. – С. 1450–1454.
4. Халдеев Г. В., Петухов И. В., Щербень М. Г. Электроокисление $H_2PO^-_2$ на Pd-электроде // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 9. – С. 1062–1069.
5. Ярлыкин Л. А. Информация к действию (технологические советы) // Сделай Сам (Знание) – 1992. – № 3. – С. 129–130.
6. Abrantes L. M., Correia J. P. On the mechanism of electroless Ni-P plating // Journal of the Electrochemical Society. – 1994. – Vol. 141. – pp. 2356–2360.

ДОЛГАНОВ А. В., ЛЕБЕДЬ Е. Г., ЛЮТОВА Е. Н., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК $LiFePO_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ALD-ТЕХНОЛОГИИ

Аннотация. Методом атомно-слоевого осаждения синтезированы наноразмерные пленки $LiFePO_4$. Изучено влияние температуры на эффективность процесса осаждения тонких пленок $LiFePO_4$. Сделан вывод о влиянии температуры на процесс атомно-слоевого осаждения и проведен синтез $LiFePO_4$ в соответствии с оптимальным значением температуры.

Ключевые слова: ALD-технология, атомно-слоевое осаждение, катодный материал, влияние температуры, литий-феррофосфат, литий-железо фосфат.

DOLGANOV A. V., LEBED' E. G., LYUTOVA E. N.,
CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON SYNTHESIS OF NANOSIZED $LiFePO_4$ FILMS BY ALD TECHNOLOGY

Abstract. Nanosized LiFePO4 films have been synthesized by atomic layer deposition method. The effect of temperature on the efficiency of the deposition of thin LiFePO4 films was studied. A conclusion was drawn on the effect of temperature on the atomic layer deposition process. The synthesis of LiFePO4 was carried out in accordance with the optimum temperature.

Keywords: ALD technology, atomic layer deposition, cathode material, temperature effect, lithium ferrophosphate, lithium iron phosphate.

Современная жизнь немыслима без разнообразных портативных электронных устройств и электротранспорта. Для них необходимы особые источники электропитания – высокоэнергоемкие, легкие, долговечные, безопасные, дешевые и надежные. Литированный фосфат железа $LiFePO_4$ со структурой оливина, предложенный в качестве катодного материала для перезаряжаемых литий-ионных батарей, является весьма перспективным для аккумуляторов нового поколения в связи с тем, что теоретическая емкость этого материала высока (170 мА·ч/г) [1–4]. Кроме того, этот материал является экологически безопасным, термически устойчивым в полностью заряженном состоянии. Важным является также низкая себестоимость получения $LiFePO_4$. Несмотря на то, что исследования фосфата лития железа продолжаются уже давно, количество публикаций, посвященных проблеме поиска новых подходов к синтезу наноразмерных частиц $LiFePO_4$, бурно растет. Это, главным образом, связано с тенденциями микроминиатюризации электронной аппаратуры, и, как следствие этого, созданием принципиально иных подходов к получению тонкопленочных

наноразмерных материалов нового поколения, обладающих заданными емкостными характеристиками, размерами и морфологией. В настоящее время для создания тонкопленочных материалов активно развивается новый подход – атомно-слоевое осаждение (ALD) [5–6].

Методом атомно-слоевого осаждения был синтезирован $LiFePO_4$. В качестве подложки был выбран кристаллический кремний Si (100). Процесс осаждения аморфного $LiFePO_4$ проводили при 300 ºС. В качестве прекурсоров были использованы хлорид железа (II) ($FeCl_2$), триметилфосфат ($(CH_3O)_3PO$), вода (H_2O) и трет-бутилат лития (LiO^tBu). Азот выступал в качестве инертного газа для продувки реактора от излишков прекурсора и продуктов реакции.

Один ALD-цикл для получения пленки $LiFePO_4$ образует следующую комбинацию: LiO^tBu (1 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки) + $FeCl_2$ (1 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки) + ТМФ (2 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки). Таким образом, на основе полученных данных была предложена следующая схема синтеза (см. рис. 1).

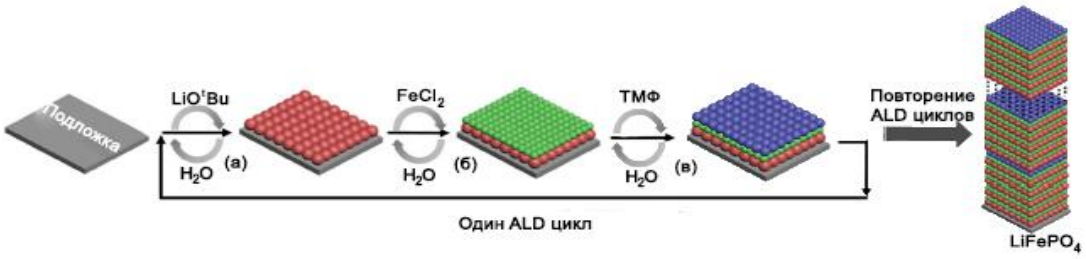


Рис. 1. Схема нанесения атомного слоя аморфного $LiFePO_4$ при 300 °С с применением прекурсоров хлорида железа (II) ($FeCl_2$), триметилфосфата ($(CH_3O)_3PO$), воды (H_2O), и трет-бутилата лития (LiO^tBu): (а) последовательный импульс LiO^tBu и H_2O, приводящий к образованию слоя Li_2O (красный); (б) последовательный импульс $FeCl_2$ и H_2O, приводящий к росту слоя FeO (зеленый); (в) последовательный импульс $(CH_3O)_3PO$ и H_2O, что приводит к осаждению слоя PO_x (синий). Один цикл ALD для роста аморфного LiFePO4 состоит из этапов (а) – (в). Параметры пульс/продувка для каждого прекурсора – 1 сек пульса/10 сек продувки.

После синтеза аморфного $LiFePO_4$ подложку отжигали при 500 ºС в течение часа в атмосфере аргона для получения кристаллической структуры [7].

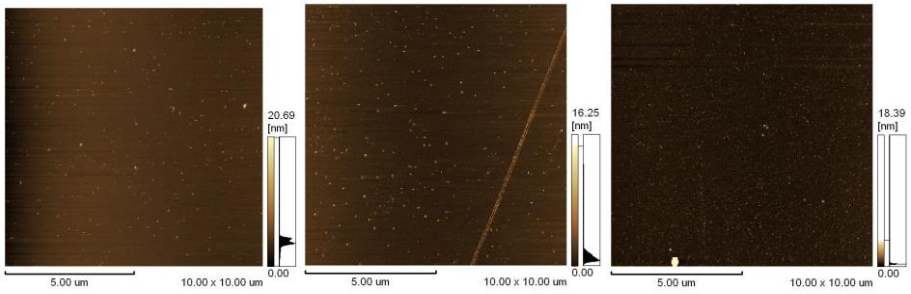
Поскольку процесс синтеза с использованием ALD-технологии многостадийный и многопараметровый, то выбор оптимальных условий синтеза представляет собой нетривиальную задачу, поскольку необходимо одновременно учитывать множество важных параметров, таких как: температура, природа прекурсора, время пульса и продувки, а также природа подложки и ее поверхностная активность в условиях ALD-синтеза [8].

Как показали эксперименты по выбору оптимальных параметров, температура оказывает существенное влияние на интенсивность процесса. С целью уставить зависимость

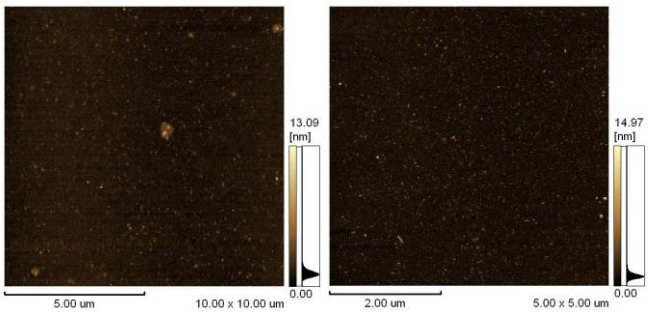
«эффективность синтеза – температура» был проведен ряд экспериментов при последовательном повышении температуры в реакторе.

Параметры процесса оставались постоянными при всех экспериментах: время пульса и продувки – 1 сек/10 сек для прекурсоров LiO^tBu, H_2O и $FeCl_2$, 2 сек /10 сек – для прекурсора ТМФ; игольчатый клапан был затянут на один оборот (минимальный расход); оба расходомера были установлены на стандартные значения для данной установки – 250 и 600 $см^3$/мин.

Далее представлены изображения морфологии поверхности пленки, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) SPM 9600 фирмы SHIMADZU. Температура установлена на 100 °С, 150 °С, 200 °С, 250 °С, 300 °С.



(а) (б) (в)



(г) (д)

Рис. 2. Изображения СЗМ, полученные при различных температурах процесса:
(а) 100 °С, (б) 150 °С, (в) 200 °С, (г) 250 °С, (д) 300 °С.

Температура в реакторе (процесса) имеет ограничения в связи с устройством нагревательной системы. Температура в реакторе не может быть выше 300 °С, что накладывает ограничение на возможность исследовать процесс при более высоких температурах. Установили связь между температурой процесса и интенсивностью роста пленки. Оказалось, что при прочих равных условиях пленка растет лучше при повышении температуры. Поэтому температуру процесса установили 300 °С.

По проделанной работе можно кратко сформулировать следующие выводы.

1. Предложен и реализован подход к синтезу $LiFePO_4$ с использованием ALD-метода.

2. Исследовано влияние условий синтеза на структуру и морфологию образующихся пленок. Установлено, что существенно большее влияние оказывает температура процесса синтеза.

3. Экспериментально доказано, что повышение температуры влияет на эффективность процесса: при повышении температуры пленка растет интенсивнее и равномернее.

4. Определено оптимальное значение температуры (300 °C) для проведения синтеза наноразмерных пленок $LiFePO_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maccario M., Croguennec L., Wattiaux A. C-containing $LiFePO_4$ materials – Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization // Solid State Ionics. – 2008. − Vol. 179. − pp. 2020–2026.

2. Liao X. Z., Ma Z. F., He Y. S. Electrochemical Behavior of $LiFePO_4$/C Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2005. − Vol. 152(10). − pp. 1969–1973.

3. Mi C. H., Ca G. S., Zhao X. B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated $LiFePO_4$ cathode // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59. – pp. 127–130.

4. Камзин А. С., Бобыль А. В., Ершенко Е. М. Структура и электрохимические характеристики катодных материалов $LiFePO_4$ для перезаряжаемых Li-ионных батарей // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, вып. 7. – С. 1288–1297.

5. Iglesia A. La. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units // Estudios Geol. – 2009. – Vol. 65. − pp. 109–119.

6. Schumacher M., Baumann P. K., Seidel T. AVD and ALD as two complementary technology solutions for next generation dielectric and conductive thin-film processing // Chem. Vap. Deposition. – 2006. – Vol. 12. – pp. 99–108.

7. Майоров Э. Реализация нанотехнологии атомно-слоевого осаждения на оборудовании Beneq: компании от лаборатории к промышленности // Компоненты и технологии. – 2013. – № 10. – С. 48–53.

8. Морозова А. А. Атомно-слоевое осаждение сверхтонких пленок для наноэлектроники // Наноинженерия. – 2012. – № 10. – С. 3–6.