

научный журнал

ВЕСТНИК

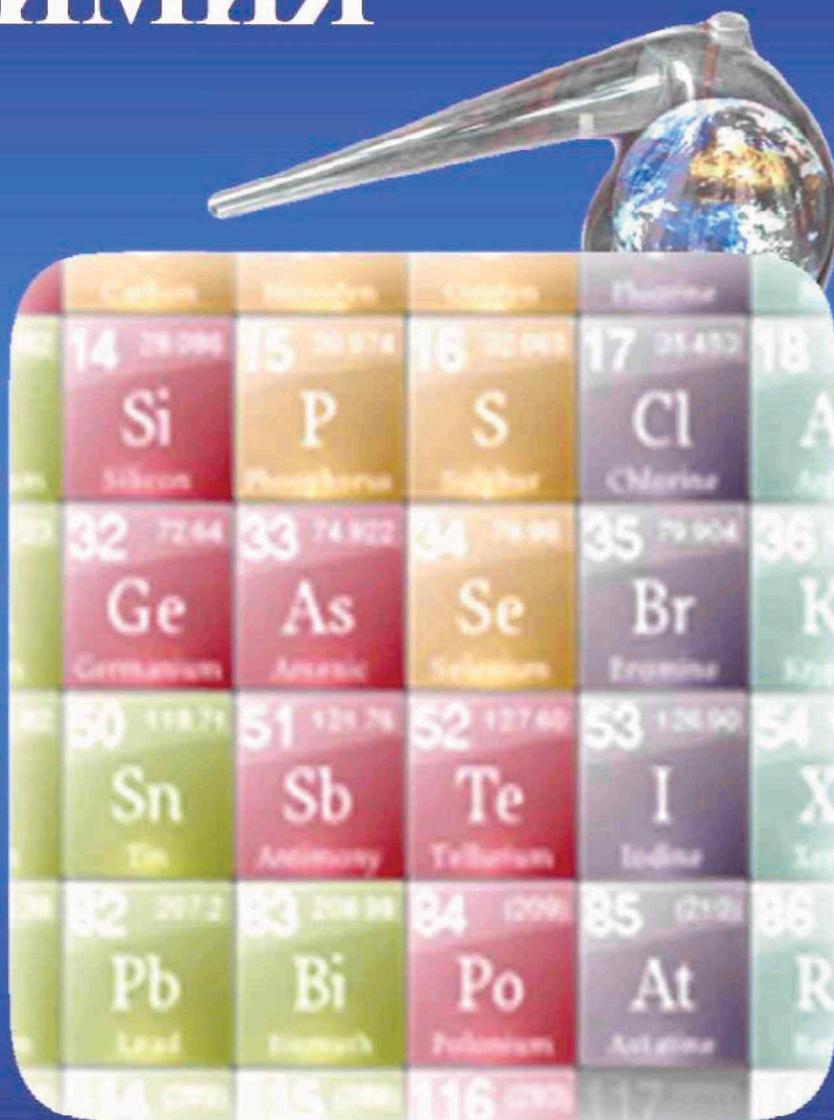
ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 2223-1838

2020

Том 10. Выпуск 2

ХИМИЯ



ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
PERM STATE UNIVERSITY

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 10 (2020)
Выпуск 2

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 10 (2020)
Vyпуск 2

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 10 (2020)
Issue 2

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2020

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулюков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорovich Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей
и неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гымнанович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process, Insti-
tute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and Tech-
nology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of the
Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS (Perm,
Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УрО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

И.В. Машевская, С.И. Рогожников

Современное состояние и перспективы развития химического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета
(к 90-летию образования факультета) 128

Е.С. Бардина, Ю.Б. Ельчищева, Л.Г. Чеканова, А.С. Максимов

Исследование комплексообразования гидразида неопентановой кислоты с ионами цветных металлов 143

М.И. Дёгтев, А.А. Юминова, В.П. Кузалбаева, А.Д. Контиев

Экстракция молибдат и вольфрамат-ионов в системе без органического растворителя 150

М.С. Салтыкова, Ю.Б. Ельчищева, Л.Г. Чеканова, И.Г. Мокрушин, П.Т. Павлов

Комплексообразующие свойства диацетилгидразинов неопентановой кислоты с ионами Cu (II), Co (II) и Ni (II) в аммиачных средах 159

В.В. Автухович, М.П. Красновских, О. Ю. Каменщиков, А. Л. Габов, И. Г. Мокрушин

Изучение сырьевых компонентов светлого керамического кирпича ООО «ПКК на Закаменной» 169

Е.Н. Портнова

Способы повышения механических характеристик керамики на основе диборидов циркония и гафния (Обзор) 180

М.Г. Щербань, А.Д. Соловьев, А.О. Салыхова

Влияние изопропилового спирта на поверхностно-активные свойства SAFOL 23 191

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Электрохимическое поведение силицидов кобальта в растворах H₂SO₄ + HF при высоких анодных потенциалах 200

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Некоторые особенности анодного поведения Co₂Si-электрода в растворе серной кислоты 212

М.А. Русских, И.С. Полковников, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Пассивация MnSi-электрода в сернокислых средах 221

CONTENTS

I.V. Mashevskaya, S.I. Rogozhnikov Current state and prospects for the development of the chemical faculty of Perm State University (on the 90th anniversary of the education of the faculty)	128
E.S. Bardina, Y.B. Elchishcheva, L.G. Chekanova, A.S. Maksimov Research of the complex formation of neopentanic acid hydrazide with non-ferrous metal ions	143
M.I. Degtev, A.A. Yuminova, V.P. Kuzalbaeva, A.D. Kontiev Extraction of molybdate and tungstate ions in system without organic solvent	150
M.S. Saltykova, Y.B. Elchishcheva, L.G. Chekanova, I.G. Mokrushin, P.T. Pavlov Complex-forming properties of diacylhydrazines of non-pentane acid with Cu (II), Co (II) AND Ni (II) ions in ammonia media	159
V.V. Avtukhovich, M.P. Krasnovskikh, O. U. Kamenschikov, A. L. Gabov, I. G Mokrushin Study of raw material components of light ceramic brick LLC "PKK on Zakamennaya"	169
E.N. Portnova Methods to improve mechanical characteristics of ceramics on the basis of zirconium and hafnium diborides (Review)	180
M.G. Shcherban, A.D. Solovyev, A.O. Saliakhova Influence of isopropyl alcohol on the surface-active properties of SAFOL 23	191
V.I. Kichigin, A.B. Shein Electrochemical behavior of cobalt silicides IN $H_2SO_4 + HF$ solutions at high anodic potentials	200
V.I. Kichigin, A.B. Shein Some peculiarities of the anodic behavior of Co_2Si electrode in sulfuric acid solution	212
M.A. Russkikh, I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein Passivation on manganese monosilicide in sulfuric acid electrolytes	221

УДК

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-128-142

И.В. Машевская, С.И. Рогожников

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА ПЕРМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
(К 90-ЛЕТИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ФАКУЛЬТЕТА)**

Статья посвящена современному этапу развития химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета и стратегическим планам его дальнейшего развития. Она является продолжением цикла статей, публикуемых к 90-летию юбилею химического факультета.

В предыдущем номере была опубликована статья о возникновении и становлении химического факультета ПГУ.

Ключевые слова: химический факультет Пермского государственного национального исследовательского университета; стратегия развития химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.

I.V. Mashevskaya, S.I. Rogozhnikov

Perm State University, Perm, Russia

**CURRENT STATE AND PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF THE
CHEMICAL FACULTY OF PERM STATE UNIVERSITY
(ON THE 90TH ANNIVERSARY OF THE EDUCATION OF THE FACULTY)**

The article is devoted to the current stage of development of the chemical faculty of Perm State University and strategic plans for its further development. It is a continuation of a series of articles published for the 90th anniversary of the Faculty of Chemistry. In the previous issue, an article was published on the emergence and formation of the Faculty of Chemistry of PSU

Keywords: Perm State University; Department of Chemistry; development strategy.

В 2019 году химическому факультету Пермского государственного национального исследовательского университета – ПГНИУ (бывшему ПГУ) исполнилось 90 лет. История факультета подробно изложена в статье С.И. Рогожникова, И.В. Машевской «Химический факультет Пермского государственного университета – возникновение и становление», опубликованной в предыдущем номере данного журнала. Предлагаемая статья посвящена современному состоянию и перспективам развития химического факультета ПГНИУ.

В настоящее время химический факультет – один из наиболее динамично развивающихся факультетов ПГНИУ. За последние годы на факультете произошли значительные перемены. Появились три новых направления подготовки студентов: «Химия, физика и механика материалов», «Фармация», «Техносферная безопасность» с профилем «Безопасность технологических процессов химических и нефтехимических производств», работает заочное отделение.

С мая 2013 года по май 2020 года контингент студентов факультета вырос более чем в 2 раза – с 355 до 738. Впервые в истории химфака появились иностранные студенты, которых на факультете в настоящее время насчитывается 68 человек (граждане Ирака, Египта, Марокко и Туркменистана).

На сегодняшний день химический факультет ПГНИУ готовит специалистов в области неорганической, физической, аналитической, органической химии, физико-химического анализа веществ и материалов различной природы, электрохимии и коррозии металлов, химической и экологической экспертизы, фармации и техносферной безопасности. Обучение студентов ведут 75 высококвалифицированных преподавателей (штатных и совместителей), среди которых 13 докторов и 52 кандидата наук. Процент острепенности преподавательского состава – один из самых высоких в университете.

Выпускники факультета работают в учреждениях высшего и среднего специального образования, научно-исследовательских институтах, лабораториях, в академических учреждениях химического профиля, компаниях по маркетингу и обслуживанию химического оборудования, в организациях, занимающихся разработкой высоких технологий, на промышленных предприятиях химического и нефтехимического профиля, а также в исследовательских лабораториях и институтах, занимающихся получением химических веществ и материалов, химической экспертизой и экологической безопасностью, в сфере охраны окружающей среды и др.



Кафедра аналитической химии и экспертизы
(заведующий кафедрой, профессор, д.х.н. Дёгтев М.И.) 2018г.

Сильными сторонами факультета являются высококвалифицированные кадры, наличие новейшего научно-исследовательского оборудования, высокий уровень научных исследований, результатами которых

являются публикации в высокорейтинговых журналах, патенты РФ, широкий спектр направлений подготовки студентов: химия, материаловедение, фармацевтика, безопасность химических процессов и производств.



Кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности
(заведующий кафедрой, профессор, д.т.н. Стрельников В.Н.) 2018г.



Кафедра органической химии (заведующий кафедрой, профессор, д.х.н. Масливец А.Н.) 2018г.

Стратегической целью химического факультета ПГНИУ является повышение конкурентоспособности в области исследований и разработок по химии, фармацевтике, материаловедению и техносфер-

ной безопасности, достижение высокого уровня образовательных программ магистратуры и аспирантуры, отличающихся исследовательской ориентацией.



Кафедра физической химии (заведующий кафедрой, профессор, д.х.н. Шейн А.Б.) 2018г.



Кафедра фармакологии и фармации (профессор, д.м.н. Котегов В.П.) 2018г.

Химический факультет – один из научных лидеров в университете. Четыре раза за последние пять лет он занимал 1-е место в рейтинге по научно-исследовательской работе. Неизменны его лидирующие позиции по числу статей в высокорейтинговых журналах и числу объектов интеллектуальной собственности.

На факультете работают 25 учебно-научных и научно-исследовательских лабораторий, оснащенных современным оборудованием, в частности, лаборатория физико-химических методов исследования, лаборатория химии воды, лаборатория электрохимии и защиты металлов от коррозии, лаборатория электронной микроскопии и РСА, лаборатория высокоэффективной хроматографии, лаборатория скрининга, лаборатория органического анализа и другие.

В лучшую сторону преобразился, похорошел химический корпус, на факультете появились новые практикумы, лаборатории, в том числе лаборатория экспериментальной фармакологии, лаборатория «Бактерицид», лаборатория органических полупроводников, лаборатория химической технологии, промышленной технологии получения лекарственных препаратов.

Наши планы на будущее – узнаваемый в мире по научным достижениям химический факультет (возможно, химико-фармацевтический факультет), входящий в международные академические рейтинги, широко представленный в глобальном информационном пространстве, активный участник международного научно-образовательного обмена, инициатор инновационных проектов в области химии и фармацевтики.

Приоритетами для факультета являются:

- сохранение классических принципов фундаментальности и универсальности образования;
- организация научно-исследовательской составляющей образовательных программ магистрантов и аспирантов;
- подготовка выпускников, отличающихся креативностью и предприимчивостью, стремлением к научному поиску, саморазвитию, способных работать в команде;
- реализация программ бакалавриата совместно с предприятиями реального сектора экономики;
- укрепление связи с химическим производством и расширение спектра прикладных исследований;
- усиление научно-исследовательской работы с целью создания высокотехнологичных инновационных продуктов и прорывных технологий в приоритетных направлениях развития химической науки;
- расширение инновационных подходов в научной и образовательной деятельности;
- концентрация исследовательских ресурсов (с привлечением ведущих исследователей) на прорывных направлениях для стремительного повышения научной продуктивности ПГНИУ, в том числе повышения уровня и числа публикаций, улучшения их цитируемости,

увеличения числа и стоимости интеллектуальных активов ПГНИУ.

В качестве таких прорывных направлений факультет выбирает следующие области:

- органическая химия;
- фармацевтика;
- новые материалы.

В последние годы химический факультет особенно активно стремится быть ориентированным на реальный сектор экономики, прежде всего Пермского края. Факультет готов предложить предприятиям и организациям разнообразные варианты сотрудничества по таким тематикам как: утилизация и переработка нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов; углубленный химический анализ компонентов сырой и переработанной нефти; получение электроэнергии с превращением водорода на твердооксиднотопливных элементах; оценка скорости коррозии материалов в различных средах; подбор ингибиторов коррозии; получение высокочистых органических реагентов и растворителей; разработка оптимальных способов синтеза из хлорида калия и выделения сразу в кристаллическом виде без участия диэтиламина различных солей, синтез высококонцентрированных комплексных жидких сбалансированных бесхлорных NPK-, NPKS-, NPKMg-удобрений из хлоридного сырья.

Партнерами химического факультета являются промышленные предприятия,

научно-производственные организации, академические институты Пермского края (в том числе входящие в созданную еще в 2013 г. Ассоциацию организаций-работодателей и химического факультета ПГНИУ): ОАО «Метафракс», ОАО «Уралкалий», ОАО «Уралхим», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ОАО «Сорбент», Группа предприятий «Пермская целлюлозно-бумажная компания», Пермский филиал РНЦ «Прикладная химия», Уральский НИИКМООО «Краски Хеми», ЗАО «ПромХимПермь», ЗАО «Полиэкс», АО «Медисорб», Филиал ФГУП НПО «Микроген» «Пермское НПО «Биомед», ООО «Пермская химическая компания», Институт технической химии УрО РАН, университеты Российской Федерации (МГУ им. М.В. Ломоносова, СОГУ им. К.Л. Хетагурова), зарубежные университеты (университет Иллинойса, Чикаго, США, Канзаса, Лоуренс, США, университет Гренобля, Франция). В последние годы спектр организаций, с которыми химический факультет осуществляет сотрудничество, пополнился университетами Индии – Центральным исследовательским институтом лекарственных средств, Лакхнау, и Малавийским технологическим университетом, Джайпур, Раджастан.

Одно из самых перспективных направлений развития химического факультета – создание современной инфраструктурной и технической базы для нового образова-

тельного направления «Фармация». Химфак Пермского университета – единственный в стране химический факультет, на базе которого реализуется данная специальность. Особенностью обучения студентов на этой специальности является интеграция высшего фармацевтического образования и фундаментальных и прикладных научных достижений в области фармации, фармакологии и медицинских наук.

Высококласные специалисты в области фармакологии и наличие современного научно-исследовательского оборудования позволяют выполнять государственные контракты на разработку лекарственных препаратов, проведение углубленных фармакологических исследований потенциальных лекарственных препаратов, в том числе их противовоспалительного, противомикробного, противосудорожного, противодиабетического и психотропного действия, изучение общей токсичности продуктов органического синтеза и готовых лекарственных форм, разработку методик синтеза лекарств, прототипов их лекарственных форм, исследований фармакокинетики и фармакодинамики препаратов при различных путях их введения, изучение фармакологической активности на моделях заболеваний экспериментальных животных, исследование механизмов действия потенциальных лекарственных препаратов.

При факультете создан Центр доклинических исследований лекарственных препаратов с новейшим оборудованием для выполнения фармакологических и фармакокинетических исследований, изучения фармакодинамики, для получения различных форм экспериментальных лекарственных препаратов.

Центр доклинических исследований объединил в своей структуре лаборатории: «Экспериментальной фармакологии», «Биологически активных веществ», «Бактерицид», «Промышленной технологии лекарственных препаратов».

В центре проводятся:

1. Синтез и углубленные фармакологические исследования потенциальных лекарственных препаратов, в том числе их противовоспалительного, противомикробного, противосудорожного, противодиабетического и психотропного действия, изучение общей токсичности продуктов органического синтеза и готовых лекарственных форм.
2. Разработка методик масштабного синтеза лекарств.
3. Разработка прототипов их лекарственных форм.
4. Исследования фармакокинетики и фармакодинамики препаратов при различных путях введения: всасывания, распределения, метаболизма и выведения.
5. Изучение фармакологической активности на моделях заболеваний экспериментальных животных.

6. Исследование механизмов действия потенциальных лекарственных препаратов.
7. Проведение полного спектра доклинических исследований.
8. Разработка технологической и нормативно-технической документации.

Как известно, миллионы пожилых людей во всем мире страдают от деменций – распада психических функций из-за поражения мозга. Существует много болезней, которые приводят к угасанию мыслительной деятельности и потере памяти. Одна из основных причин этого явления – такое нейродегенеративное заболевание как болезнь Альгеймера. В нашей стране никакой специальной государственной программы борьбы с этим заболеванием пока не существует.

Осенью 2019 года в структуру химического факультета вошел Центр оптобиологических исследований – центр по созданию методик и препаратов по борьбе с нейродегенеративными заболеваниями. Центр будет работать на стыке трех дисциплин: нейробиологии, психофармакологии и оптогенетики. Ученые факультета начинают проводить исследования способов борьбы с болезнями Альцгеймера, Паркинсона и старческой деменцией. Это может стать еще одним прорывным научным направлением, причем междисциплинарным, и объединить усилия ученых химического и биологического факультетов.

Сотрудники центра также планируют работать над технологиями биомедицинской визуализации, диагностики и лечения нарушений мозгового кровообращения; разработкой и тестированием новых терапевтических подходов для коррекции цереброваскулярных нарушений и заниматься нейродиагностикой ментальных расстройств с применением искусственных нейронных сетей.

Результатом работы центра должно стать появление новых фармакологических и технических методов борьбы с нейродегенеративными заболеваниями. В дальнейшем планируется переименование Центра оптобиологических исследований в Центр интерфейсов и нейрофармакологии мозга, который будет работать на базе кафедры фармакологии и фармации химического факультета ПГНИУ. Научное руководство центром осуществляет профессор Пермского университета Эдуард Коркотян, доктор философии, профессор, руководитель Центра конфокальной микроскопии Нейробиологического отдела Института им. Вейцмана (Израиль), лауреат Сингеровской премии.

В будущем планируется приведение реконструированного вивария в соответствии с международными стандартами, оснащение его структурных подразделений лабораторным оборудованием в соответствии с международными требованиями к проведению научных исследова-

ний, что, в свою очередь, позволит с высокой долей эффективности проводить исследовательскую работу по приоритетным направлениям развития факультета и университета.

У факультета большие возможности в области скрининга новых соединений. Даже поверхностное проведение предварительных исследований позволяет выявить перспективные с точки зрения внедрения соединения. В частности, проведение доклинических и клинических испытаний нового противовоспалительного нестероидного лекарственного средства для лечения воспалительных заболеваний опорно-двигательного аппарата, разработка новых антигипоксических препаратов; получение новых биологически активных соединений, обладающих высокой активностью против ретровирусов на основе доступных тритерпеноидов: бетулина, аллобетулона и бетулиновой кислоты с целью выявления соединений лидеров и их оптимизации для получения конечного продукта, направленного в дальнейшем на углубленные биологические испытания с использованием современных *in vivo* и *in vitro* методик.

Работы в данном направлении соответствуют критическим технологиям РФ «Биомедицинские и ветеринарные технологии», «Медицинская техника и фармацевтика».

Мы планируем исследовательскую ориентацию образования, в том числе активное привлечение студентов и аспирантов к исследовательским работам центра доклинических исследований химического факультета. Среди перспективных задач можно выделить создание межфакультетских лабораторий и усиление сотрудничества с кафедрой микробиологии и иммунологии, изучение теории медико-биологического эксперимента, исследования в области иммунохимии, иммунологии репродукции и иммунотерапии, работы в области нейробиологии.

Поскольку рынок фармпрепаратов на основе генно-инженерных антител постоянно растет, несомненно, интересным направлением будущих совместных исследований с биологами может стать использование в качестве лекарств и средств диагностики искусственно полученных нанокантител.

В будущем химиков университета ждет развитие смежных направлений научной деятельности факультета – изучение биологической активности и механизмов действия новых органических соединений, применение физических и математических методов анализа в фармации и других направлениях. Опорными, базовыми для развития факультета могут стать лаборатории мирового уровня: научно-исследовательская лаборатория органического синтеза, лаборатория направленного синтеза

сложных органических молекул, лаборатория химического материаловедения, лаборатория асимметрического синтеза.

Основная задача лаборатории асимметрического синтеза – развитие методов получения органических соединений, содержащих асимметрические атомы для разработки удобных методов синтеза природных соединений и лекарственных препаратов, методов синтеза целевых соединений в энантиомерно чистых формах, в том числе труднодоступных природных соединений.

В настоящее время многие лекарства выпускаются в виде оптически чистых соединений. Их получают тремя методами: разделение рацемических смесей, модификация природных оптически активных соединений и прямой синтез, который также требует хиральных источников. На химическом факультете в сотрудничестве с британскими учеными из университетов Оксфорда и Лафборо уже получены первые результаты в области асимметрического синтеза, позволившие создавать до трех асимметрических центров в ряде природных молекул, обладающих высоким потенциалом в качестве противотуберкулезных и противовоспалительных агентов. Развитие данного направления в университете позволит выйти на принципиально новый уровень научных исследований, сопоставимый с ведущими мировыми разработками в области асимметрического органокатализа и создания лекарственных препаратов.

Тематика научных исследований лаборатории методов направленного синтеза сложных органических молекул – исследование механизмов органических реакций на основе нуклеофильных и термолитических превращений поликарбонильных соединений и диоксогетероциклов, разработка теории нуклеофильных и термолитических превращений карбонильных соединений. Для целенаправленного формирования новых гетеросистем применяются различные синтетические подходы с использованием поликарбонильных соединений (в частности, 1*H*-пиррол-2,3-дионов и фуран-2,3-дионов): разработка методов их каскадных рециклизаций и спирогетероциклизаций под действием моно- и бинуклеофильных реагентов; разработка методов построения труднодоступных гетероциклических соединений на основе мультикомпонентных и *one pot* реакций с двумя молекулами одного и того же или различных нуклеофилов, молекулами нуклеофила и диполярофила и т.д.; разработка асимметрических вариантов изучаемых реакций с использованием хиральных органокатализаторов (производных тиомочевин, аминокислот, алкалоидов и др.) и катализа переходными металлами с хиральными лигандами. Разработанные методы используются или будут использованы для синтеза биоактивных природных соединений и их неприродных аналогов, а также для получения новых полициклических

структур с известными фармакофорными фрагментами. Среди продуктов синтеза будет проводиться поиск перспективных биологически активных соединений методами *in silico*, *in vivo* и *in vitro*.

Лаборатория химического материаловедения химического факультета предназначена для проведения как фундаментальных, так и прикладных исследований, расширения имеющихся возможностей в области химического материаловедения, комплексного исследования и разработки новых материалов.

На базе планируемых исследований в лаборатории будут получены новые результаты в области химического материаловедения, разработаны фундаментальные основы и принципы формирования структурных состояний материалов, склонных к высокому обратимому хранению водорода (композиции на базе гидридов легких и переходных металлов), новые полифункциональные материалы.

Инновационная концепция развития экономически развитых стран включает в себя создание и использование новых полифункциональных материалов и экологически чистых альтернативных источников энергии (водородная энергетика). Необходимым следствием этого становится необходимость создания новых принципов хранения и транспортировки энергии. Успешное решение этих задач опирается на формирование базового комплекса ресур-

сосберегающих технологий и создание новых полифункциональных, коррозионно-стойких материалов, адекватно отвечающих современным требованиям.

В будущем планируется создание современного исследовательского комплекса мирового уровня, оснащенного уникальным высокотехнологичным оборудованием, позволяющим проводить различные исследования по темам: наноструктурированные материалы, водородная энергетика, новые электродные полифункциональные материалы, физикохимия материалов и защита от коррозии.

В силу новизны и перспективы решения задач по созданию полифункциональных материалов, ресурсосберегающих технологий, альтернативных источников энергии необходима подготовка специалистов по различным направлениям химии и водородной энергетике, вобравшим в себя весь спектр локальных технологий – от нанотехнологий и материаловедения до электрокатализа и электрохимии.

Работы по данному направлению входят в Перечень критических технологий РФ (Технологии водородной энергетике, Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и электроэнергии, Нанотехнологии и наноматериалы, Технологии новых и возобновляемых источников энергии, Технологии создания и обработки кристаллических материалов).

На базе указанных выше научно-исследовательских лабораторий и в рамках новых аккредитованных учебных программ происходит изменение структуры химического факультета: помимо «классических» кафедр со столетней историей уже появились и, возможно, еще будут появляться новые кафедры.

На кафедре аналитической химии появились новые лаборатории, в частности лаборатория химической экспертизы, в которой будущие магистранты смогут закреплять свои навыки по разработке и созданию новых экспертных методов и методик, планировать стратегию решения поставленных перед экспертом-химиком задач.

Новая программа магистратуры «Химическая экспертиза» является практикоориентированной и имеет своей целью развитие у студентов способности ориентироваться в условиях работы в государственных и частных экспертных организациях, приобретение умения принимать нестандартные решения и использовать современные достижения науки для решения экспертных задач; работать на современной научной аппаратуре при проведении экспертных исследований. На кафедре могут появиться и новые лаборатории, например, лаборатория гетерогенных процессов разделения и концентрирования элементов, для проведения работ по уникальным методикам по извлечению редкоземельных элементов. Будут исследоваться

состав и механизмы распределения комплексов, проводится расчет количественных характеристик и разрабатываются новые методики определения микро- и макроколичеств ионов металлов в различных объектах.

На факультете в ближайшее время планируется также создание лаборатории малотоннажного синтеза, которая в будущем, возможно, перерастет в опытно-промышленный центр малотоннажного синтеза веществ реактивного качества, где, в том числе, будет реализовано внедрение пионерской аминной технологии получения различных солей, разработанной на кафедре неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности. Данная технология позволяет получать реактивы с высоким (90–97%) выходом сразу в кристаллическом виде: карбонаты натрия и калия, разнообразные соединения натрия и калия из хлоридов натрия и калия; соду и содопоташную смесь из естественных растворов сильвинита; сульфат калия из хлорида калия и серной кислоты; дигидрофосфат и метафосфат калия из хлорида калия и фосфорной кислоты; сульфат аммония из хлорида аммония и серной кислоты; дигидрофосфат, гидрофосфат и ортофосфат аммония из хлорида аммония и фосфорной кислоты; различные смеси удобрений из хлоридов калия и аммония с дополнительными полезными потребительскими и эксплуатационными

свойствами совместно с гранулированным хлоридом кальция.

В конце 2019 года на факультете появилась новая учебная лаборатория «Химические технологии будущего», где студенты или пришедшие с экскурсией на факультет школьники с помощью 3D-технологий могут познакомиться с примерами реальных производственных процессов. Открытие новой лаборатории стало возможным после того, как проект химического факультета вошел в список победителей четвертого конкурса социально значимых проектов компании СИБУР «Формула хороших дел». Это одна из первых учебных лабораторий в Пермском университете, созданная совместно с промышленным предприятием. Появление такой учебной аудитории – важное событие для факультета, потому что одна из основных наших задач – это формирование у студентов профессиональных компетенций, максимально близких к реальным производственным процессам.

Помещение лаборатории состоит из двух зон: теоретической, учебной зоны и зоны практических занятий. В первой из них находится интерактивная панель, с установленными лицензированными виртуальными комплексами, которые можно демонстрировать по отдельности или одновременно. Каждый из четырех комплексов представляет собой функциональную схему с видеоматериалами, позволяющими закрепить изучаемый материал. Кроме то-

го, в лаборатории есть возможность познакомиться с 3D-моделями реальных химических производств и увидеть их полный цикл, в частности, таких как нефтепереработка или производство аммиака. Вторая часть лаборатории оборудована для проведения практических занятий.

В будущем для усиления технологической составляющей процесса обучения бакалавров и специалистов обязательно появятся и другие новые, современные технологические лаборатории, с использованием компьютерного и телекоммуникационного оборудования, программного обеспечения для моделирования производственных процессов (виртуальных лабораторий и производственных участков предприятий).

В последние годы особенно актуальными стали вопросы, связанные с присутствием отечественной науки на международном уровне и охватывающие проблематику повышения уровня участия отечественной науки в мировой, повышения качества работы журналов в соответствии с требованиями глобальных баз данных цитирования, подготовки научных статей высокого уровня для публикации их в зарубежных ведущих периодических изданиях. Уже в настоящий момент на факультете регулярно проводятся всероссийские конференции и семинары с международным участием.

Мы надеемся, что через 15–20 лет на факультете будет создана образовательная среда мирового уровня, которая позволит генерировать профессиональную элиту в области химии, фармацевтики и сопутствующих направлений путем расширения магистерской подготовки в партнерстве с ведущими университетами (университет штата Иллинойс, университет Канзаса, Лоуренс (США), университеты Гренобля, Оксфорда, Манчестера, Луисвилля, Квебека, научный центр РАН в Черноголовке, институт Вейцмана в Израиле и др.), где планируется организация системы учебных и научных стажировок и крупными промышленными предприятиями. Предусматривается расширение участия в учебном процессе приглашенных ведущих ученых и специалистов с мировым именем, а также представителей реального сектора химической промышленности региона. Будет увеличено число научных конференций, симпозиумов и семинаров на базе химического факультета для повышения узнаваемости факультета (университета) в среде научной общественности.

Планируется разработка и чтение межфакультетских учебных курсов – триместровый курс лекций, читаемый ведущими профессорами российских и зарубежных вузов, способными увлекательно продемонстрировать связи между различными областями знаний, научными и социальными процессами и многое, многое другое.

Может быть, не все сложится именно так, но одно бесспорно: на факультете работают прекрасные молодые специалисты и настоящие ученые-исследователи, учат-

ся очень хорошие студенты, которые и есть будущее нашего замечательного факультета.

Об авторах

Машевская Ирина Владимировна,
доктор химических наук, профессор,
декан химического факультета
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
mashevskaya-irina@mail.ru

Рогожников Сергей Иванович,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра аналитической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
sir_rog@mail.ru

About the authors

Mashevskaya Irina Vladimirovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Dean of the Faculty of Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
mashevskaya-irina@mail.ru

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,
candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
sir_rog@mail.ru

Информация для цитирования:

Машевская И.В., Рогожников С.И. Современное состояние и перспективы развития химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета (к 90-летию образования факультета) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 128–142. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-128-142.

Mashevskaya I.V., Rogozhnikov S.I. *Sovremennoe sostoianie i perspektivy razvitiia khimicheskogo fakulteta permskogo gosudarstvennogo natsionalnogo issledovatel'skogo universiteta (k 90-letiiu obrazovaniia fakulteta)* [Current state and prospects for the development of the chemical faculty of Perm State University (on the 90th anniversary of the education of the faculty)] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 128–142 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-128-142.

УДК УДК 547-386

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-143-149

Е.С. Бардина¹, Ю.Б. Ельчищева¹, Л.Г. Чеканова², А.С. Максимов¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРАЗИДА НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Изучены процессы комплексообразования гидразида неопентановой кислоты (ГнПК) с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) Fe (III) и Ag (I) в аммиачных и солянокислых средах спектрофотометрическим методом. Найдены оптимальные условия образования комплексов; методами насыщения и сдвига равновесий установлены молярные соотношения $[M(II)]:[ГнПК]$.

Ключевые слова: гидразид; комплексообразование; цветные металлы; органический лиганд.

E.S. Bardina¹, Y.B. Elchishcheva¹, L.G. Chekanova², A.S. Maksimov¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of RAS Perm, Russia

RESEARCH OF THE COMPLEX FORMATION OF NEOPENTANIC ACID HYDRAZIDE WITH NON-FERROUS METAL IONS

The processes of complexation of neopentanic acid hydrazide (GnPC) with Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Ag(I) ions in ammonia and hydrochloric acid solutions by spectrophotometric method have been studied. The optimal conditions for the formation of complexes have been found; the molar ratios $[Me(II)]:[GnPC]$ have been established by saturation and shift of equilibrium methods.

Keywords: hydrazide; complex formations; non-ferrous metals; organic ligands.

Введение

Особенности комплексообразования гидразидов предоставляют возможность использования их в различных процессах концентрирования и разделения элементов. Известно, что реагенты образуют с ионами цветных металлов (ЦМ) прочные внутрикомплексные соединения различного (в зависимости от pH среды) состава [1]. Гидразиды карбоновых кислот оказались эффективны в процессах ионной флотации [2, 3], осаждения [4], экстракции [5] ЦМ и как собиратели при флотации сильвина [6]. Выполнен цикл работ по применению гидразидов в качестве флотореагентов для сульфидных полиметаллических руд [7]. Показано, что реагенты обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к минералам ЦМ, обеспечивают более высокий выход целевых металлов в сравнении с используемым в промышленности бутилксантогенатом калия, менее токсичны и устойчивы при длительном хранении [8]. Полученные результаты служат обоснованием целесообразности продолжения исследования производных гидразидов и их сочетаний во флотационных процессах. Для расширения поиска эффективных собирателей среди соединений данного класса представляло интерес изучить свойства гидразида α -разветвленной третичной неопентановой кислоты.

Целью настоящей работы являлось исследование комплексообразования гидразида неопентановой кислоты (ГнПК) с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II), Ag (I) и Fe (III) спектрофотометрическим методом.

Экспериментальная часть

1. Реагенты и приборы

В качестве рабочих использовали водные растворы сульфатов Cu (II), Co (II), Ni (II), хлорида Fe (III) и нитрата Ag (I) марок «х.ч.» или «ч.д.а.» ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), точные концентрации которых устанавливали комплексонометрическим титрованием [9]; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ГнПК; раствор аммиака (2,0 моль/л) и раствор хлороводородной кислоты (1:1).

Спектры поглощения реагента и идентифицируемых комплексных соединений регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения $pH_{равн}$ измеряли на лабораторном pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Остаточные концентрации ионов металлов после экстракции в водной фазе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой АЭС-ИСП (ThermoCAP 6500 DUO, США).

2. Методика получения предполагаемых комплексных соединений ГнПК с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) в аммиачных средах

Для построения спектров поглощения в мерную колбу вместимостью 25,0 мл помещали 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли металла (для создания конечной концентрации раствора, равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), затем добавляли необходимое количество раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л (до образования водорастворимого аммиаката). Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГнПК в этиловом спирте, доводили до метки дистиллированной

водой и перемешивали. Замеряли $pH_{равн}$ и снимали спектры поглощения (рис. 1, 2).

Для подтверждения комплексобразования ионов металлов с ГнПК содержимое мерной колбы 25,0 мл количественно переносили в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляли 10,0 мл толуола. Время экстракционного равновесия составляло 5 мин. После чего водную фазу отфильтровывали через фильтр с синей лентой и определяли остаточную концентрацию ионов металлов методом АЭС-ИСП. Далее проводили реэкстракцию органической фазы 2 моль/л раствором H_2SO_4 , водную фазу отфильтровывали и определяли содержание ионов металлов комплексометрическим титрованием.

3. Методика получения предполагаемых комплексных соединений ГнПК с ионами Ag (I), Fe (III) в солянокислых средах

Для построения спектров поглощения в мерную колбу вместимостью 25,0 мл помещали 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли металлов (для создания конечной концентрации раствора, равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), затем добавляли необходимое количество раствора HCl (1:1) до образования водорастворимых ацидокомплексов металлов. Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГнПК в этиловом спирте, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Замеряли $pH_{равн}$ и снимали спектры поглощения (рис. 3, 4).

Образование комплексных соединений металлов с ГнПК доказывали по описанной выше методике.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–4 представлены спектры поглощения растворов реагента, ацидокомплексов

ионов Ag (I) и Fe (III) в солянокислом растворе и предполагаемых комплексных соединений ГнПК с ионами ЦМ и ионами Ag (I), Fe (III).

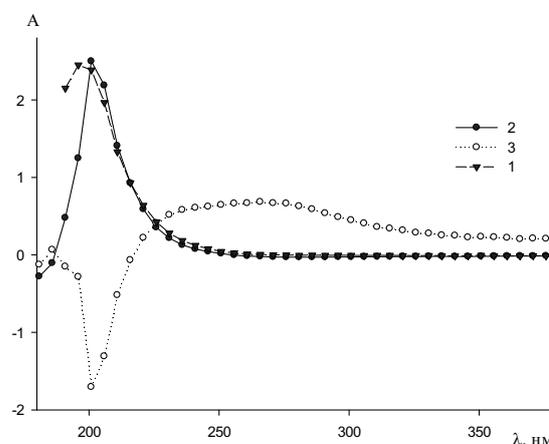


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ГнПК и предполагаемого комплексного соединения с ионами Cu (II).

1 – водный раствор реагента; 2 – аммиачный раствор реагента; 3 – смесь раствора реагента и аммиачного комплекса ионов Cu (II); $C_{Cu(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГнПК} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_{равн} = 10,5$

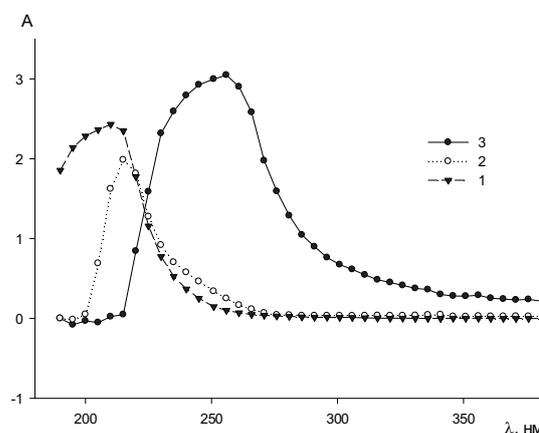


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ГнПК и предполагаемого комплексного соединения с ионами Co (II).

1 – водный раствор реагента; 2 – аммиачный раствор реагента; 3 – смесь раствора реагента и аммиачного комплекса ионов Co(II); $C_{Co(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГнПК} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_{равн} = 11,03$

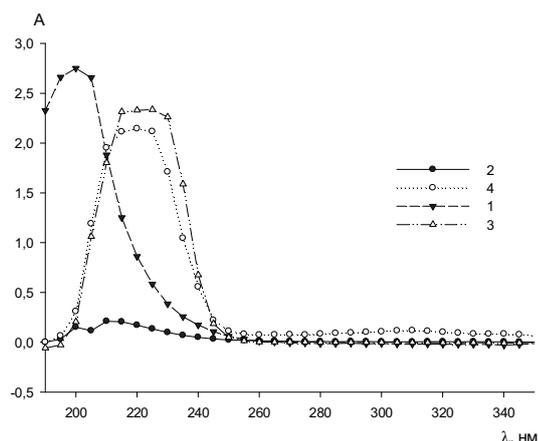


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ГнПК и предполагаемого комплексного соединения с ионами Ag (I).

1 – водный раствор реагента; 2 – солянокислый раствор реагента; 3 – ацидокомплекс ионов Ag (I) в солянокислом растворе; 4 – смесь раствора реагента и ацидокомплекса ионов Ag (I) в солянокислом растворе; $C_{Ag(I)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГнПК} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_{равн} = 0,15$

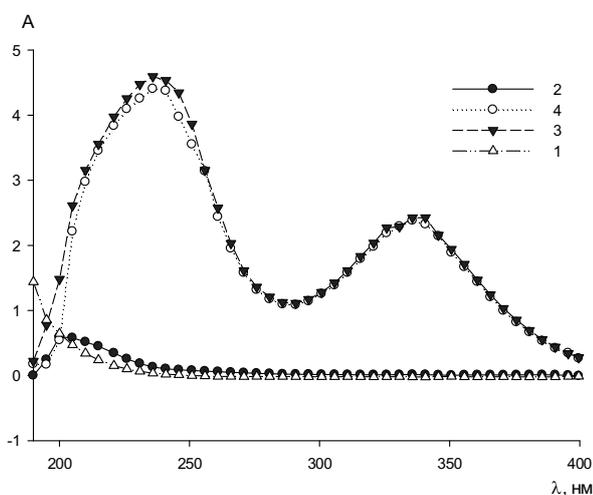


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ГнПК и предполагаемого комплексного соединения с ионами Fe (III).

1 – водный раствор реагента; 2 – солянокислый раствор реагента; 3 – ацидокомплекс ионов Fe (III) в солянокислом растворе; 4 – смесь раствора реагента и ацидокомплекса ионов Fe (III) в солянокислом растворе; $C_{Fe(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГнПК} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH_{равн} = 0,08$

При идентификации спектральных полос можно сделать следующий вывод: в результате взаимодействия ГнПК с ионами Cu (II), Co (II) и Ni (II) наблюдается батохромный сдвиг (около 40 нм); с ионами Co (II) – гиперхромный эффект. Это свидетельствует о возможном образовании комплексных соединений ГнПК с ионами металлов. Для подтверждения природы образующихся комплексов проводили их экстракцию в толуол. Степень экстракционного извлечения ионов металлов представлена в табл. 1. Так как аммиачные комплексы металлов не извлекаются в толуол (что было доказано предварительными исследованиями), количественный переход ионов металлов в органическую фазу возможен только в составе их комплексных соединений с ГнПК.

На спектрах, полученных при взаимодействии ГнПК с ионами Ag (I), наблюдается батохромный сдвиг и гиперхромный эффект спектральной полосы относительно полосы реагента, что является аргументом в пользу образования комплексного соединения. Спектральные полосы предполагаемых комплексных соединений Fe (III) с ГнПК идентичны полосам ацидокомплекса Fe (III). Была проведена экстракция предполагаемых комплексных соединений Ag (I) и Fe (III) с ГнПК, а также ацидокомплексов Ag (I) и Fe (III) в толуол. Степень извлечения ионов Ag (I) из смеси с ГнПК составила 93,24 % (табл. 1), в то время как извлечение ацидокомплекса Ag (I) в органическую фазу не наблюдалось, что подтверждает органическую природу комплексного соединения Ag (I). Извлечение Fe (III) как при экстракции предполагаемого комплекса с ГнПК, так и ацидокомплекса, в органическую фазу не было установлено. Это дает основание предположить, что в данных условиях ионы Fe (III) остаются в составе ацидокомплекса.

Таблица 1

Степень извлечения (Е, %) ионов металлов

Me ⁿ⁺	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Ag(I)
Е, %	99,74	83,96	81,34	93,24

Изучение молярных соотношений [Me(II)]:[ГнПК] в растворе проводили на примере ионов Cu (II) методом насыщения (рис. 5, а) и обработкой полученной кривой методом сдвига равновесия (рис. 5, б). Полученные результаты позволили установить в растворе образование комплексов с молярными соотношениями [Cu(II)]:[ГнПК] = 1:1 и 1:2.

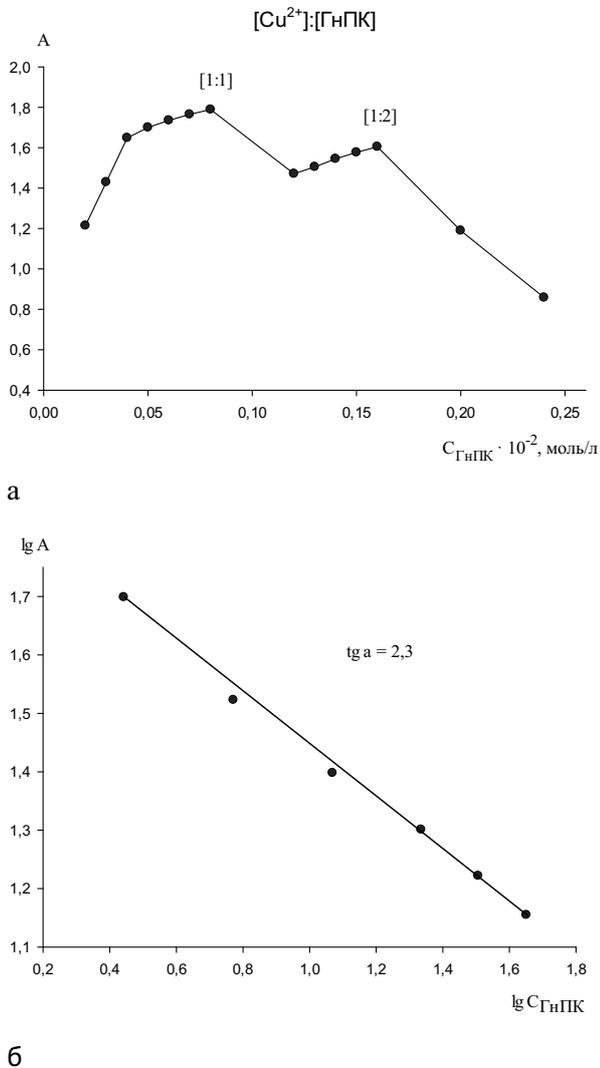


Рис. 5. Определение молярного соотношения [Cu²⁺]:[ГнПК] компонентов методом насыщения (а) и обработка кривой (а) методом сдвига равновесия (б)
 $C_{Cu(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГнПК}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $pH_{равн} = 10,5$

Библиографический список

1. Мачхошвили Р.И. Координационные соединения металлов с гидразинами: дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ, 1983. 457 с.
2. Радушев А.В., Зубарева Г.И., Чеканова Л.Г. 1,2-Диацилгидразины как собиратели для ионной флотации металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1999. № 1. С. 3–6.
3. Зубарева Г.И., Адеев С.М., Радушев А.В., Гусев В.Ю. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 1, вып. 2. С. 271–276.
4. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Ельчищева Ю.Б., Казакова Ю.В. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди (II) из аммиачных растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1090–1093.
5. Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кичигин В.И. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтеновых кислот // Известия вузов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.
6. Радушев А.В., Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 1. С. 3–8.
7. Катаев А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот VERSATIC: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2016. 141 с.
8. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., и др. Диалкилгидразиды, диацилгидразины

и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 206 с.

9. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

References

1. Machkhoshvili. R.I. Coordination compounds of metals with hydrazines. Dis. doctor of chemical Sciences. Moscow: IGIC, 1983. 457 p.
2. Radushev A.V., Zubareva G.I., Chekanova L.G. 1,2-Diacylhydrazines as collectors for ion flotation of metals. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 1999. no. 1. Pp. 3-6.
3. Zubareva G.I., Adeev S.M., Radushev A.V., Gusev V.Yu. wastewater Treatment from metal ions by flotation with the use of aliphatic carboxylic acid hydrazides. *Journal of Applied Chemistry*. 1998. Vol. 1. Vol. 2. S. 271-276.
4. Chekanova L.G., Radushev A.V., Elchishcheva Yu.B., Kazakova Yu.V., 1,2-Dibenzoylhydrazine as a reagent for the deposition of copper ions(II) from ammonia solutions. *Zhurn. Prikl. chemistries*. 2004. Vol. 77. No. 7. Pp. 1090-1093.
5. Radushev A.V., Gusev V.Yu., Bogomazova G.S., Kichigin V.I. Extraction of copper from iron-containing solutions with naphthenic acid hydrazides. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 1999. no. 6. Pp. 28-30.
6. Radushev A.V., Teterina N.N., Adeev S.M., Gusev V.Yu. Hydrazides of carboxylic acids as collectors of potassium chloride from potash ores chemistries. 1995. Vol. 68. Issue 1. P. 3-8.
7. Kataev A.V. Physical and chemical, extraction and complexing properties of functionalized tert-carboxylic acids Versatic: Dis. ... cand. chemical sciences. Perm, 2016. 141 p.
8. Radushev A.V., Chekanova L.G., Batueva T.D., and others. Diacylhydrazine, diacylhydrazine and dimethylaminohydrolase of salt. Preparation, properties and application in metal concentration processes. Yekaterinburg: Uro RAS, 2011. 206 p.
9. Schwarzenbach G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow: Chemistry, 1970, 360 p.

Об авторах

Бардина Екатерина Сергеевна,
магистрант кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ekaterina_yurovskikh@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент,
заведующий лабораторией органических
комплексобразующих реагентов
ФГБУН «Институт технической химии УрО
РАН»
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

Максимов Андрей Сергеевич,
инженер кафедры аналитической химии
и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
htb03starosta@gmail.com

About the authors

Bardina Ekaterina Sergeevna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
ekaterina_yurovskikh@mail.ru

Elchischeva Yulia Borisovna,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor at the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor, Head of the Laboratory of Organic
Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch
of RAS
3, Koroleva, Perm, Russia, 614013
larchek.07@mail.ru

Maksimov Andrey Sergeevich,
engineer of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
htb03starosta@gmail.com

Информация для цитирования:

Бардина Е.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., Максимов А.С. Исследование комплексообразования гидразид неопентановой кислоты с ионами цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 143–149. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-143-149.

Bardina E.S., Elchishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Maksimov A.S. *Issledovanie komplekso-obrazovaniia gidrazida neopentanovoi kisloty s ionami tsvetnykh metallov* [Research of the complex formation of neopentanic acid hydrazide with non-ferrous metal ions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 143–149 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-143-149.

УДК 542.61 : 547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-150-158

М.И. Дёгтев, А.А. Юминова, В.П. Кузалбаева, А.Д. Контиев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ МОЛИБДАТ И ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Исследована экстракция макро- и микроколичеств молибдат-ионов (MoO_4^{2-}) и микроколичеств вольфрамат-ионов (WO_4^{2-}) в расслаивающейся системе антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода. Изучено влияние кислотности и pH на процесс экстракции. В условиях 0,25 моль/л HNO_3 ($\text{pH}_{\text{равн}} = 1,52$) достигается высокая степень извлечения молибдат-ионов (~94 %). Степень извлечения вольфрамат-ионов в условиях 0,5 моль/л HCl ($\text{pH}_{\text{равн}} = 1,38$) не превышает 77%. Приведены сведения по влиянию неорганических высаливателей (NH_4Cl , NaCl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4) на $E(\text{Mo})$ и $E(\text{W})$, %. Максимальная степень извлечения молибдена (VI) ~ 99,2 % достигается в присутствии Na_2SO_4 (0,50–0,75 моль/л). Максимальная степень извлечения вольфрама (VI) ~ 97 % достигается в присутствии Na_2SO_4 (0,90 моль/л) или NaCl (2,5 моль/л).

Ключевые слова: расслаивающая система; экстракция, антипирин; сульфосалициловая кислота; молибдат-ионы; вольфрамат-ионы; неорганические высаливатели.

M.I. Degteev, A.A. Yuminova, V.P. Kuzalbaeva, A.D. Kontiev

Perm State University, Perm, Russia

EXTRACTION OF MOLYBDATE AND TUNGSTATE IONS IN SYSTEM WITHOUT ORGANIC SOLVENT

Extraction of macro- and microamounts of molybdate ions (MoO_4^{2-}) and microamounts of tungstate ions (WO_4^{2-}) in the stratified system antipyrine (AP) - sulfosalicylic acid (SSC) – water is investigated. The effects of acidity and pH on the process of extraction are examined. Under conditions of 0,25 mol/l HNO_3 ($\text{pH} = 1,52$) high degree of extraction of molybdate-ions (~94 %) is achieved. Under conditions of 0,5 mol/l HCl ($\text{pH} = 1,383$) degree of extraction of tungstate-ions does not exceed 77%. Effect of inorganic salting out agents (NH_4Cl , NaCl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4) on $E(\text{Mo})$ and $E(\text{W})$ % is given. The maximum degree of extraction of molybdenum (VI) ~ 99.2% is achieved in the presence of Na_2SO_4 (0,50–0,75 mol/l). The maximum degree of extraction of tungsten (VI) ~ 97% is achieved in the presence of Na_2SO_4 (0,9 mol/l) or NaCl (2,5 mol/l).

Keywords: stratified system; extraction; antipyrine; sulfosalicylic acid; molybdate ions; tungstate ions; inorganic salting-out agents.

© Дёгтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П., Контиев А.Д., 2020

Введение

В данной работе изучена экстракция молибдат- и вольфрамат-ионов в расслаивающейся системе без органического растворителя антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода в присутствии неорганических кислот, оснований и высаливателей.

Известно, что молибден (VI) экстрагируется из кислых растворов в органический растворитель в виде ионных ассоциатов, состоящих из крупного гидрофобного катиона, например соли фосфония, стибония и арсония [1], а также диантипирилметания (или его гомолога) и комплексного аниона металла [2–5]. Экстракция молибдена из кислой среды (0,01–2 н. HCl) в виде внутримолекулярного соединения α – бензоиноксимата $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ в CHCl_3 является селективным методом его отделения [6, 7]. Из среды 6–7 н. HCl молибден экстрагируется в виде хлоридного комплекса диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем, изоамиловым спиртом [8–9]. Из разбавленной соляной кислоты (pH~1) молибден экстрагируется в виде купфероната хлороформом [10] или изоамиловым спиртом [9].

Для количественного определения вольфрама часто применяется тиоцианат и дитиол, с которыми элемент образует комплексные соединения. В среде 10 н. HCl комплекс с дитиолом экстрагируется в амилацетат и бутилацетат, а тиоцианатный комплекс можно экстрагировать в диэтиловый и изопропиловый эфир [11, 12]. Осадок купферата вольфрама извлекается изоамиловым спиртом в среде 6 н. H_2SO_4 [13]. N-бензоил-N-фенилгидроксиламин образует с вольфрамом внутримолеку-

лексное соединение в среде 4 н. HCl, количественно экстрагируемое хлороформом [14]. Из щелочных растворов вольфрамата натрия элемент количественно извлекается аминами или солями четвертичных аммониевых оснований [15].

Нами было исследовано извлечение макро- и микроколичеств молибдат-ионов и микроколичеств вольфрамат-ионов в органическую фазу (ОФ) водной расслаивающейся системы АП – ССК – H_2O в присутствии неорганических кислот, оснований и высаливателей.

Экспериментальная часть

Экстракцию MoO_4^{2-} из водной расслаивающейся системы АП – ССК – H_2O осуществляли в делительных воронках на 50 мл. Объем водной фазы был постоянным – 10,0 мл. В воронку помещали раствор 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ до достижения концентрации 0,01 моль/л, приливали 2,0 моль/л растворы АП (3,00 мл) и ССК (1,50 мл), вносили соответствующую навеску высаливателя и необходимый объем до 10 мл доводили дистиллированной водой. Делительные воронки встряхивали на шейкере LOIPLS-220 (300 об/мин) в течение 5 мин и оставляли до полного расслоения и просветления фаз на 30 мин. При необходимости дополнительно вводили в воронки неорганические кислоты (HNO_3) или щелочь (KOH) для создания определенного значения pH среды. По сути, расслаивание водной системы АП – ССК – H_2O на две жидкие «самостоятельные» фазы (ОФ и ВФ) и извлечение ионов металлов в ОФ объединены в один одноступенчатый процесс.

Распределение макроколичеств ионов молибдена (VI) между фазами устанавливали комплексонометрически, определяя содержание молибдена (VI) отдельно в водной и органической фазах [16].

Распределение микроколичеств молибдат-ионов ($\leq 100,0$ мкг) исследовали также в делительных воронках, по схеме приведенной выше для макроколичеств.

Экстракцию WO_4^{2-} проводили в градуированных пробирках на 10 мл с притертыми пробками. В пробирку вносили стандартный раствор вольфрамата натрия, 2М растворы АП (3 мл) и ССК (1,5 мл), а затем доводили общий объем смеси до 10 мл дистиллированной водой. Пробирку энергично встряхивали в течение 3 мин, при этом водная фаза формировалась сверху. После отстаивания и полного расслоения системы органическую и водные фазы разделяли и количественно переносили в мерные колбы на 50 мл, доводя до метки дистиллированной водой. С целью количественного переноса органической фазы последнюю предварительно растворяли в теплой воде. Для достижения оптимального значения рН в систему дополнительно вводили неорганическую кислоту (HCl) или щелочь (NaOH). Помимо этого с целью повышения степени извлечения в систему вносили навески высаливателей (NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$).

Количественное определение микроколичеств вышеперечисленных элементов в ОФ проводилось атомно-эмиссионным методом с применением индуктивно-связанной плазмы.

Результаты и их обсуждение

Для установления общих закономерностей извлечения молибдена (VI) в расслаивающихся системах без органического растворителя рассмотрена система, образованная антипирином и сульфосалициловой кислотой. Необходимо отметить возможность расслаивания такой системы не только в присутствии неорганической кислоты, но и неорганического основания, например KOH, что сообщалось ранее в работах [17–19].

Максимальная степень извлечения молибдат-ионов (93,6%) наблюдается при концентрации азотной кислоты 0,025 моль/л, $pH_{равн} = 1,52$. Дальнейшее увеличение концентрации $HNO_3 > 0,05$ моль/л уменьшает извлечение молибдат-ионов, однако при $C(HNO_3)$, равной 0,2 моль/л, $E(MoO_4^{2-})$ составляет 87,7%. Введение KOH оказывает большее влияние на экстракцию элемента и при $C(KOH)$, равной 0,2 моль/л, его извлечение не превышает 16%. По-видимому, это связано, с одной стороны, с нейтрализацией ССК и образованием сульфосалицилата калия, что приводит к нарушению отношения концентраций АП : ССК и, как следствие, к уменьшению объема ОФ и $E(MoO_4^{2-})$, %. С другой стороны, Mo (VI) переходит в устойчивую форму K_2MoO_4 , что также является причиной уменьшения $E(MoO_4^{2-})$.

Если проанализировать влияние значений рН на коэффициент распределения молибдена, то очевидно, что максимальное извлечение элемента достигается в интервале $pH = 1,35–1,55$ (рис. 1).

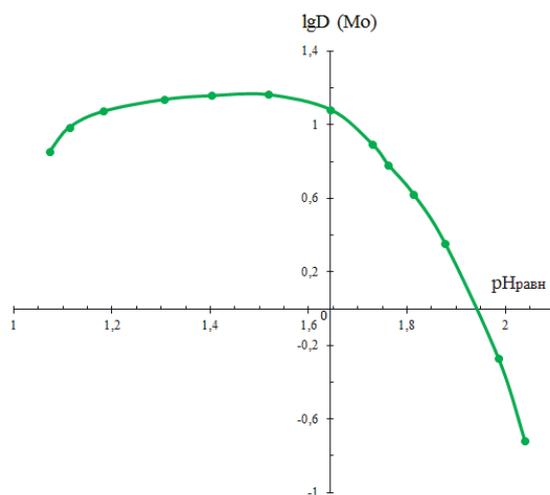


Рис. 1. Зависимость логарифма степени извлечения ионов молибдена (VI) из 0,01 моль/л раствора от pH_{равн} в системе АП – ССК – H₂O (моль/л: АП/ССК = 0,60/0,30; V_{общ.} = 10,0 мл)

С целью повышения степени извлечения молибдена (VI) исследовано влияние на этот процесс ряда неорганических солей-высаливателей (NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄). При этом дополнительно вводили 0,25 мл 1,0 моль/л HNO₃ для создания оптимального значения pH_{равн} (1,52). Полученные результаты показали, что максимальную степень извлечения MoO₄²⁻ обеспечивают 1,25 моль/л (NH₄)₂SO₄ (98,5%), и 1 моль/л Na₂SO₄ (99,2%). Необходимо отметить, что введение высаливателя увеличивает объем органической фазы почти вдвое (V_{ОФ} = 2,2 мл, табл. 1). По высаливающей способности, увеличивающей E(Mo),%, неорганические соли расположены в последовательности: Na₂SO₄ > (NH₄)₂SO₄ > NH₄NO₃ > NH₄Cl.

В оптимальных условиях расслаивания водной системы АП – ССК – H₂O – Na₂SO₄ построена изотерма экстракции молибдена (VI). Насыщение ОФ происходит при общей концентрации элемента в системе равной 0,53 моль/л, при этом концентрация молибдена (VI) в органической фазе составляет 0,41 моль/л. Оказалось, что с увеличением общего количества молибдена степень его извлечения в органическую фазу возрастает.

Исследования по экстракции микроколичеств молибдат-ионов из нитратных растворов подтвердили те же оптимальные условия (АП:ССК=2:1, V_{вф}=10,0 мл, pH=1,52, наличие высаливателя – Na₂SO₄), которые были предложены при извлечении макроколичеств молибдат-ионов ранее.

Влияние концентрации высаливателя на степень извлечения молибдена (VI) из его 0,01 моль/л раствора в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O (V_{общ.} = 10,0 мл, pH = 1,52)

C _{выс.} , моль/л	Степень извлечения молибдена (VI),%							
	NH ₄ NO ₃		NH ₄ Cl		(NH ₄) ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄	
	E, %	V _{Оф} , мл	E, %	V _{Оф} , мл	E, %	V _{Оф} , мл	E, %	V _{Оф} , мл
0,10	90,3	1	89,4	0,9	96,1	1	96,7	1,1
0,25	82,5	0,9	86,6	0,9	96,5	1,1	97,7	1,3
0,50	64,8	0,9	81,8	0,6	97,5	1,3	98,8	1,7
0,75	42,7	0,5	80,7	0,8	98,3	1,7	98,9	1,9
1,00	-	-	83	0,9	98,5	1,9	99,2	2,2

В ходе изучения экстракции макроколичеств вольфрамат-ионов (0,01 моль/л) в расслаивающейся системе АП – ССК – H₂O было выявлено выпадение осадка, который связан, по-видимому, с образованием вольфрамовой кислоты. В дальнейшем проводили исследования по распределению микроколичеств вольфрама (100 мкг) между органической и водной фазами. Выявлено, что достижение максимальной степени извлечения микроколичеств WO₄²⁻ (76,6%) возможно путем введения в систему 0,5 мл 1 моль/л раствора HCl.

Дальнейшее увеличение кислотности приводит к уменьшению извлечения и гомогенизации смеси за счет взаимодействия кислоты с антипирином. В случае добавления 0,5 мл 1 моль/л раствора NaOH степень извлечения составляет 67,3%. При добавлении большего количества щелочь вступает во взаимодействие с ССК, что значительно понижает объем органической фазы и способствует гомогенизации. Зависимость степени извлечения от кислотности среды приведена на рис. 2.

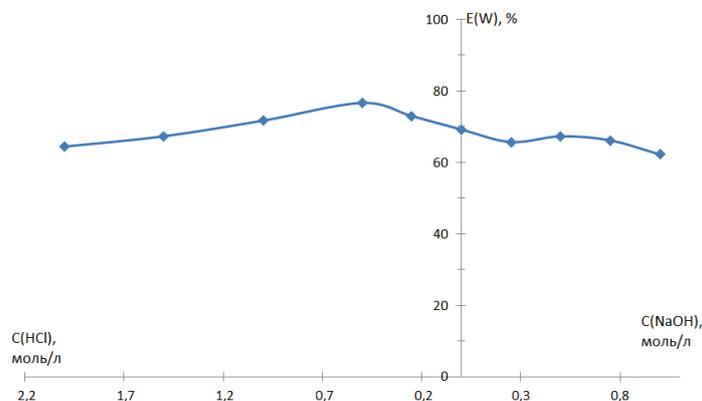


Рис.2. Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-5}$ М WO₄²⁻ от кислотности среды в системе АП – ССК – H₂O (C_{АП} = 0,60 моль/л, C_{ССК} = 0,30 моль/л; C_{HCl} = 1,0 моль/л; C_{NaOH} = 1,0 моль/л)

Система существует в достаточно узком интервале рН (от 1,09 до 1,85), выход за пределы которого сопровождается гомогенизацией. Оптимальное значение рН для проведения

экстракции WO_4^{2-} соответствует 1,38 единицам. Сведения о влиянии рН на степень извлечения приведены на рис. 3.

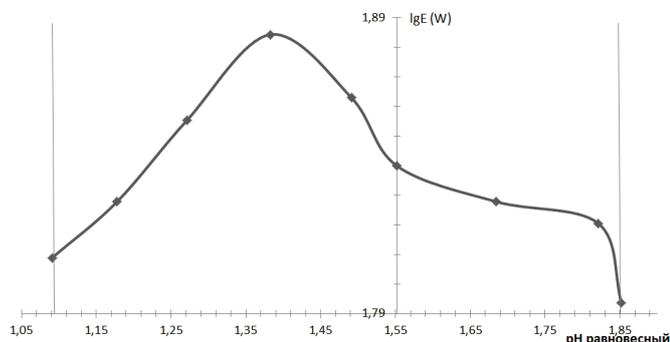


Рис.3. Зависимость логарифма степени извлечения $1 \cdot 10^{-5}$ М WO_4^{2-} от $pH_{равн}$ в системе АП – ССК – H_2O ($C_{АП} = 0,60$ моль/л, $C_{ССК} = 0,30$ моль/л).

Для количественного извлечения вольфрамат-ионов в систему вносились неорганические высаливатели (Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, $NaCl$, $NaNO_3$). Оптимальное значение рН (1,38) было создано добавлением 0,5 мл 1 моль/л HCl . Максимальное извлечение вольфрама наблюдается в присутствии 0,9М Na_2SO_4 (97%);

1,5М $(NH_4)_2SO_4$ (96%) и 2,5М $NaCl$ (97%). $NaNO_3$ проявляет меньшую высаливающую способность. Кроме того, действие высаливателей увеличивает объем органической фазы в два раза (с 1 мл до 2 мл). Полученные данные представлены на рис. 4.

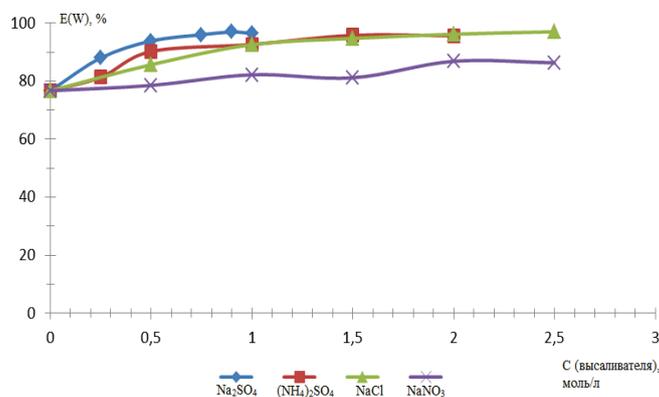


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов вольфрама(VI) от концентрации высаливателей ($C_{АП} = 0,60$ моль/л, $C_{ССК} = 0,30$ моль/л, $C_{HCl} = 0,5$ моль/л)

Оценивая приведенные результаты, можно отметить, что водная экстракционная система, образованная антипирином и сульфосалициловой кислотой с добавлением высаливателя, позволяет количественно извлекать макро- и микроколичества молибдена (VI) (в присутст-

вии HNO_3) и микроколичества вольфрама (VI) (в присутствии HCl), что дает возможность ее применения для экстракции этих элементов из различных по составу объектов.

Заклучение

Исследована возможность извлечения молибдат- и вольфрамат-ионов из растворов в расслаивающейся системе, образованной антипирином и сульфосалициловой кислотой. Показано влияние природы кислоты, кислотности среды и неорганических высаливателей на распределение MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} между водной и органической фазами. В оптимальных условиях извлечения построена изотерма экстракции молибдена (VI), свидетельствующая о высокой экстракционной емкости ОФ.

Литература

1. *Иванов В.М., Бусев А.И., Соколова Т.А.* Экстракция в аналитической химии вольфрама // Журнал аналитической химии. 1975. Т. 30, вып. 9. С. 1784–1800.
2. *Тананайко М.М., Горенштейн Л.И., Жидик Л.Г.* Диантипирилметанпирокатехинатный комплекс молибдена и его аналитическое применение // Украинский химический журнал. 1970. Т 36, вып. 7. С. 703–706.
3. *Шевчук И.А., Дегтяренко Л.И.* Определение микроколичеств высокомолекулярных органических оснований // Заводская лаборатория. 1968. Т 34, № 8. С. 932–934.
4. *Акимов В.К., Бусев А.И.* Диантипирилпропилметан как аналитический реагент // Заводская лаборатория. 1972. Т 38, № 1. С. 3–5.
5. *Подчайнова В.Н., Долгорев А.В., Хазимова Л.А., Макаренко Н.П.* Фотометрическое определение молибдена (VI) дитиопирилметаном // Межвуз. сб. науч. трудов «Органические реагенты в аналитической химии» / Перм. гос. ун-т. Пермь, 1981. С. 82–86.
6. *Умланд Ф.* Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531 с.
7. *Will F., Yoe J.* Colorimetric determination of molybdenum with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate // Analytica Chimica Acta. 1953. Vol. 8. P. 546–557.
8. *Бусев А.И., Фролкина В.А.* Механизм экстракции молибдена (V) из солянокислых растворов. // Журнал неорганической химии. 1969. Т.14, вып.5. С.1289–1295.
9. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 324 с.
10. *Peng P., Sandell E.B.* Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α -benzoinoxime extraction // Analytica Chimica Acta. 1963. Vol. 29. P. 325–334.
11. *Elwell W.T., Wood D. F.* Analytical chemistry of molybdenum and tungsten // Pergamon Press. 1971. P. 31–32.
12. *Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А.* Аналитическая химия вольфрама // М.: «Наука», 1976. С. 57–68.
13. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов / пер. с англ. Г.В. Корпусова М.: «МИР», 1964. 795 с.
14. *Мазуренко Е.А.* Справочник по экстракции. Киев: «ТЕХНІКА», 1972. 151 с.
15. *Киндяков П.С.* Химия и технология редких и рассеянных элементов. М: «Высш. шк.» 1976. С. 266–267.
16. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
17. *Дёгтев М. И., Юминова А.А., Максимов А.С.* Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя // Вода: химия и экология. 2015. № 10(88). С. 75–81.

18. Дёгтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н., Копылова М.Д. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. № 1(13). С. 28–39.
 19. Дёгтев М. И., Юминова А.А., Копылова М.Д. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя // Приволжский научный вестник. 2013. № 11(27). С. 32–36.
- References**
1. Ivanov, V.M., Busev, A.I. and Sokolova T.A. (1975), «Extraction of tungsten in analytical chemistry », *Journal of analytical chemistry*. Vol. 30, no. 9. p. 1784–1800 (In Russ.).
 2. Tananayko, M.M., Gorenstein, L.I. and Zhidik, L.G. (1970), «Diantipyrylmethanepyrocatechinate molybdenum complex and its analytical application», *Ukrainian Chemical Journal*. Vol. 36, no. 7. p. 703–706 (In Russ.).
 3. Shevchuk, I.A. and Degtyarenko, L.I. (1968), «Determination of micro quantities of high molecular weight organic bases», *Industrial Laboratory*. Vol. 34. no. 8, p. 932–934 (In Russ.).
 4. Akimov, V.K. and Busev, A.I. (1972) «Diantipyrylpropylmethane as an analytical reagent», *Industrial Laboratory*. Vol. 38. no. 1. p. 3-5 (In Russ.).
 5. Podchaynova, V.N., Dolgorev, A.V., Khazemova, L.A. and Makarenko, N.P. (1981), «Photometric determination of molybdenum (VI) with dithiopyrylmethane», *Interacademic collection of scientific papers "Organic reagents in analytical chemistry"*, Perm: Perm University. p. 82–86 (In Russ.).
 6. Umland, F. *Complex compounds in analytical chemistry: theory and practice of application*. Mir, Moscow, Russia. 531 p.
 7. Will, F. and Yoe, J. (1953), «Colorimetric determination of molybdenum with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate», *Analytica Chimica Acta*. Vol. 8. p. 546–557.
 8. Busev, A.I. and Frolkina, V.A. (1969), «The mechanism of extraction of molybdenum (V) from hydrochloric acid solutions», *Journal of inorganic chemistry*. Vol.14, no 5. p.1289–1295 (In Russ.).
 9. Marchenko, Z. *Photometric determination of elements*. Mir, Moscow, Russia. 332 p.
 10. Peng, P. and Sandell, E.B. «Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α -benzoinoxime extraction», *Analytica Chimica Acta*. 1963. Vol. 29. p. 325–334.
 11. Elwell W.T. and Wood D. F. (1971). *Analytical chemistry of molybdenum and tungsten*. Pergamon Press. p. 31-32.
 12. Ivanov, V.M., Busev, A.I. and Sokolova T.A. (1976). *Analytical chemistry of tungsten*. Nauka, Moscow, Russia. p. 57-68.
 13. Sendel E. B. (1964). *Colorimetric determination of traces of metals*. Mir, Moscow, Russia. 795 p.
 14. Mazurenko E. A. (1972). *Handbook of extraction*. Tekhnika, Kiev. 151 p.
 15. Kindyakov P.S. (1976). *Chemistry and technology of rare and trace elements*. Vysshaya Shkola, Moscow, Russia. p. 266-267.
 16. Schwarzenbach, G. and Flashka G. (1970), *Complexometric titration*. Chemistry, Moscow, Russia. 360 p.
 17. Degteev, M.I., Yuminova, A.A. and Maksimov A.S. (2015), « Concentration method of trace amounts of gallium, indium, iron (III), scan-

- dium and thallium (III) without the use of an organic solvent», *Water: chemistry and ecology*. no. 10 (88). p. 75–81 (In Russ.).
18. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Popova, O.N. and Kopylova, M.D. (2014), «The exfoliating system with antipyrine and sulfosalicylic acid for the extraction of metal ions», *Bulletin of*

Perm University. Series «Chemistry». no. 1 (13). p. 28–39 (In Russ.).

19. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Kopylova M.D. (2013), «Distribution of iron (III) ions in the exfoliating system of antipyrine, sulfosalicylic acid and salting out agent», *Privolzhsky scientific bulletin*. no. 11 (27). p. 32–36 (In Russ.).

Об авторах

Дёгтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
anchem@psu.ru

Юминова Александра Александровна,
кандидат химических наук, доцент
кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
aleks3004@list.ru

Кузалбаева Виктория Павловна,
магистр кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vkuzalbaeva@gmail.com

Контиев Антон Дмитриевич,
студент кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kontiev.anton@yandex.ru

About the authors

Degtev Mikhail Ivanovich.
doctor of chemistry, professor, the head of a chair
of analytical chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
anchem@psu.ru

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna,
candidate of chemistry, docent of analytical
chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
aleks3004@list.ru

Kuzalbayeva Viktoriya Pavlovna,
magister of analytical chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
vkuzalbaeva@gmail.com

Kontiev Anton Dmitrievich,
student of analytical chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
kontiev.anton@yandex.ru

Информация для цитирования:

Дёгтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П., Контиев А.Д. Экстракция молибдат и вольфрамат-ионов в системе без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 150–158. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-150-158.

Degtev M.I., Iuminova A.A., Kuzalbaeva V.P., Kontiev A.D. *Ekstraktsiia molibdat i vol-framat-ionov v sisteme bez organicheskogo rastvoritelja* [Extraction of molybdate and tungstate ions in system without organic solvent] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 150–158 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-150-158.

УДК 547-386, 54-412.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-159-168

М.С. Салтыкова¹, Ю.Б. Ельчищева¹, Л.Г. Чеканова², И.Г. Мокрушин¹, П.Т. Павлов¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,

²Институт технической химии, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Cu (II), Co (II) И Ni (II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

Изучены процессы комплексообразования ионов Cu (II), Co (II) и Ni (II) в аммиачных растворах с диацилгидразинами (ДАГ) неопентановой кислоты: 1,2-динеопентаноил- (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразином (НБГ). Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых и кондуктометрического титрования установлено образование в растворах комплексных соединений с соотношениями [M(II)]:[ДАГ]=1:1 и 1:2. Препаративно выделен комплекс ДНГ с Cu (II) (1:1), состав которого подтвержден данными ИК-спектроскопии, элементного и термического анализов. Рассчитано ПР осадка комплекса и константа реакции комплексообразования.

Ключевые слова: диацилгидразины; комплексообразование; цветные металлы, органический лиганд.

M.S. Saltykova¹, Y.B. Elchishcheva¹, L.G. Chekanova², I.G. Mokrushin¹, P.T. Pavlov¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF DIACYLHYDRAZINES OF NON-PENTANE ACID WITH Cu (II), Co (II) AND Ni (II) IONS IN AMMONIA MEDIA

The complexation processes of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in ammonia solutions with diacylhydrazines of non-pentane acid (DAH): 1,2-dineopentanoyl- (DNH) and 1-neopentanoyl-2-benzoylhydrazine (NBH) were studied. Using saturation, equilibrium shift, curve intersection, and conductometric titration, the formation of complex compounds with the ratios [M (II)]:[DAH] = 1:1 and 1:2 was established. The DNH complex with Cu (II) (1:1) was preparatively isolated, the composition of which was confirmed by the data of IR spectroscopy, elemental and thermal analyzes. The SP precipitate of the complex and the complexation reaction constant are calculated.

Keywords: diacylhydrazines; complexation; non-ferrous metals, organic ligand.

Введение

В основе практического использования органических реагентов в жидкостной экстракции, сорбции, флотации, которые, в свою очередь, находят широкое применение в гидрометаллургии, технологии обогащения полезных ископаемых, переработки техногенного сырья [1], лежит понимание процессов, протекающих в растворах при взаимодействии лигандов с ионами металлов.

Одним из перспективных классов реагентов для концентрирования и разделения элементов являются 1,2-диацилгидразины (ДАГ), образующие прочные хелатные комплексы с ионами d-элементов. К настоящему времени достаточно подробно изучены свойства комплексных соединений симметричных и несимметричных 1,2-диацилгидразинов алифатических кислот нормального строения. Ряд реагентов предложен для практического применения в качестве собирателей для флотации минералов и ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и др. [2].

Одним из вариантов изменения физико-химических свойств как самих реагентов, так и их комплексных соединений (прочность, растворимость) является введение в их структуру разветвленного в α -положении к функциональной группе радикала, например, неопентановой (триметилуксусной) кислоты. Ранее [3] нами были исследованы физико-химические свойства 1,2-динеопентаноил- (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ), определяющие возможность их применения в качестве реагентов для флотационных процессов концентрирования цветных металлов.

Целью данной работы являлось изучение процессов комплексообразования в растворах 1,2-диацилгидразинов неопентановой кислоты с ионами Cu (II), Co (II) и Ni (II).

Экспериментальная часть

1. Реагенты и приборы

В работе использовали стандартные водные растворы сульфатов меди (II), кобальта (II) и никеля (II) ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), концентрации которых устанавливали комплексонометрическим титрованием [4]; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольные растворы ДНГ и НБГ; растворы аммиака (моль/л: 2,0, 0,1); этиловый спирт; толуол.

Значения pH растворов измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария). Для получения УФ-спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Остаточные концентрации ионов Cu (II), Co (II) и Ni (II) после осаждения и экстракции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Thermo ICAP 6500 DUO, США). ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker, Германия). Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS-932 (LECO Corporation, США). Термический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter и квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C Aeolos (Netzsch, Германия).

2. Методика осаждения Cu (II) и Co (II) из аммиачных сред

Комплексообразование реагентов с ионами Cu (II) и Co (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки нерастворимы в воде и обычных растворителях. Для изучения зависимости степени осаждения ионов Cu (II) и Co (II) (S, %) от pH среды в мерную колбу

объемом 25,0 мл вносили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли металла для создания конечной концентрации раствора, равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем добавляли различные количества раствора аммиака с концентрациями 0,1, 2,0 моль/л для создания заданного значения pH. Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора реагента в этиловом спирте, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Выдерживали раствор 5 мин. Затем фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой. В фильтрате определяли $pH_{\text{равн}}$ и остаточное содержание ионов металлов атомно-эмиссионным методом. Эффективность осаждения (S, %) рассчитывали по формуле

$$S = \frac{C_0 - C_{\text{водн}}}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л; $C_{\text{водн}}$ – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

Определение молярных соотношений [M(II)]:[ДАГ] проводили методом насыщения по вышеописанной методике. В случае исследования комплексообразования ионов Co(II) с ДНГ проводили в варианте экстракции-реэкстракции: полученное комплексное соединение (25,0 мл) количественно переносили в делительную воронку, добавляли 5,0 мл толуола, встряхивали в течение 5 мин. В водной фазе определяли остаточное содержание ионов Co(II) атомно-эмиссионным методом. Далее проводили реэкстракцию: добавляли к органической фазе 5,0 мл 1 моль/л серной кислоты. Реэкстракт фильтровали через фильтр с синей лентой и определяли содержание Co(II) комплексонометрическим методом [6]. Найденные молярные соотношения были подтверждены методом сдвига равновесий [5].

3. Методика спектрофотометрического определения Ni(II) с ДНГ в аммиачной среде

Комплексообразование ДНГ с ионами Ni(II) не сопровождалось образованием труднорастворимых осадков. Поэтому закономерности комплексообразования изучали спектрофотометрическим методом. Были сняты и идентифицированы спектры поглощения растворов ДНГ и комплекса ДНГ с ионами Ni(II) в аммиачной среде. Природу и область существования образуемого комплексного соединения доказывали методом экстракции-реэкстракции, как было описано выше. Были найдены молярные соотношения [Ni(II)]:[ДНГ] методом насыщения и сдвига равновесий.

4. Комплексообразующие свойства реагентов

ДАГ осаждают ионы Cu(II) в достаточно широком интервале pH 5,0–10,5. Максимальная степень осаждения составляет 99,99% (рис. 1). Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5 мин.

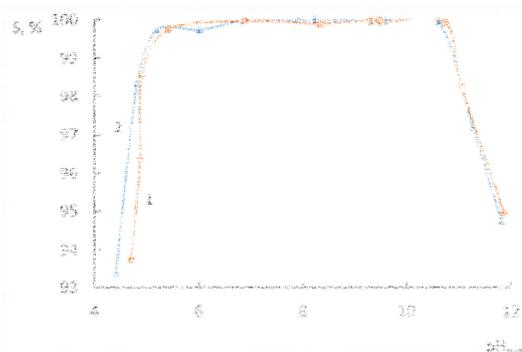
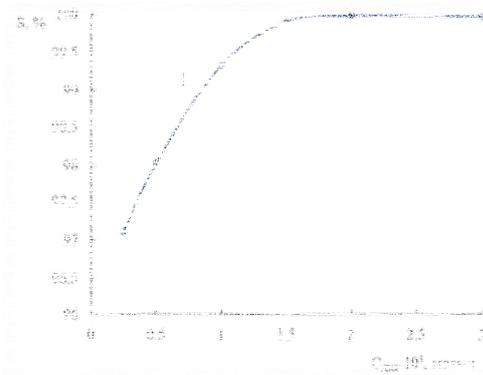


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu(II) от $pH_{\text{равн}}$ раствора; 1 – ДНГ, 2 – НБГ; $C_{\text{Cu(II)}} = 71,4$ мг/л; [Cu(II)]:[ДАГ] = 1:2; аммиачная среда

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что в более щелочных средах

(pH > 10,5) степень извлечения ионов Cu (II) ДАГ понижается вследствие конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов Cu (II).

Изучение молярных соотношений [Cu(II)]:[ДАГ] проводили методами насыще-



ния, сдвига равновесий (рис. 2) и пересечения кривых (рис. 3) [6] и кондуктометрического титрования. Полученные результаты позволили установить соотношения [Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1 и 1:2 и [Cu(II)]:[НБГ] = 1:1 и 1:2.

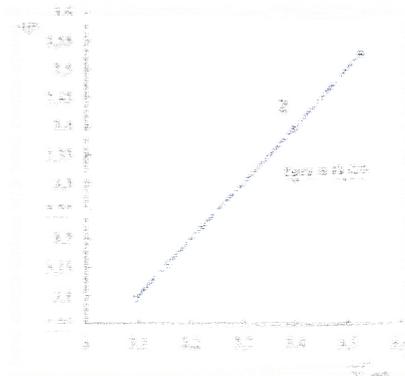


Рис. 2. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu (II) ДНГ от концентрации реагента (1); 2 – обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий; ε – сорбционное отношение; $C_{исх}(ДНГ) = C_{исх}(Cu(II)) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

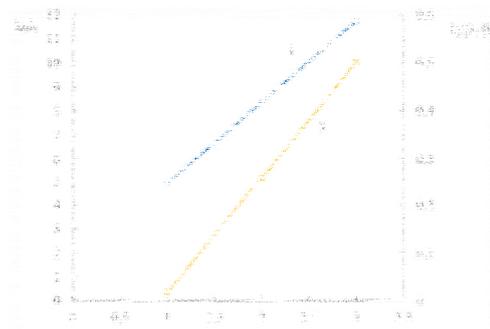
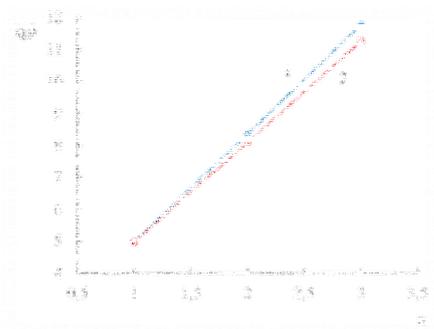


Рис. 3. Обработка кривой насыщения методом пересечения кривых; 1 – $C_{ДНГ} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2 – $C_{ДНГ} = 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 – обработка (2) в координатах $\lg(\beta_1/\beta_2)$

Реагенты количественно извлекают ионы Co (II) в диапазоне pH 8,3–10,7. Максимальная степень осаждения Co (II) составляет 99,92% (ДНГ) и 99,83% (НБГ) (рис. 4). Найденные молярные соотношения [Co(II)]:[ДНГ] методом насыщения и сдвига равновесий представлены на рис. 5 и рис. 6. Результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования и позволили установить соотношение [Co(II)]:[ДНГ] = 1:1 и 1:2. В случае построения кривой насыщения в варианте «экстракция–резэкстракция» обработка методом сдвига рав-

новесий изменяется, и уравнение приобретает следующий вид [5]:

$$\lg \frac{E_{i,c}}{E_{0,c} - E_{i,c}} = \lg(\beta_n K_{D,n}) + n \lg[R]_B,$$

где β_n – общая константа устойчивости комплекса, n – число лигандов, приходящихся на один ион металла, $K_{D,n}$ – константа распределения комплексного соединения между водной и органической фазами. Тогда при построении графика $\lg \frac{E_{i,c}}{E_{0,c} - E_{i,c}} - \lg[R]_B$ тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен n .

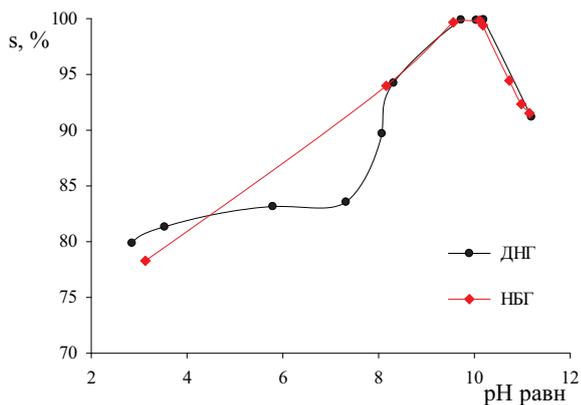


Рис. 4. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Co (II) из аммиачных растворов с ДНГ и НБГ от $pH_{равн}$ раствора; $C_{Co(II)} = 69,9$ мг/л, $[Co(II)]:[ДНГ]=[Co(II)]:[НБГ]=1:2$

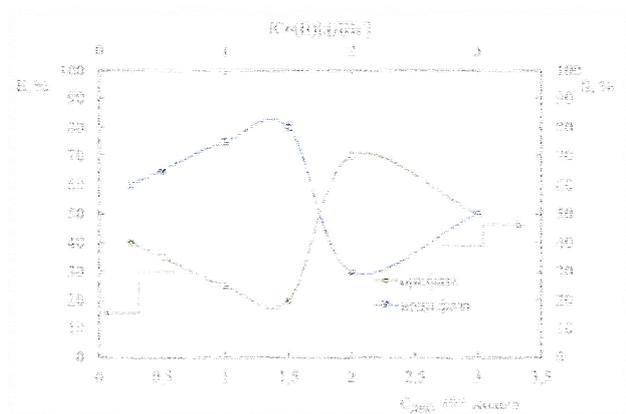


Рис. 5. Зависимость степени извлечения (E, %) и степени осаждения (S, %) Co(II) с ДНГ от концентрации реагента; $C_{Co(II)} = 69,9$ мг/л, $pH_{равн} \sim 10,0$

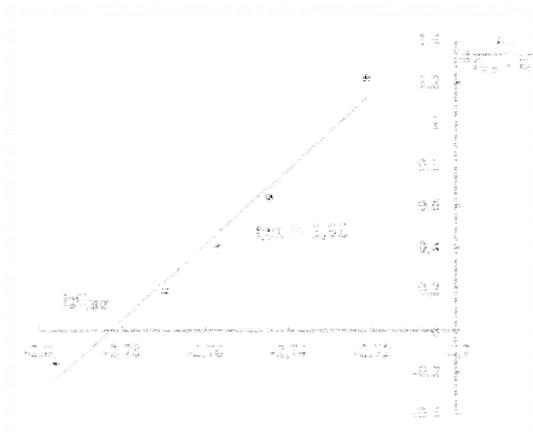


Рис. 6. Обработка кривой насыщения для ДНГ методом сдвига равновесий

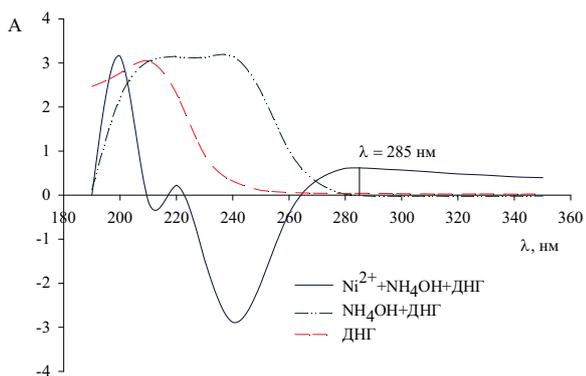


Рис. 7. Спектры поглощения растворов ДНГ и его комплекса с Ni (II) в аммиачной среде; $C_{ДНГ} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Ni(II)} = 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см

На рис. 7 представлены спектры поглощения растворов ДНГ и его комплекса с ионами Ni (II) в аммиачной среде. Максимальное поглощение комплексного соединения составляет 285 нм.

Наблюдается батохромный сдвиг образующегося комплекса относительно полосы поглощения реагента, который составляет 45 нм.

При изучении комплексообразования ионов Ni (II) с ДНГ было доказано, что область существования комплекса находится в интервале pH 9,0– 10,0. Максимальная степень извлечения Ni (II) составляет 94,62% (рис. 8). Исследование молярных соотношений $[Ni(II)]:[ДНГ]$ методом насыщения позволило установить соотношения 1:1 и 1:2 (рис. 9). Полученные соотношения были подтверждены методом сдвига равновесий (рис. 10, 11). Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий имеет следующий вид [5]:

$$l_H \frac{A_1}{A_0 - A_1} = l_H \beta_n + n l_H [R_1].$$

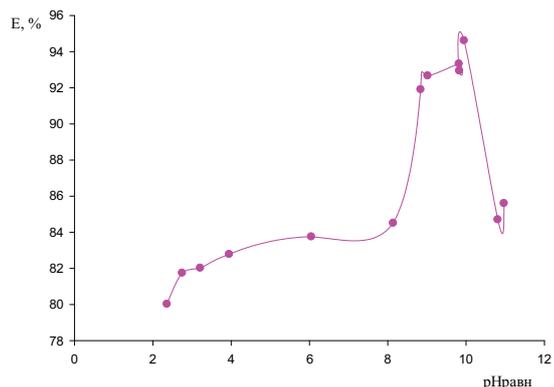


Рис. 8. Зависимость степени извлечения (E, %) ионов Ni(II) из аммиачных растворов ДНГ от pH_{равн} раствора; C_{Ni(II)} = 66,0 мг/л, [Ni(II)]:[ДНГ]=1:2

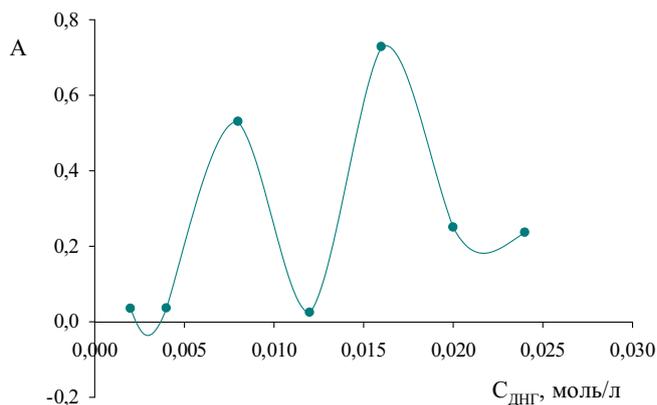


Рис. 9. Изучение молярных соотношений [Ni(II)]:[ДНГ] методом насыщения; C_{исх}(ДНГ) = C_{исх}(Ni(II)) = 1,0·10⁻² моль/л; λ = 285 нм, l = 1 см

Рис. 10. Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий; [Ni(II)]:[ДНГ]=1:1

Рис. 11. Обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий; [Ni(II)]:[ДНГ]=1:2

5. Препаративное выделение комплекса

Был препаративно выделен комплекс из аммиачной среды в условиях осаждения (pH~9,4) при взятом соотношении [Cu(II)]:[ДНГ] = 1:2 [7]. Комплексное соединение представляет собой осадок красно-коричневого цвета. Для определения строения

выделенного соединения были проанализированы ИК-спектры лиганда и комплекса (табл. 1), а также выполнен элементный анализ (табл. 2). Выделенный комплекс нерастворим в воде и обычных органических растворителях.

Таблица 1

Частоты валентных колебаний (см⁻¹) в ИК-спектрах 1,2-динеопентаноилгидразина и его комплекса с Cu (II) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	v(C=N)	v(C-O)	v(C=O)	v(N-H)	v(Cu-L)	v(H ₂ O)
ДНГ	-	-	1660 1680	3121 3277	-	-
[Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1	1559	1218	1602	-	609	3195

В ИК-спектрах комплекса [Cu(II)]:[ДНГ] отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям N–H и C=O связей. Появляются полосы поглощения C=N и C–O связей. Это подтверждает предположение о том, что в комплексообразовании с ионами Cu (II) участ-

вует дважды депротонированная форма ДНГ (L²⁻).

Элементный анализ комплекса показал, что практические результаты наиболее близки к теоретическим расчетам для комплекса состава [CuL·2H₂O] (табл. 2).

Таблица 2

Элементный анализ комплекса [CuL·2H₂O]

Соединение	Практические, %			Теоретические, %		
	С	N	H	С	N	H
[CuL·2H ₂ O]	47,48	10,96	7,92	40,33	9,41	7,45

Присутствие кристаллизационной воды в комплексе подтверждается данными термического анализа: потеря массы образца комплекса (12,10%) сопровождается эндотермическим эффектом при 180°С. Содержание Cu (II) по данным термического анализа составило 22,72%, что близко к ее теоретическому содержанию (21,33%).

На основании данных ИК-спектров, элементного и термогравиметрического анализа можно предположить следующую структурную формулу выделенного комплекса ДНГ с ионами Cu (II) (рис.12):

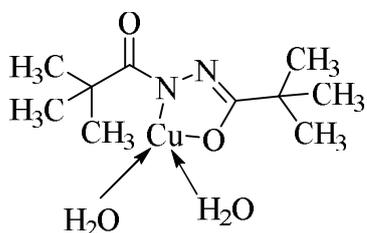
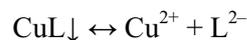


Рис.12. Предполагаемая структура комплекса [CuL·2H₂O]

Для оценки потенциальной возможности использования реагента в процессах ионной флотации необходимо знать растворимость образующегося комплекса. С этой целью было

рассчитано значение ПР осадка комплекса ДНГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде. Образующийся осадок диссоциирует по уравнению:



Выражение для расчета ПР осадка имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{CuL}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{2-}].$$

Расчет ПР комплекса выполнен аналогично описанному в работе [8], но без учета ионных состояний металла над осадком. Равновесная концентрация ионной формы лиганда [L²⁻] рассчитывалась по формуле

$$[\text{L}^{2-}] = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot (C_{\text{H}_2\text{L}} - C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \frac{S_1}{100})}{[\text{H}^+]^2},$$

где K_{a1} и K_{a2} – константы диссоциации лиганда H₂L по I и II ступени; C_{Cu²⁺} и C_{H₂L} – концентрации иона Cu (II) и добавленного лиганда, соответственно, моль/л; S₁ – степень осаждения иона Cu (II) в точке наблюдения на кривой осаждения, %; [H⁺] – равновесная концентрация ионов водорода, моль/л.

Значение ПР комплекса Cu (II) с ДНГ рассчитывали по уравнению

$$ПР_{CuL} = \left(\frac{K_{в1} \cdot K_{в2} \cdot (C_{H_2L} - C_{Cu^{2+}} \cdot \frac{S_1}{100})}{[H^+]^2} \right) \cdot [Cu^{2+}]_{равн}^{ос}$$

где $[Cu^{2+}]_{равн}^{ос}$ – равновесная концентрация ионов Cu (II) над осадком, найденная атомно-эмиссионным анализом.

Значения $K_{равн}$ реакции комплексообразования рассчитывали по формуле [9]:

$$K_{равн} = \frac{K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}}{ПР_{CuL}}$$

Таблица 3

Значение ПР комплекса и $K_{равн}$ реакции комплексообразования ДНГ с ионами Cu (II) в аммиачных средах

($C_{Cu(II)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{H_2L} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13}$ [10])

$pH_{равн}$	S, %	$[Cu^{2+}]_{равн}^{ос} \cdot 10^7$, моль/л	$[L^{2-}] \cdot 10^9$, моль/л	ПР	$K_{равн}$
9,48	99,98	2,00	4,37	$8,73 \cdot 10^{-16}$	$1,07 \cdot 10^3$

Библиографический список

1. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В. Физико-химические основы применения координационных соединений: учеб. пособие / М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 124 с.
2. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю., Насртдинова Т.Ю. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 206 с.
3. Ельчищева Ю.Б., Салтыкова М.С., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства диацилгидразинов неопентановой кислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 39–49.
4. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.
7. Ельчищева Ю.Б., Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Карманов В.И. Комплексообразование несимметричных 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1576–1579.
8. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетраамин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 3. С. 477.
9. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.

References

1. Neudachina L.K., Lakiza N.V. *Physico-chemical principles of the use of coordination compounds*: [textbook. allowance] / M-in education and science Rus. Federation, Ural. Feder. Un-ty - Yekaterinburg: Publishing House Ural. University, 2014. – 124 p.
2. Radushev A.V., Chekanova L.G., Batureva T.D., Gusev V.Y., Nasrtdinova T.Y. *Dialkylhydrazides, diacylhydrazines and dimethylalkylhydrazinium salts. Obtaining, properties and application in metal concentration processes*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2012. - 206 p.
3. Elchishcheva Y.B., Saltykova M.S., Chekanova L.G. *Physical and chemical properties of non-pentane acid diacylhydrazines* // Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 1. P. 39–49.
4. Schwarzenbach T., Flashka G. *Complexometric titration*. - M.: Chemistry, 1970. 360 p.
5. Peshkova V.M., Gromova M.I. *Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry*. M.: Higher school, 1976. 280 p.
6. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *A practical guide to photometric analysis methods*. - L.: Chemistry, 1986. P. 240–250.
7. Elchishcheva Y.B., Radushev A.V., Chekanova L.G., Karmanov V.I. *Complexation of asymmetric 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions* // Journal of Inorganic Chemistry. 2010. V. 55. No. 9. P. 1576–1579.
8. Chekanova L.G., Radushev A.V., Shabalina L.S. *Complexation of Tetramine Copper (II) Ions with 1,2-diacylhydrazines* // Journal of Inorganic Chemistry. 2004. V. 49. No. 3. P. 477.
9. Tananaev N.A. *Theoretical foundations of analytical chemistry*. Part I. St.: UPI, 1958. 170 p.
10. Lurie Y.Y. *Handbook of analytical chemistry*. - M.: Chemistry, 1979. 480 p.

Об авторах

Салтыкова Марина Сергеевна,
магистрант кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
marinasaltykova97@icloud.com

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

About the authors

Saltykova Marina Sergeevna,
student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
marinasaltykova97@icloud.com

Elchischeva Yulia Borisovna,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor at the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент,
заведующий лабораторией органических
комплексообразующих реагентов
ФГБУН «Институт технической химии
УрО РАН»
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

Chekanova Larisa Gennad'evna,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor, Head of the Laboratory of Organic
Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch
of RAS
3, Koroleva, Perm, Russia, 614013
larchek.07@mail.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической химии химической технологии
и техносферной безопасности
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
mig@psu.ru

Mokrushin Ivan Gennadyevich,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor at the Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere Safety
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
mig@psu.ru

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
pav-lovpt@mail.ru

Pavlov Pyotr Timofeevich,
Candidate of Sciences in Chemistry, Associate
Professor at the Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva, Perm, Russia, 614990
pav-lovpt@mail.ru

Информация для цитирования:

Салтыкова М.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., и др. Комплексообразующие свойства диацилгидразинов неопентановой кислоты с ионами Cu (II), Co (II) и Ni (II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 159–168. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-159-168.

Saltykova M.S., Elchishcheva Iu.B., Chekanova L.G., i dr. *Kompleksoobrazuiushchie svoistva diatsilgidrazinov neopentanovoi kisloty s ionami Cu (II), Co (II) I Ni (II) v ammiachnykh sredakh* [Complex-forming properties of diacylhydrazines of non-pentane acid with Cu (II), Co (II) AND Ni (II) ions in ammonia media] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 159–168 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-159-168.

УДК 666.3.015:666.3.015.4

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-169-179

В.В. Автухович¹, М.П. Красновских², О. Ю. Каменщиков², А. Л. Габов², И. Г. Мокрушин²

¹ООО «Производство керамического кирпича на Закаменной», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИЗУЧЕНИЕ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

СВЕТЛОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ООО «ПКК НА ЗАКАМЕННОЙ»

Использование комплекса химических и инструментальных методов анализа открывает широкие возможности для изучения превращений компонентов шихты, происходящих в процессе получения светлого керамического кирпича ООО «ПКК на Закаменной». Описана и определена применимость методов современного термического анализа и даны рекомендации для решения технологических проблем данного керамического производства.

Ключевые слова: синхронный термический рентгенофазовый; рентгенофлуоресцентный анализ; глинистые минералы; керамика; керамический кирпич; минералообразование; минеральные фазы

V.V. Avtukhovich¹, M.P. Krasnovskikh², O. U. Kamenshikov², A. L. Gabov², I. G Mokrushin²

¹LLC "Proizvodstvo Keramicheskogo Kirpicha Na Zakamennoi", Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

STUDY OF RAW MATERIAL COMPONENTS OF LIGHT CERAMIC BRICK LLC

"PKK ON ZAKAMENNAYA"

The use of a complex of chemical and instrumental methods of analysis opens up wide possibilities for studying the transformations of charge components that occur during the production of light ceramic bricks of PKK on Zakamennaya LLC. The applicability of modern thermal analysis methods is described and determined, and recommendations are given for solving technological problems of this ceramic production.

Keywords: synchronous thermal; X-ray phase; X-ray fluorescence analysis; clay minerals; ceramics; ceramic brick; mineral formation; mineral phases

В настоящее время все чаще декларируются идеи *устойчивого развития* – комплекса социально-политических, экономических и экологических мер, направленных на экономический и общественный прогресс, бережное отношение к ресурсам и природе. Растут требования к *качеству производимой продукции, экономичности производств, уровню выбросов и безопасности отходов*, повышается актуальность работ в данной области.

Низкое качество готовых изделий зачастую обусловлено недостаточным изучением исходных компонентов и слабой обработкой технологических параметров. Особенно явно данная тенденция прослеживается для производства керамического кирпича, которое характеризуется высокими энергозатратами на сушку и обжиг изделий и привычкой работать «по старинке».

Известно, что спекание керамического кирпича идет с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависит процесс формирования структуры материала и его свойства. Повышение реакционной способности жидкой фазы в керамическом кирпиче по отношению к тугоплавким составляющим, дает возможность интенсифицировать процесс спекания, что позволит уменьшить расход топлива [1]. Выявление фактической температуры, при которой происходят существенные изменения фазового состава, позволяет внести коррективы в режимы обжига, что приводит к улучшению характеристик производимого кирпича.

Длительное время термический анализ применялся как аналитический метод для идентификации и изучения отдельных фаз при нагревании и служил дополнением к методам структурного анализа. Исследование минера-

лообразования с помощью синхронного термического анализа (СТА) является *актуальной задачей*, так как дает больше информации о составе и поведении исследуемых веществ, чем другие возможные методы [2, 3]. В научных источниках существует немало монографий, где значимое место занимает именно термический анализ, который приобретает сейчас количественно-калориметрический характер. Основные преимущества СТА для изучения минералов и эволюции их кристалло-морфологических свойств заключаются в возможности количественного определения параметров комплексных эндо- и экзотермического пиков их площади, ширины, индекса асимметрии, высоты, температуры начала, максимума и окончания их проявления, изменения массы минерала в процессе нагревания [3–6]. Специальная технология сопряжения термического анализа и масс-спектрометра с полностью обогреваемыми линиями переноса и узлами подключения позволяет осуществить качественный и количественный анализ выделяемых газов [7]. Точная одновременная фиксация веса, анализ тепловых потоков, температур и масс-спектрометрических данных открывает новые перспективы СТА- метода.

Целью настоящей работы стало изучение и описание сырья и процессов, происходящих при термической обработке составов на основе глины Каменского месторождения.

Для производства керамического кирпича «На Закаменной» используется глина с Каменского месторождения, при котором расположен завод. Помимо этого, в состав шихты входит песок, а для придания керамическому кирпичу определенного оттенка применяются добавки: мел и связанный марганец. Процессы

минералообразования при обжиге светлого кирпича рассмотрены в настоящей работе в свете поставленных задач.

Задачи по типу решаемой проблемы можно разделить на

- задачи контроля качества продукции (анализ исходных компонентов, термическое поведение шихты, процессы спекания и плавления);

- повышения экономичности производства (исследование теплового баланса, «термики» процессов);

- снижения уровня выбросов (масс-спектрометрические исследования отходящих газов);

- обеспечения безопасности отходов.

Задачи по методике исследования в рамках СТА-метода мы делим на гравиметрические, тепловые, температурные, масс-спектрометрические.

Экспериментальная часть

К сырьевым материалам, используемым для получения керамических изделий, предъявляются определенные требования. В первую очередь – это постоянство химического состава и наличие соединений, способных образовывать устойчивые кристаллические структуры [8–10]. Для понимания процессов, происходящих при сушке и обжиге шихты, необходимо проанализировать состав и термическое поведение ее отдельных компонентов.

При химическом анализе глины использовали гравиметрический (муфельная печь SNOL), титриметрический, электрофоретиче-

ский (прибор для капиллярного электрофореза «Капель-105М»), спектрофотометрический (спектрофотометры Unicо-1200 и СФ-2000), пламенно-фотометрический (прибор для пламенной фотометрии ПАЖ-3М) методы анализа.

Термическое поведение образцов, физико-химические превращения анализировались на приборе синхронного термического анализа (одновременная фиксация кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)) Netsch STA449 F1 Jupiter совмещенном с масс-спектрометром QMS 443 Aeolos. Нагревание образцов проводится с постоянной скоростью (20 К/мин) в динамической инертной атмосфере аргона (40 мл/мин), доступные температурные границы экспериментов 45–1550°C, вакуумирование печи с образцом перед анализом проводилось при необходимости, материал тигля – платина, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии – по методике, поставляемой с прибором. В дополнение к термическому анализу были проведены химический анализ, электронная микроскопия с приставкой для рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), атомноэмиссионный (АЭСА) и рентгенофазовый анализ (РФА) сырьевых компонентов и обожженного кирпича для подтверждения и соотнесения процессов минералообразования при нагревании.

Качественный и количественный минералогический состав кристаллической

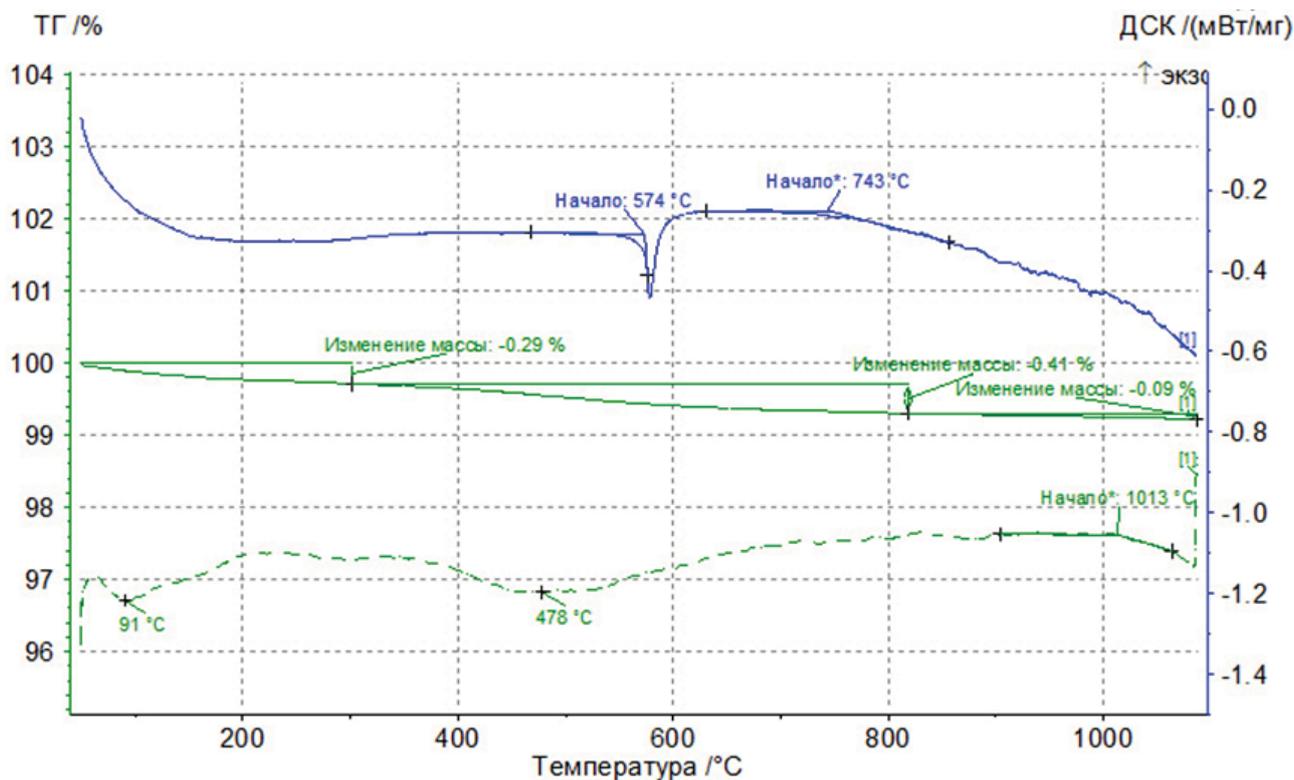


Рис. 1. Кривые синхронного термического анализа речного песка

фазы определялся на рентгеновской дифрактометрической системе Bruker AXS D8 Advance. Средняя масса образца – 1 грамм.

Данные о характере исходных и образующихся структур дополнялись с помощью сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-6390LV с приставками для локального микроанализа: энергодисперсионным спектрометром (EDS) и волновым спектрометром (WDS) Oxford Instruments.

Анализ речного песка

Результат РФА исследования речного песка представлены в табл. 1, результат СТА – на рис. 1.

Таблица 1

Состав речного песка (РФА)

Название	Формула	%
Кварц	SiO ₂	91,8
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	1,5
Натрит	Na ₂ (CO ₃)	6,7

На ТГ кривой нет масштабных ступеней потери массы, незначительная потеря связана с испарением сорбционной воды (0,3%) в интервале до 300°C и разложением органических примесей (0,4%) 300–800°C.

На ДСК-кривой при температуре 574°C наблюдается эндотермический эффект полиморфного превращения α-кварца в β-кварц, что соответствует литературным данным. По литературным данным натрит плавится при температуре 852°C. Однако, при наличии других твердых фаз, возможно образование эвтектик и понижение температуры эффекта. Так, эндотермический эффект на ДСК, начинающийся при 740°C, может быть связан со структурными преобразованиями минералов, среди них – плавление натрита и растворение в нем кварца с образованием силиката натрия, что достаточно подробно исследовано и описано в [9,10].

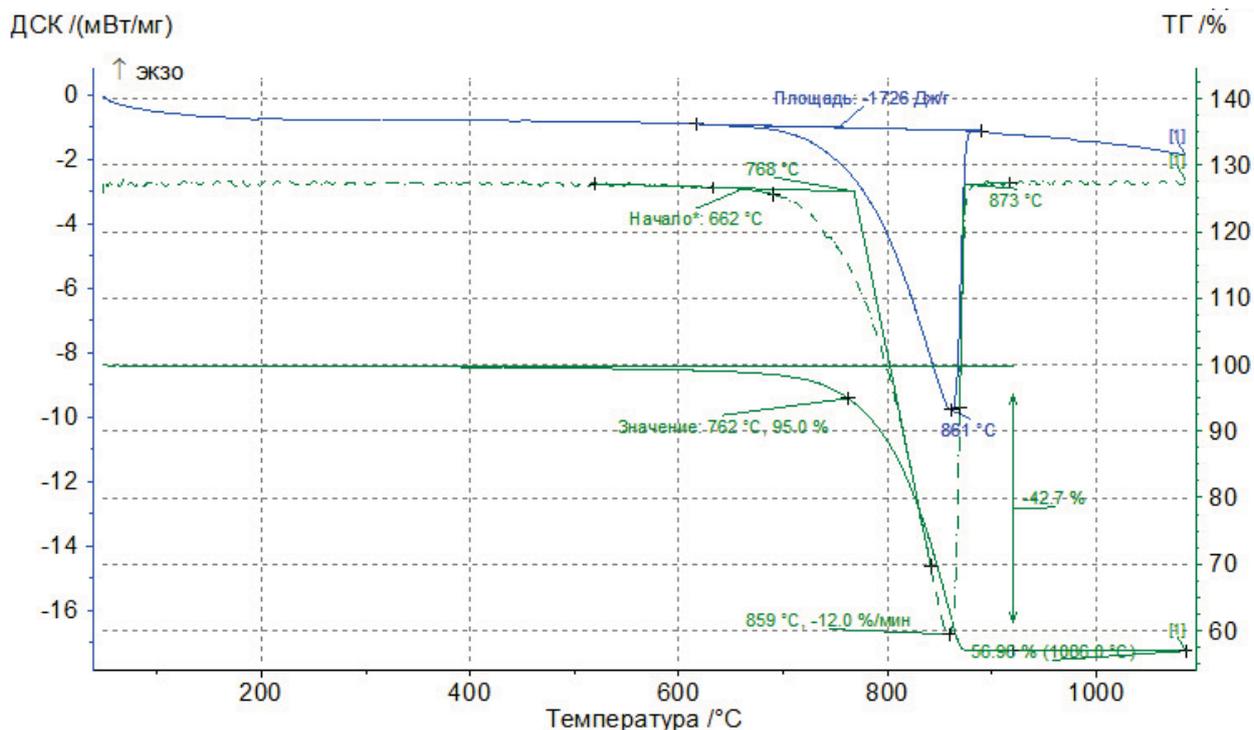


Рис. 2. Кривые синхронного термического анализа мела

Анализ мелкодисперсного мела

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) кристаллическая фаза представлена только кальцитом (100% CaCO_3). В ходе сканирующей электронной микроскопии совместно с РФЛА примесей в составе мела не выявлено.

СТА образца мела (см. рис. 2): на ТГ- кривой наблюдается потеря массы в $\sim 43\%$, что связано с разложением карбоната кальция в интервале 660–870 °С, с максимумом в 860°С. Пик эндотермический $\sim -1,73\text{кДж/г}$.

Глина Каменского месторождения

Глина Каменского месторождения характеризуется крайне низким содержанием каолинита и высоким – кварца. Основными минералами, входящими в ее состав (см. табл. 2), являются: кварц, альбит, иллит и монтмориллонит. Бурюю окраску глине придают примеси соединений железа в составе кристаллической решетки иллита и в межкристаллическом пространстве входящих в состав глины минералов,

не определяющемся при проведении рентгенофазового анализа.

По результатам усредненного (2010–2018 гг.) химического анализа в пересчете на оксиды описываемая глина содержит SiO_2 (61,7%), Al_2O_3 (12,6%), Fe_2O_3 (5,1%), TiO_2 (0,7%), CaO (3,5%), MgO (2,0%), K_2O (1,8%), Na_2O (1,3%), MnO_2 (0,1%), SO_3 (0,6%).

Таблица 2

Состав глины Каменского месторождения по результатам АЭСА и РФЛА

Элемент/анализ	АЭСА	РФЛА %атомн
Si	++	30,6
Fe	++	6,9
Mn	++	-
B	+	-
Mg	++	1,4
Ca	++	1,3
O	-	52,7
S	-	-
K	-	0,7
Al	++	5,4
Ba	+	-
Ti	+	0,47
Na	+	0,3
Cr, Pb, Sn, Ga, B, Ni, V, Cu, Zn, Mo, In, Co, As, Sr	Следы	

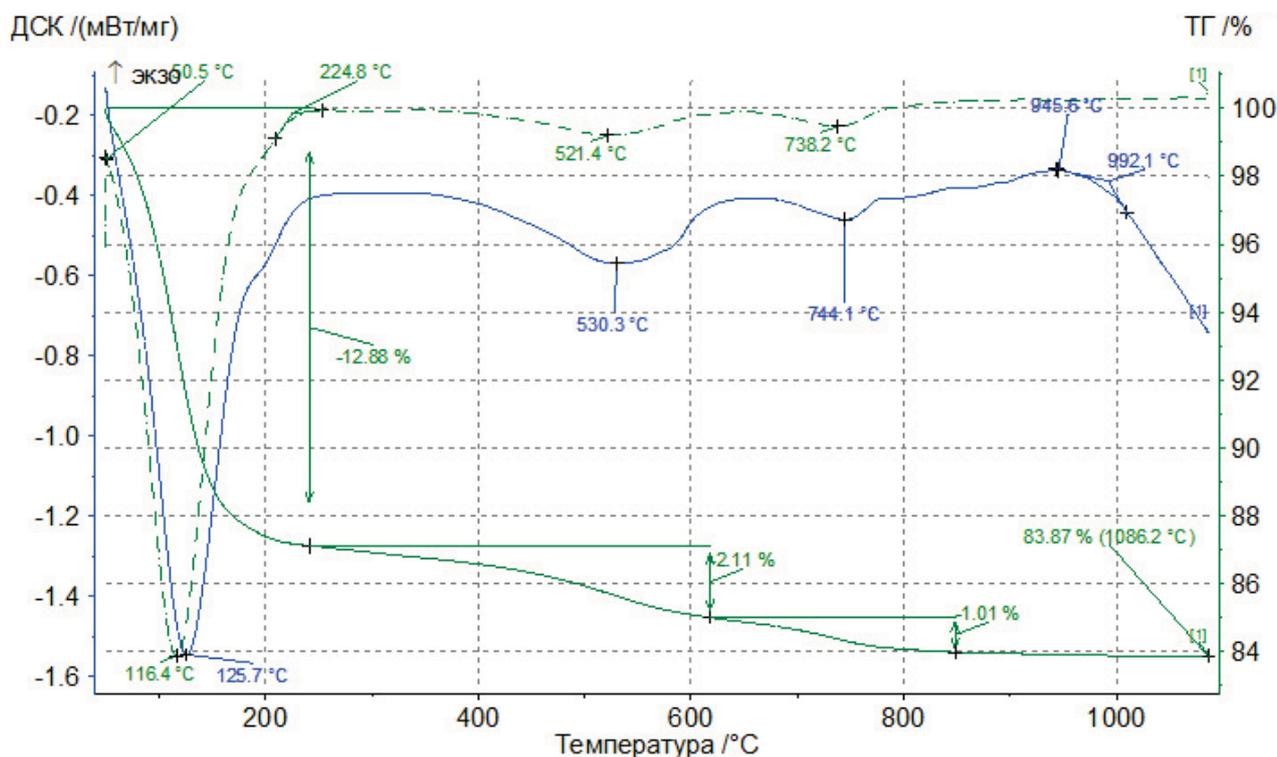


Рис. 3. Кривые синхронного термического анализа глины Каменского месторождения

Данные СТА представлены на рис. 3: на кривой ТГ наблюдается несколько ступеней потери массы. Первое значительное снижение массы образца в интервале 51–225°C связано с потерей основного содержания адсорбционно связанной и гидратной воды и выгоранием природных органических примесей.

Таблица 3

Состав глины Каменского месторождения по результатам РФА

Название	Формула	%
Кварц	SiO ₂	59,9
Альбит	Na(AlSi ₃ O ₈)	22,3
Иллит	(K _{0,74} Ca _{0,02} Na _{0,01}) (Al _{1,35} Mg _{0,4} Fe _{0,28}) ((Si _{3,64} Al _{0,36}) O ₁₀ (OH) ₂)	9,6
Монтмориллонит	(Ca, Na) _{0,3} Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *xH ₂ O	4,9
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3,3

При температуре 530°C происходит потеря кристаллизационной воды, разрушение кристаллических решеток минералов каолинита, иллита и монтмориллонита, и образование аморфных продуктов, что подтверждается

снижением массы и широким эндотермическим пиком на кривой ДСК. На ДСК отмечается фазовый переход кварца ~550°C, который также будет характерен для глины, содержащей его около 60%. Эндотермический эффект при температуре 744°C, сопровождающийся небольшим снижением массы, связан с разложением примесей карбонатов, входящих в состав глины. Далее на кривой наблюдается небольшой экзоэффект, обусловленный кристаллизацией продуктов разложения глинистых минералов. Затем на кривой ДСК, начиная с 945°C, наблюдается процесс плавления альбита, в жидкой фазе которого растворяется кварц и формируется минерал анортит.

Светлая шихта «ПКК на Закаменной»

Изучался следующий состав применяемой шихты, полученный на основе литературных данных и заводских стандартов ООО «ПКК на Закаменной»: 72%_{вс} глины Каменского месторождения, 8%_{вс} речного песка, 20%_{вс} мела.

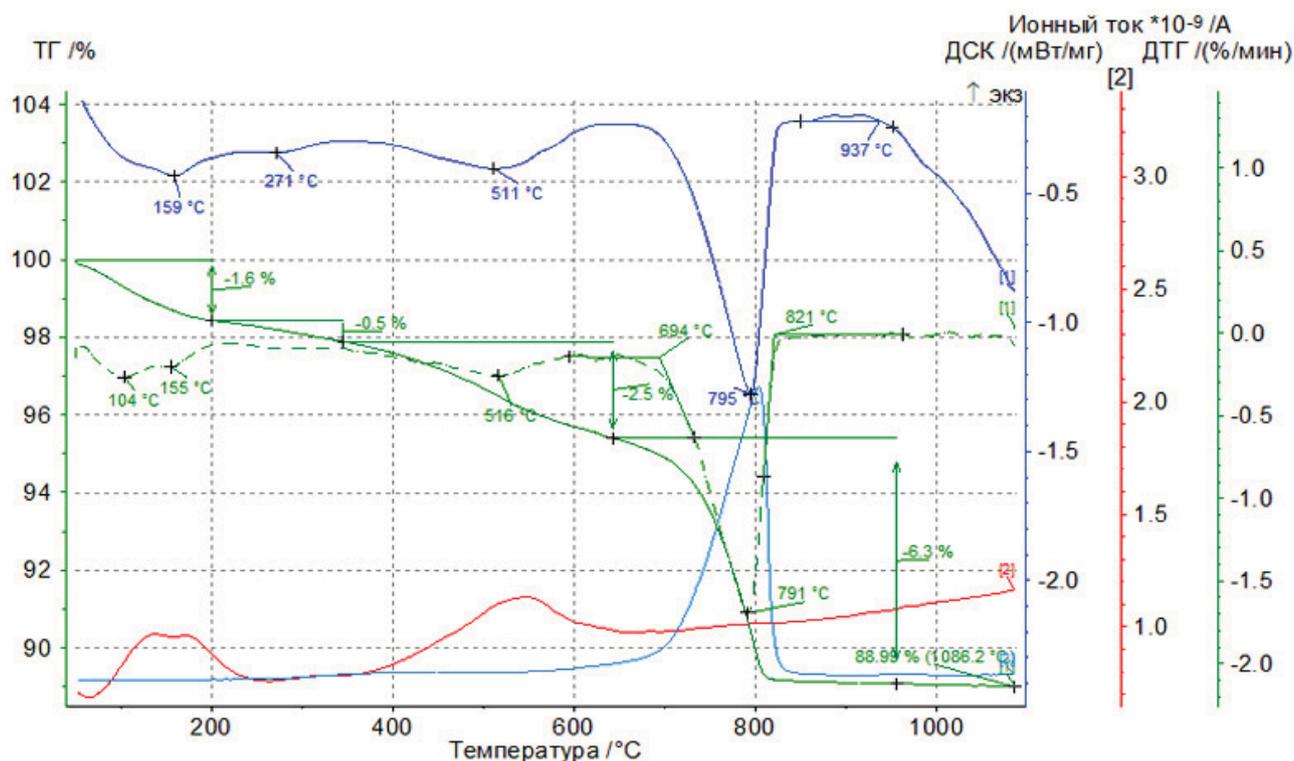


Рис. 4. Кривые синхронного термического анализа светлой шихты

Данные СТА представлены на рис. 4. Кривая ТГ имеет ступенчатый характер. Первые две ступени понижения массы, зафиксированные с соответствующими эндотермическими пиками на кривой ДСК, происходят при температурах порядка 160°C и 270°C, они соответствуют испарению из шихты адсорбционно связанной (межслоевой) и гидратной воды и выгоранию природных органических примесей, что подтверждается широкими пиками на кривой ионного тока с $m/z=18$ (вода) при данных температурах и невыраженным слабым пиком на кривой ионного тока с $m/z=44$ (углекислый газ).

Следующим этапом происходит удаление кристаллической воды, разрушение кристаллических решеток минералов каолинита, монтмориллонита и иллита, и образование аморфных продуктов, что подтверждается снижением массы, зафиксированном на кривой ТГ и широким эндотермическим пиком на кривой

ДСК при температуре 510°C. Затем, в температурном интервале 700–820°C на кривой ТГ фиксируется эндотермический эффект с потерей массы, соответствующий разложению карбоната кальция, что подтверждается выраженным пиком на кривой ионного тока с $m/z=44$ (углекислый газ).

Затем на кривой ДСК наблюдается небольшой экзоэффект, обусловленный, вероятно, кристаллизацией аморфных продуктов разложения глинистых минералов.

После, начиная с 945°C, наблюдается процесс плавления альбита, в жидкой фазе которого растворяется кварц, формируются новые минералы. Оксид кальция далее участвует в образовании новых минералов, входя в состав волластонита, диопсида, геленита и анортита.

Светлый кирпич после обжига

Результат РФА исследования светлого кирпича представлены в табл. 3, результат СТА на рис. 4.

Таблица 4

Состав светлого кирпича по результатам РФА

Название	Формула	%
Кварц	SiO ₂	32,7
Железистый волластонит	Ca _{2,87} Fe _{0,13} (SiO ₃) ₃	15,6
Геленит	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	5,7
Диопсид	Ca (Mg, Al) (Si, Al) ₂ O ₆	23,4
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	22,1
Гётит	FeO(OH)	0,7

Заключение

Обжиг глины Каменского месторождения позволяет легкоплавким материалам связать и растворить тугоплавкие минералы, образуя кристаллические фазы. Сам процесс минералообразования многогранен и включает не только внутренние качественные и количественные превращения компонентов шихты, но и их взаимодействие между собой и продуктами их термических преобразований. Даже в простейших составляющих – речном песке, карбонате кальция, составляющих глины – протекают различные процессы полиморфных превращений и фазообразования, изучение которых открывает возможности для описания термических взаимодействий в более сложных многокомпонентных и многоминеральных системах керамической шихты и готовой керамики.

Глинистые минералы, находящиеся в глинах в различном соотношении, оказывают существенное влияние как на их технологические свойства, в частности на пластичность и связующую способность, так и на послеобжиговые свойства.

Окраска керамического кирпича на основе легкоплавких красножгущихся глин определяется количеством оксидов железа, фазовым составом и кристаллохимическим состоянием ионов железа в его структуре. Декарбок-

селирование карбоната кальция обеспечивает необходимое связывание Fe₂O₃ в железистый волластонит ввиду изоморфности ионов железа и кальция. Наличие оксида железа в виде самостоятельной фазы гематита α-Fe₂O₃ обуславливает интенсивную красную или красно-коричневую окраску. Распределение железа в стеклофазу или в алюмосиликатные фазы с образованием твердых растворов замещения Al³⁺/Fe³⁺ способствует в определенной степени нейтрализации окраски и осветлению кирпича. При этом образуются фазы – анортит, волластонит и диопсид, имеющие высокие значения коэффициента отражения, и силикатные расплавы, в которые входят ионы железа. Помимо этого, волластонит создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема [11].

Исследованы термические характеристики глины Каменского месторождения. Выявлены минеральные фазы, образующиеся в процессе обжига. Проведено сопоставление полученных данных рентгенофазового анализа с данными термического анализа. Выявлено, что в процессе обжига из легкоплавких полиминеральных глин и глин с содержанием мела формируются различные минеральные фазы, которые, несомненно, влияют на макроскопические характеристики материалов.

Использование методов термического анализа способствует получению значительного экономического эффекта, поскольку позволяет скорректировать технологический процесс производства керамических изделий в соответствии с качеством используемого сырья.

Оценка площадей масс-пиков по сравнению с калиброванными объемами газов (H₂O_г, CO₂) позволяет разделить ранее неделимые на тер-

мограммах процессы. С помощью комплексного СТА-МС могут быть количественно оценены параметры тепло- и массопереноса, необходимые для проектирования и повышения экономичности производств.

Изучение тепловых эффектов в заданном температурном диапазоне позволяет получать информацию о дополнительных компонентах и примесях, что в последующем позволяет вносить коррективы в состав шихты и в технологический процесс. По результатам работы предложено изменить существующий процесс обжига, начиная его с температур зафиксированных химических и фазовых превращений.

Библиографический список

1. Ковков И.В., Абдрахимов В.З. Исследование электронномикроскопическим методом анализа фазового состава керамического кирпича, полученного из бейделлитовой глины, золошлака и фосфорного шлака при различных температурах обжига // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 2.
2. Салахов А.М. и др. Оптимизация производства кирпича из глины Власово-Тимонинского месторождения // Строительные материалы. 2016. № 4. С. 16–21.
3. Боева Н.М. Синхронный термический анализ как современный метод диагностики и изучения биогенных и абиогенных гипергенных минералов // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2016. № 3. С. 40–42.
4. Боева Н.М., Наймарк Е.Б. Синхронный термический анализ при изучении взаимодействия глинистых минералов с органическим веществом // Сборник материалов V Российской Школы по глинистым минералам «Argilla Stud». 2017. С. 22–28.
5. Ивашкевич А.А. Оценка возможности применения синхронного термоанализатора в экспертизе волокнистых материалов и изделий из них // Вопросы криминологии, криминалистики и судебной экспертизы. 2014. № 2. С. 179–187.
6. Горюнов В.А., Чуйков В.А., Воробьев Е.А. Возможности применения прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 JUPITER, совмещенного с ИК фурье-спектрометром TENSOR 27, для анализа процесса термоокисления полимерных композиционных материалов // Воронежского института ГПС МЧС России. 2017. С. 72.
7. Представительство Netzsch-Geraetebau GmbH в России. Термический анализ для контроля качества, разработки и создания новых материалов и технологий // Пластические массы. 2009. № 7. С. 3–8.
8. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Погребенков В.М. Пигменты на основе двухкальцевого силиката для окрашивания строительной керамики // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 25–27.
9. Зубехин А.П. и др. Керамический кирпич на основе различных глин: фазовый состав и свойства // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 47–49.
10. Петелин А.Д. и др. Особенности применения глин Нижнеуельского месторождения в производстве керамического кирпича // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 28–30.
11. Абдрахимов В.З. Волластонит в керамических материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 7. С. 41–47.

References

1. Kovkov, I. V. and Abdrakhimov, V. Z. (2008) "Electron microscopic analysis of the phase composition of ceramic bricks obtained from beidellite clay, ash slag and phosphoric slag at different firing temperatures", Bashkir chemical journal. Limited liability company " Research Institute..., 15 (2).
2. Salakhov, A. M. and others (2016) "Optimization of the production of bricks from clay Vlasovo-Temniskova field", «Construction Materials» Journal. Publishing company Ltd. RIF «STROYMATERIALY», (4), PP. 16-21.
3. Boeva, N. M. (2016) " Synchronous thermal analysis as a modern method of diagnosis and study of biogenic and abiogenic hypergenic minerals", Vestn. Voronezh. state UN-TA. Ser.: Geology, (3), PP. 40-42.
4. Boeva, N. M. Naimark (2017) " Synchronous thermal analysis in the study of the interaction of clay minerals with organic matter", Collection of materials of the V Russian school of clay minerals" Argilla Studium-2017", PP. 22-28.
5. Ivashkevich, (2014) "Assessment of the possibility of using a synchronous thermal analyzer in the examination of fibrous materials and products from them", questions of criminology, criminology and forensic examination. State institution Scientific and practical center of the State ..., (2), PP. 179-187.
6. Goryunov, V. V., Chuykov, V. and Vorobyov, E. (2017) "Possibilities of application of the device of the STA 449 F5 JUPITER synchronous thermal analysis combined with the Fourier-spectrometer TENSOR 27 for the analysis of process of thermal oxidation of polymeric composite materials", the Voronezh Institute of GPS of EMERCOM of Russia, PP. 72-76.
7. Russia, P. N.-G. G. (2009) "Thermal analysis for quality control, development and creation of new materials and technologies", plasticheskie MASSY, (7), PP. 3-8.
8. Sedel'nikova, M. B., Lisienko, N. V. and Pogrebenkov, V. M. (2012) "Pigments based on dicalcium silicate for building ceramics painting", «Construction Materials» Journal. Publishing company Ltd. RIF «STROYMATERIALY», (8), PP. 25-27.
9. The SC, A. P. and others (2010) "Ceramic brick on the basis of different clays: phase composition and properties«Construction Materials» Journal. Publishing company Ltd. RIF «STROYMATERIALY», (11), PP. 47-49.
10. Petelin, A. D. and others (2015) "the application of clays Nizhneuvetskaya mestorozhdeniya the production of ceramic bricks", «Construction Materials» Journal. Publishing company Ltd. RIF «STROYMATERIALY», (4), PP. 28-30.
11. Abdrakhimov, V. Z. (2006) "Wollastonite in ceramic materials", Refractories and technical ceramics. Mettex limited liability company, (7), PP. 41-47.

Об авторах

Автухович Владилен Владимирович,
директор ООО «Производство
керамического кирпича на Закаменной»
614000, г. Пермь, ул. Промышленная, 94

Красновских Марина Павловна,
ассистент кафедры неорганической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук,
старший преподаватель кафедры
неорганической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Каменщиков Олег Юрьевич,
техник кафедры физической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Габов Андрей Львович,
аспирант кафедры физической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Avtuhovich Vladilen Vladimirovich,
director, LLC PKK «Na zakamennai»
94, Promyshlennaia st., Perm, Russia.

Krasnovskikh Marina Pavlovna,
assistant Professor Department of inorganic
chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Mokrushin Ivan Gennad'evich,
Ph.D., senior lecturer Department of inorganic
chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Kamenschikov Oleg Ur'evich,
technician of the Department of Physical Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Gabov Andrey L'vovich,
graduate student of the Department of Physical
Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Автухович В.В., Красновских М.П., Каменщиков О.Ю., и др. Изучение сырьевых компонентов светлого керамического кирпича ООО «ПКК на Закаменной» // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 169–179. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-169-179.

Avtukhovich V.V., Krasnovskikh M.P., Kamenshchikov O.Iu., i dr. *Izuchenie syrevykh komponentov svetlogo keramicheskogo kirpicha ООО «ПКК на Закаменной»* [Study of raw material components of light ceramic brick LLC "PKK on Zakamennaya"] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 169–179. (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-169-179.

УДК 66.017: 661.883

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-180-190

Е.Н. Портнова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

**СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ ДИБОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
(Обзор)**

В данной статье рассмотрены основные методы улучшения механических свойств керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния, таких как прочность и вязкость разрушения. Особое внимание уделено оценке влияния способа спекания, а также вводимых в порошковую композицию добавок, в частности твердых волокон, порошкообразных частиц второй фазы и «вискерсов», на механические характеристики спеченной керамики. На основе анализа литературных данных показано, что метод искрового плазменного спекания (SPS) позволяет получать керамические образцы с повышенными механическими характеристиками за счет их высокой плотности и низкой дефектности. Кроме того, добавление в керамику нитевидных кристаллов или волокон карбида кремния может повысить коэффициент трещиностойкости спеченного материала до $6,0\text{--}8,5 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. Данные выводы могут быть полезны при разработке ультравысокотемпературных керамических материалов.

Ключевые слова: диборид циркония; диборид гафния; ультравысокотемпературная керамика; трещиностойкость; механическая прочность.

E.N. Portnova

Perm State University, Perm, Russia

**METHODS TO IMPROVE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CERAMICS ON THE BASIS
OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIBORIDES
(Review)**

This paper describes the main methods for improving the mechanical properties of ceramic materials based on zirconium and hafnium diborides, such as strength and crack resistance. Particular attention is paid to the influence of the sintering method, as well as additives introduced into the powder composition, in particular hard fibers, second-phase powder particles and “whiskers”, on the mechanical characteristics of the ceramics. On the basis of the analysis of literature data, it is shown that the spark plasma sintering (SPS) method allows to obtain ceramic samples with increased mechanical characteristics due to their high density and low defects. The addition of silicon carbide filamentous crystals or fibers to the ceramics can increase the crack resistance of the sintered material up to $6.0\text{--}8.5 \text{ MPa} \times \text{m}^{1/2}$. These conclusions can be useful in the development of ultra-high-temperature ceramic materials.

Keywords: zirconium diboride; hafnium diboride; ultra-high temperature ceramics; crack resistance; mechanical strength.

Введение

В последнее время всё большее внимание исследователей привлекают бескислородные керамические материалы, такие как бориды, карбиды, нитриды металлов IV–Vб подгрупп Периодической системы. Из-за сильных химических связей бориды, карбиды и нитриды обладают высокой термостабильностью [1]. Уникальные свойства, присущие данным материалам, одно из которых – высокая окислительная стойкость при температурах более 2000° С, позволили выделить их в отдельную группу – ультравысокотемпературные керамические материалы (УВТК) [2, 3, 4]. Среди УВТК более устойчивым к окислению в экстремальных условиях является диборид гафния наряду с диборидом циркония [5]. Кроме того, среди других керамик бориды циркония и гафния обладают более высокой теплопроводностью, что обуславливает их стойкость к термоудару [6]. Области применения, в частности борида циркония, – это изготовление чехлов высокотемпературных термпар, нагревателей высокотемпературных электропечей сопротивления, испарителей и лодочек для вакуумной металлургии, тиглей для прецизионной металлургии и т.д. [7]. Однако наиболее перспективно применение керамики на основе ZrB_2 и HfB_2 в аэрокосмической отрасли [1], где требуются материалы, выдерживающие ультравысокие температуры до 3000° С в окислительной среде.

При получении керамик на основе диборидов циркония и гафния вводят такие добавки как SiC, $MoSi_2$, $ZrSi_2$, $TaSi_2$, TaB_2 , LaB_6 , La_2O_3 , Y_2O_3 [8, 9, 10, 11, 12]. Их наличие, как описано в статье [13], должно способствовать образо-

ванию при высокотемпературном окислении более стойких и прочных поверхностных защитных структур, чем у монолитной керамики. Кроме того, введенные в шихту добавки активируют процесс спекания и позволяют добиться получения материала высокой плотности. Однако керамические материалы имеют ряд недостатков, основной из которых – это высокая хрупкость. Поэтому представляет интерес рассмотреть методы увеличения трещиностойкости УВТК материалов, а также их прочностных характеристик.

Механические свойства керамического материала, как правило, зависят от ряда факторов [14, 15]:

- пористости;
- размера зерна;
- наличия армирующих добавок;
- наличия стеклофазы в структуре материала и др.

Влиять на свойства керамики, в том числе и УВТК, можно с помощью выбора технологии получения керамики и вводимых в спекаемый материал добавок.

Получение керамики на основе диборидов циркония и гафния

Керамику на основе боридов циркония и гафния получают с использованием традиционных методов производства керамики, включая такие этапы как измельчение и смешивание исходных порошковых компонентов, холодное формование заготовки, спекание готового изделия и механическая обработка [14]. Из-за сильных ковалентных связей и низкого коэффициента самодиффузии в чистом виде порошки боридов циркония и гафния спекаются при температурах более 1950 °С [2, 4, 16].

Получение УВТК возможно несколькими методами:

1) *Обычное спекание (без приложения давления)*

Обычным спеканием называют нагрев и выдержку порошковой формовки с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств. В процессе спекания порошок превращается в прочное порошковое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного (беспористого) материала. Материалы на основе боридов циркония и гафния с высокой плотностью могут быть получены методом обычного спекания без приложения давления с добавлением дисилицида молибдена в количестве 5–10 об. % [9]. Минусом данного метода является длительное время спекания, при котором происходит рост зерна, что может негативно повлиять на механические свойства готового изделия.

2) *Горячее прессование*

Горячее прессование представляет собой совмещение процессов спекания и формования порошков в пресс-формах, которые нагреваются до необходимой температуры. Добавка нитрида кремния в количестве 2,5 масс. % позволяет получить керамику на основе диборида циркония высокой плотностью методом горячего прессования при 1700 °С [9].

3) *Искровое плазменное спекание*

Современным методом изготовления керамических материалов является искровое плазменное спекание (SPS – Spark Plasma Sintering), позволяющее получать материалы мелкозернистой структуры с минимальной пористостью [9, 8, 12]. Технологически процесс искрового плазменного спекания близок к горячему прессованию. Отличие состоит в том,

что нагрев порошка в процессе SPS происходит за счет приложения электрического напряжения [15].

Преимуществами метода SPS по сравнению с традиционными методами являются:

- спекание материалов в кратчайшее время: в течение нескольких минут;

- температура, необходимая для получения материала постоянной плотности, значительно ниже;

- возможность спекать тугоплавкие материалы с минимальным содержанием спекающих добавок или без них.

В работе [15], описывающей керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния, сообщается, что керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, за счет высокой плотности и низкой дефектности характеризуется высокими значениями коэффициента трещиностойкости. Также при SPS за счет высокоскоростного нагрева роста зерен практически не происходит, что положительно сказывается на прочностных характеристиках керамики [15, 17].

Механические свойства

Некоторые свойства спеченной керамики на основе боридов циркония и гафния представлены в таблице.

В работе [18] был получен материал ZrB_2-SiC с относительной плотностью 97,8% обычным спеканием при температуре 2000 °С в течение 2 ч выдержки. Прочность и трещиностойкость данного материала составили $403,1 \pm 27$ МПа и $4,3 \pm 0,3$ МПа \times м^{1/2}, соответственно.

В работе [19] проводили спекание композиций HfB_2-30 об.%, $SiC-2$ об.% $TaSi_2$ методом SPS при 2100° С в течение 3 мин. Отмечено

возникновение термических напряжений при двухминутном охлаждении образца до 1000 °С после стадии высокотемпературной выдержки, их наличие способствует образованию микротрещин. Такая особенность обуславливает проблему механической обработки, при которой возникают трещины, снижающие прочностные свойства. С другой стороны, термические остаточные напряжения в материале после SPS повышают вязкость разрушения, по сравнению с горячепрессованными образцами [19].

Вязкость разрушения керамики может быть увеличена путем внедрения второй фазы, которая препятствует распространению трещин. К таким вторым фазам, в частности, относятся включения пластичной (металлической) фазы [20] или твердые волокна [21], а также порошкообразные частицы второй фазы и «усы» (вискерсы) [22, 23, 24].

В работе [25] отмечается, что добавка SiC улучшает вязкость разрушения благодаря утончению зерна. Также введение в матрицу удлиненных упрочняющих частиц, таких как нитевидные кристаллы или волокна SiC, способствуют увеличению вязкости разрушения до $6,6\text{--}8,5 \text{ МПа}\times\text{м}^{1/2}$ [25]. В работе исследовано влияние условий помола порошковой композиции на физико-механические характеристики керамики на основе борида циркония, упрочненной рублеными волокнами карбида кремния. Выявлено, что условия помола (скорость, время, мелющая среда) не оказывают влияния на трещиностойкость и твердость полученных композитов, которые имели значения от 5,1 до 5,5 $\text{МПа}\times\text{м}^{1/2}$ и от 11,8 до 13,9 ГПа соответственно. Трещиностойкость при упрочнении рублеными волокнами карбида

кремния выросла на 45 % по сравнению с неармированной керамикой. Однако прочность на изгиб имела разные значения в зависимости от условий помола и варьировалась от 355 до 415 МПа, что оказалось ниже прочности неармированного материала. Было предположено, что источником разрушения являются агрегаты волокон SiC.

Согласно патенту US8409491 «прочный ультравысокотемпературный керамический композит, состоящий из зерен УВТК материала (матрица), такого как HfB_2 , ZrB_2 или другого борида, карбида или нитрида, окруженных равномерно распределенными игольчатыми трубками или волокнами с высоким соотношением длина/диаметр, например SiC, получают путем однородного смешивания порошка УВТК и пре-керамического полимера с последующей термической консолидацией смеси методом горячего прессования». Игольчатые упрочняющие волокна могут составлять 5–30 об.% в полученном материале [26].

Есть сведения о получении многофазного керамического материала, содержащего борид циркония с равномерным распределением зерен по размеру, трещиностойкостью $3,5\text{--}7,5 \text{ МПа}\times\text{м}^{1/2}$ и прочностью на изгиб 250–700 МПа [27].

В работе [3] вводили порошок карбида титана и углеродные нанотрубки (CNT) для увеличения твердости и трещиностойкости керамики на основе карбида циркония. Были получены композиты ZrC-TiC и ZrC-TiC-CNT плотностью более 98 % с помощью искрового плазменного спекания при 1750 и 1850 °С при давлении 40 МПа в течение выдержки 300 с. Добавка 1 масс. % углеродных нанотрубок позволила понизить температуру спекания с 1800

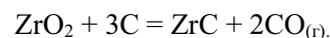
до 1750°С. 0,5 масс. % углеродных нанотрубок увеличивает трещиностойкость на ~ 43% – с 3,5 до 5 МПа×м^{1/2} для УВТК с 20 об. % TiC. Дальнейшее увеличение содержания CNT в композите приводит к снижению механических свойств из-за возникновения агломератов.

В работе [10] в УВТК на основе борида циркония вводили 2–6 об. % нанопластин графена с последующей консолидацией методом искрового плазменного спекания. Композиты, упрочненные 6 % графена показали наибольшие значения прочности на изгиб и трещиностойкости по сравнению с монолитным боридом циркония: 316 МПа и 2,8 МПа×м^{1/2}, соответственно.

Для увеличения трещиностойкости композит ZrB₂–SiC упрочняли однонаправленными углеродными волокнами с последующим горячим прессованием [28]. При этом углеродные волокна предварительно покрывали пироуглеродом различной толщины или карбидом кремния, конструируя тем самым межфазную зону между углеродным волокном и матрицей. Композиты, армированные углеродными волокнами с покрытием из пироуглерода, показали заметное улучшение механических свойств: прочность на изгиб 309,6 МПа и трещиностойкость 6,72 МПа×м^{1/2} при толщине покрытия из пироуглерода 0,1 и 0,7 мкм, соответственно.

Также известно, что добавки наноразмерных порошков способствуют активации спекания керамики, понижению температуры спекания, а также улучшают механические свойства спеченного материала [29–31, 32]. В работе [31] авторы использовали золь-гель технологию для получения композита ZrB₂–ZrC, где

наночастицы карбида циркония формировались на поверхности порошка бориды циркония из геля ZrO₂/xC в результате карботермической реакции при 1450 °С:



Далее композицию спекали при 1800°С методом искрового плазменного спекания.

Выводы

Таким образом, использование для спекания керамики метода искрового плазменного спекания на основе диборидов циркония и гафния может способствовать получению материала с более высокими значениями вязкости разрушения за счет высокой плотности и низкой дефектности, а также с лучшими прочностными характеристиками в связи с сохранением мелкозернистой структуры.

Кроме того, немаловажную роль в улучшении механических свойств керамики играет введение специальных добавок. В частности, наилучшие результаты показало введение удлиненных упрочняющих частиц, таких как нитевидные кристаллы или волокна SiC. Их введение позволило получить материалы с вязкостью разрушения до 6,0–8,5 МПа×м^{1/2}. Однако отмечено, что агрегаты волокон SiC могут являться источником разрушения, и это приводит к снижению прочности на изгиб данного типа керамики.

Композиты ZrB₂–SiC, армированные углеродными волокнами с покрытием из пироуглерода, также показали увеличение трещиностойкости до 6,72 МПа×м^{1/2}.

**Сравнение относительной плотности,
механических и физико-механических характеристик некоторых УВТК**

Состав	Метод спекания	Параметры режима спекания (температура, давление, время выдержки)	Плотность, %	Е, ГПа	Прочность, МПа	K_{Ic} , МПа \times м ^{1/2}	Твердость, ГПа	Источник
HfB ₂ -30об.%SiC-2об.%TaSi ₂	ГП	1900 °C	-	489±4	665±75 1500 °C 480±35 1500 °C 1 час выдержки на воздухе 490±25	3,6±0,5	-	[19]
HfB ₂ -30об.%SiC-2об.%TaSi ₂	SPS	2100 °C, 3 мин	-	506±4	465±225	4,65±0,05	-	[19]
ZrB ₂	-	-	-	489	565±53	3,5±0,3	23±0,9	[33]
ZrB ₂ -10об.%SiC	-	-	-	450	713±48	4,1±0,3	24±0,9	[33]
ZrB ₂ -20об.%SiC	-	-	-	466	1003±94	4,4±0,2	24±2,8	[33]
ZrB ₂ -30об.%SiC	-	-	-	484	1089±152	5,3±0,5	24±0,7	[34]
ZrB ₂ -20об.%SiC(усы)	SPS	1600 °C, 30МПа, 5 мин	95	-	708±11	6,02±0,22	-	[34]
ZrB ₂ -20об.%SiC(усы)	ГП	1800 °C, 30 МПа, 1ч	98	-	753±16	6,60±0,14	-	[34]
ZrB ₂ -50масс.%SiC	SPS	2000 °C 180 с	~ 99,9	-	-	~ 4,1±0,7	-	[13]
ZrB ₂ -50масс.%SiC	SPS	1900 °C 300 с	~ 91	-	-	~ 4,1±0,7	-	[13]

Примечание: ГП – горячее прессование; SPS – Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание; Е, ГПа – модуль упругости (Юнга); K_{Ic} , МПа \times м^{1/2} – коэффициент трещиностойкости.

Библиографический список

1. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". 2018. № 8.
2. Rangaraj L., Surecha S.J., Divakar C., and Jayaram V. Low-Temperature Processing of ZrB₂-ZrC Composites by Reactive Hot Pressing // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. Vol. 39(7). P. 1496–1505.
3. Acicbe R.B., Goller G. Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC-TiC and ZrC-TiC-CNT composites // J. Mater Sci. 2013. 48. P. 2388–2393.
4. Bellosi A., Monteverde F. Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications // Proc. 4th. European Workshop. «Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles». Palermo, Italy. 2002. 26–29 November. P.65–71.

5. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.И. *Бориды*. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
6. Li Weiguo, Cheng Tianbao, Li Dingyu, and Fang Daining. Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics Considering the Effects of Initial Stress Field // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011. P. 1–7.
7. Пат. 2559485 Российская Федерация МПК C01B 35/04, C01G25/00. Способ получения диборида циркония / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, П.Б. Курмашов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, В.В. Кузнецова. № 2014111028/05; заявл. 2014.03.21; опубл. 2015.08.10.
8. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E. et al. UHTC composites for hypersonic applications // *American Ceramic Society Bulletin*. 2012. Vol. 91, №1. P. 22–28.
9. Bellosi A., Guicciardi S., Medri V., Monteverde F. et al. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives // *Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor* (Eds.: Orlovskaya N. and Lugovy M.). 2011. P. 147–160.
10. Yadhukulakrishnan Govindaraajan B., Sriharsha Karumuri, et al. Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites // *Ceramics International*. 2013. № 39. P. 6637–6646.
11. Sonber J.K., Murthy T.S.R. Ch., Subramanian C. et al. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂ // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011. №29. P. 21–30.
12. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials // *Materials*. 2013. №6 (5). P. 1566–1583.
13. Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И. и др. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники // *Авиационно-космическая техника и технология*. 2012. № 8(95). С. 119–128.
14. Балкевич Л.В. *Техническая керамика*. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
15. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания // *Физика твёрдого тела Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. № 2 (2). С. 107–114.
16. Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. Spark-plasma sintering of ZrB₂ ultra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. № 32. P. 2529–2536.
17. Болдин М.С., Чувильдеев В.Н. Исследование влияния режимов электроимпульсного плазменного спекания на структуру и физико-механические свойства керамик на основе оксида алюминия // *Сборник тезисов XVIII Междунар. науч.-практ. конф. «Современные техника и технологии» Секция 6: Материаловедение*. Томск. 9–13 апреля 2012. С. 123–124.
18. Zhang R., He R., Zhang X. and Fang D. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites prepared by gelcasting and pressureless sintering // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014. № 43. P. 83–88.
19. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. № 428. P. 197–205.

20. *Mele'ndez-Marti'nez J.J., Domi'nguez-Rodri'guez A., Monteverde F. et al.* Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. № 22. P. 2543–2549.
21. *Овидько И.А., Шейнерман А.Г., Aifantis E.C.* Механика процессов роста трещин в нанокерамиках // *Materials Physics and Mechanics*. 2011. № 12. С. 1–29.
22. *Wu W-W., Wang Zh., Kan Y-M.* ZrB₂-MoSi₂ composites toughened by elongated ZrB₂ grains via reactive hot pressing // *Scripta Mater*. 2009. Vol. 61, Iss. 3. P. 316–319.
23. *Guicciardi S., Silvestroni L., Nygren M., Sciti D.* Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered of ZrB₂ ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. № 93. P. 2384–2391.
24. *Yang F., Zhang X., Han J., Du S.* Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites // *Materials Letters*. 2008. № 62. P. 2925–2927.
25. *Pienti L., Sciti D., Silvestroni L. and Guicciardi S.* Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB₂ // *Materials*. 2013. № 6. P.1980–1993.
26. Пат. 8409491 В1 США МКИ В28В1/00, В28В3/00, В28В5/00, С04В33/32, С04В35/00, В32В9/00, В32В19/00. In-situ formation of reinforcement phases in ultra high temperature ceramic composites / The United States of America as represented by the Administrator of National Aeronautics & Space Administration (NASA). – 13/215206; заявл.: 22.08.2011.
27. Пат. 102173813 (А) Китай МКИ С04В35/58, С04В35/622. Preparation method of complex phase ceramic material containing zirconium boride / Harbin Institute of Technology. – 2011143860; заявл. 23.02.2011.
28. *Xiao K., Guo Q., Liu Zh. et al.* Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composite // *Ceramic International*. 2014. № 40. P. 1539–1544.
29. *Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О. и др.* Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков // *Известия Томского политехнического университета*. 2010. Т. 317, № 3: Химия. С. 24–28.
30. *Stepanov E.I., Grigoriev M.V., Kirko V.I.* Influence of Ultra Dispersive Al₂O₃ Additions on the Physical- Mechanical Properties of Corundum Ceramics // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2008. Vol. 1, Issue 2. P. 162–167.
31. *Ang C., Seeber A., Wang K., and Cheng Y-B.* Modification of ZrB₂ powders by a sol-gel ZrC precursor – A new approach for ultra high temperature ceramic composites // *J. of Asian Ceramic Society*. 2013. № 1. P. 77–85.
32. *Ang C., Williams T., Vowels D., Wood Ch. et al.* Influence of sol-gel derived ZrO₂ and ZrC additions on microstructure and properties of ZrB₂ composites // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2014, № 13. P. 3139–3149.
33. *Takashi Goto* Applications of Spark Plasma Sintering // 2nd International school-seminar “Perspective technology of materials consolidation with electromagnetic fields” 1st Russia-Japan SPS Workshop. Moscow, Russia, May 20–22, 2013.
34. *Xinghong Zhang, Lin Xu, Shanyi Du, Chengyong Liu, et al.* Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB₂-SiC_w ultra-high temperature ceramics // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. № 466. P. 241–245.

References

1. Zhitnuk, S.V. (2018), “Non-oxygen ceramic materials for aerospace engineering (review)”, *Elektronnyi nauchnyi zhurnal “Trudy VIAM”*, no. 8. (In Russ.)
2. Rangaraj, L., Surecha, S.J., Divakar, C., and Jayaram, V. (2008), “Low-Temperature Processing of ZrB₂-ZrC Composites by Reactive Hot Pressing”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39 (7), pp. 1496-1505.
3. Acicbe, R.B., Goller, G. (2013), “Densification behavior and mechanical properties of spark plasma-sintered ZrC-TiC and ZrC-TiC-CNT composites”, *J. Mater. Sci.*, no. 48, pp. 2388-2393.
4. Bellosi A., Monteverde F. (2002), “Fabrication and properties of zirconium diboride-based ceramics for UHT applications”, *Proc. 4th. European Workshop. «Hot Structures and Thermal Protection Systems for Space Vehicles»*, Palermo, Italy, 26-29 November, pp.65-71.
5. Samsonov, G.V., Serebriakova, T.I., Neronov, V.I. (1975) Boridy [Borides]. Atomizdat, Moscow, Russia.
6. Li Weiguo, Cheng Tianbao, Li Dingyu, and Fang Daining (2011), “Numerical Simulation for Thermal Shock Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics Considering the Effects of Initial Stress Field”, *Advances in Materials Science and Engineering*, pp. 1-7.
7. Krutskiy, Iu.L., Dukova, K.D., Bannov, A.G. et.al., FGBOU VPO “Novosibirskii gosudarstvennyi tehnikeskii universitet”, FGBUN “Institut neorganicheskoi himii im. A.V. Nikolaeva” SO RAN (2015), *Sposob polucheniia diborida tsirkoniia* [Method of zirconium diboride production], RU, Pat. 2559485. (In Russ.)
8. Paul, A., Jayaseelan, D.D., Venugopal, S., Zapata-Solvas, E. et. al. (2012), “UHTC composites for hypersonic applications”, *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 91, no. 1, pp. 22–28.
9. Bellosi, A., Guicciardi, S., Medri, V., Monteverde, F. et al. (2011), “Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives”, in Orlovskaya N. and Lugovy M. (eds.), *Boron rich solids: sensors, ultra high temperature ceramics, thermoelectrics, armor*, pp. 147–160.
10. Yadhukulakrishnan Govindaraajan, B., Sriharsha Karumuri, et al. (2013), “Spark plasma sintering of graphene reinforced zirconium diboride ultra-high temperature ceramic composites”, *Ceramics International*, no. 39, pp. 6637–6646.
11. Sonber, J.K., Murthy, T.S.R. Ch., Subramanian, C. et. al. (2011), “Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂”, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, no. 29, pp. 21–30.
12. Orrù, R., Cao, G. (2013), “Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials”, *Materials*, no. 6 (5), pp. 1566–1583.
13. Grigor’ev, O.N., Frolov, G.V., Evdokimenko, Iu.I. et. al. (2012), “Ultra-high temperature ceramics for aerospace industry”, *Aviatsionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija*, no. 8 (95), pp. 119–128. (In Russ.)
14. Balkevich, L.V. (1984), *Tehnikeskaja keramika* [Technical ceramics], 2nd ed. Stroyizdat, Moscow, Russia, 256 p. (In Russ.)
15. Perevislov, S.N., Nsemelov, D.D., Tomkovich, M.V. (2013), “Production of the materials based on SiC and Si₃N₄ with the use of high-pulse plasma sintering method”, *Fizika tvierdogo tela, Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo*, no. 2 (2), pp. 107–114. (In Russ.)
16. Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M. (2012), “Spark-plasma sintering of ZrB₂ ul-

- tra-high-temperature ceramics at lower temperature via nanoscale crystal refinement”, *Journal of the European Ceramic Society*, no. 32, pp. 2529–2536.
17. Boldin, M.S., Chuvil'dev, V.N. (2012), “Investigation of the influence of electro-pulse plasma sintering modes on the structure and physical and mechanical properties of aluminum oxide-based ceramics”, *Mezhdunarodnaia nauchno-prakticheskaiia konferentsiia “Sovremennye tekhnika i tekhnologii” Sektsiia 6: Materialovedenie*, [International scientific and practical conference "Modern engineering and technologies" Section 6: Material Science], Tomsk, Russia, 9-13 April, pp. 123-124. (In Russ.)
 18. Zhang, R., He, R., Zhang, X. and Fang, D. (2014), “Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites prepared by gel-casting and pressureless sintering”, *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, no. 43, pp. 83-88.
 19. Monteverde, F. (2007), “Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds*, 428, pp. 197-205.
 20. Mele'ndez-Marti'nez, J.J., Domi'nguez-Rodri'guez, A., Monteverde, F. et. al. (2002), “Characterization and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials”, *Journal of the European Ceramic Society*, no. 22, pp. 2543–2549.
 21. Ovid'ko, I.A., Sheynerrman, A.G., Aifantis E.C. (2011), “Mechanics of the crack growth processes in nanoceramics”, *Materials Physics and Mechanics*, 12, pp. 1-29. (In Russ.)
 22. Wu, W-W., Wang, Zh., Kan, Y-M. (2009), “ZrB₂-MoSi₂ composites toughened by elongated ZrB₂ grains via reactive hot pressing”, *Scripta Mater*, vol. 61, issue 3, pp. 316-319.
 23. Guicciardi, S., Silvestroni, L., Nygren, M., Sciti, D. (2010), “Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered of ZrB₂ ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers”, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, pp. 2384-2391.
 24. Yang, F., Zhang, X., Han, J., Du, S. (2008), “Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites”, *Materials Letters*, 62, pp. 2925-2927.
 25. Pienti, L., Sciti, D., Silvestroni, L. and Guicciardi, S. (2013), “Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB₂”, *Materials*, no. 6, pp.1980-1993.
 26. Stackpoole, M., Gasch, M., Olson, M., Hamby, I., Johnson, S. The United States of America as represented by the Administrator of National Aeronautics & Space Administration (NASA) (2013), *In-situ formation of reinforcement phases in ultra high temperature ceramic composites*, U.S., Pat. 8409491.
 27. Yujin W., Lei Ch., Yu, Zh., Dechang, J., Harbin Institute of Technology (2011), *Preparation method of complex phase ceramic material containing zirconium boride*, CN, Pat. 102173813 (A).
 28. Xiao, K., Guo, Q., Liu, Zh. et. al. (2014), “Influence of fiber coating thickness on microstructure and mechanical properties of carbon fiber-reinforced zirconium diboride based composite”, *Ceramic International*, 40, pp. 1539-1544.
 29. Matrenin, S.V., Il'in, A.P., Tolbanova, L.O. et. al. (2010), “Activation of the sintering of oxide ceramics with the use of nanodisperse powders”, *Izvestiia Tomskogo politehnicheskogo universiteta, Himiia*, vol. 317, no. 3, pp. 24-28. (In Russ.)
 30. Stepanov, E.I., Grigoriev, M.V., Kirko, V.I. (2008), “Influence of Ultra Dispersive Al₂O₃ Additions on the Physical- Mechanical Properties of Corundum Ceramics”, *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, vol. 1, issue 2, pp. 162-167.

31. Ang, C., Seeber, A., Wang, K., and Cheng, Y-B. (2013), "Modification of ZrB₂ powders by a sol-gel ZrC precursor – A new approach for ultra high temperature ceramic composites", *J. of Asian Ceramic Society*, 1, pp. 77-85.
32. Ang, C., Williams, T., Vowels, D., Wood, Ch. et al. (2014), "Influence of sol-gel derived ZrO₂ and ZrC additions on microstructure and properties of ZrB₂ composites", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, no. 13, pp. 3139-3149.
33. Goto, T. (2013), "Applications of Spark Plasma Sintering", *2nd International school-seminar "Perspective technology of materials consolidation with electromagnetic fields" 1st Russia-Japan SPS Workshop*, Moscow, Russia, May 20-22.
34. Xinghong Zhang, Lin Xu, Shanyi Du, Chengyong Liu, et al. (2008), "Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB₂-SiC_w ultra-high temperature ceramics", *Journal of Alloys and Compounds*, 466, pp. 241–245.

Об авторах

Портнова Екатерина Николаевна,
кандидат технических наук, доцент кафедры
неорганической химии, химической технологии
и техносферной безопасности
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
pryamilova.en@gmail.com

About the authors

Portnova Ekaterina Nikolaevna,
PhD in Engineering, Associate Professor of the
Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Technosphere Safety
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
pryamilova.en@gmail.com

Информация для цитирования:

Портнова Е.Н. Способы повышения механических характеристик керамики на основе диборидов циркония и гафния (обзор) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 180–190. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-180-190.

Portnova E.N. *Sposoby povysheniia mekhanicheskikh kharakteristik keramiki na osnove di-boridov tsirkoniia i gafniia (obzor)* [Methods to improve mechanical characteristics of ceramics on the basis of zirconium and hafnium diborides (review)] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 180–190 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-180-190.

УДК 544.722

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-191-199

М.Г. Щербань, А.Д. Соловьев, А.О. Саляхова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА SAFOL 23

Исследовано влияние изопропилового спирта (ИПС) на поверхностно-активные характеристики неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) SAFOL 23. Получены изотермы поверхностного натяжения (ИПН) водного раствора ПАВ и его водно-спиртовых композиций. На основе серии ИПН ряда систем SAFOL 23 – ИПС – вода рассчитаны составы смешанных мицелл и величины фактора взаимодействия ПАВ в мицелле. Найдена и изучена зависимость поверхностной активности водно-спиртовой композиции от ее состава. Зависимость поверхностной активности от соотношения SAFOL 23:ИПС носит не монотонный характер и проходит через максимум, что связано с изменением функции спирта с ростом его содержания и переходу от со-ПАВА к со-растворителю. Исследован процесс смачивания высокодисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ) композициями SAFOL 23 – ИПС – вода, построены изотермы краевого угла смачивания. Полная гидрофилизация поверхности ПТФЭ изучаемыми композициями в исследованном диапазоне концентраций не достигается. Установлено, что введение ИПС понижает температуру помутнения SAFOL 23. В присутствии спирта изменяется соотношение между числом гидрофильных и липофильных групп, что отражается на величине гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Это существенно расширяет диапазон применения ПАВ и позволяет использовать SAFOL 23 в качестве солюбилизатора и эмульгатора.

Ключевые слова: неионогенное ПАВ; мицеллообразование; поверхностная активность; адсорбция; смачивание; гидрофильно-липофильный баланс.

M.G. Shcherban, A.D. Solovyev, A.O. Saliakhova

Perm State University, Perm, Russia

INFLUENCE OF ISOPROPYL ALCOHOL ON THE SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF SAFOL 23

The effect of isopropyl alcohol on the surface-active characteristics of SAFOL 23 nonionic surfactants was explored. The surface tension isotherms of an aqueous surfactant solution and its water-alcohol compositions were obtained. Based on a series of tension isotherms of a number of surfactant – alcohol – water systems, the compositions of mixed micelles and the values of the surfactant interaction factor in the micelle were calculated. The dependence of the surface activity of a water-alcohol composition on its composition was found and studied. The dependence of surface activity on the ratio of surfactant has the following form: alcohol is not monotonic and passes through a maximum, which is associated with a change in the function of alcohol with an increase in its content and a transition from co-surfactant to co-solvent. A feature of the adsorption process of surfactant – alcohol systems on highly dispersed PTFE was studied, namely, the free surface energy of the polymer was calculated, and isotherms of the contact angle were constructed. The cloud point of the systems was calculated and the characteristic of the hydrophilic-lipophilic balance was found. The introduction of alcohol changes the hydrophilic-lipophilic balance of SAFOL 23, which allows it to be used as a solubilizer, emulsifier.

Keywords: nonionic surfactant; micelle formation; surface activity; adsorption; wetting; hydrophilic-lipophilic balance.

Введение

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это органические соединения дифильного строения, содержащие в своем составе полярную и неполярную части [1]. Благодаря особенностям своего строения, ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз, вызывая снижение поверхностного натяжения и существенно изменяя свойства межфазной поверхности. В связи с этим они играют весьма значительную роль в таких практических процессах, как смачивание, диспергирование, эмульгирование.

К одним из наиболее широко применяемых в промышленности классов ПАВ относят неионогенные [2]. Наибольший интерес среди них представляют оксиэтилированные спирты, алкилацетиленгликоли и продукты конденсации глюкозидов с жирными спиртами, карбоновыми кислотами и оксидом этилена [3].

Большинство композиций, содержащих ПАВ, представляет собой сложные смеси, в состав которых, наряду с ПАВ, входят различные растворители. Компоненты таких систем взаимодействуют друг с другом, в результате изменяются их физико-химические и поверхностно-активные характеристики. Эффективность использования композиций зависит от влияния многих факторов – однородности продукта, устойчивости к температурным воздействиям, вязкости и пр. [4].

Для понимания поведения подобных систем в различных условиях и их использования для решения конкретных задач необходимо изучение основных физико-химических зависимостей состав–свойство.

В данной работе исследовано влияние изопропилового спирта (ИПС) на поверхностно-активные характеристики неионогенного ПАВ SAFOL 23.

Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись водные и водно-спиртовые растворы неионогенного ПАВ SAFOL 23 производства Sasol Olefins & Surfactants GmbH общей формулы $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_7$, где длина углеродной цепи $n = 12-13$. Данный ПАВ относится к классу оксиэтилированных спиртов, отличающихся более высокой биоразлагаемостью и меньшей токсичностью по сравнению с широко применяемыми оксиэтилированными нонилфенолами [5].

Исследуемые растворы готовили в интервале концентраций ПАВ 0,02–130,00 г/л для массовых соотношений системы SAFOL 23 – ИПС: 1:0, 1:4, 2:3, 3:2, 4:1, 1:0.

Поверхностное натяжение систем SAFOL 23 – ИПС – вода, SAFOL 23 – вода, ИПС – вода, SAFOL 23 – ИПС определяли методом вискозиметрии при помощи тензиометра DSA 25E производства компании KRUSS.

Значение краевого угла смачивания поверхности измеряли методом лежащей капли с помощью этого же прибора. Смачивание порошкообразных материалов прямыми методами, т. е. непосредственным наблюдением капли жидкости на частице, является невозможным. Поэтому исследуемый раствор в виде капли диаметром 2–3 мм помещали на пластину с предварительно нанесенным спрессованным слоем порошка политетрафторэтилена (ПТФЭ), и, считая свойства поверхности аналогичными свойствами поверхности отдельных частиц, измеряли краевой угол смачивания, добиваясь воспроизводимых значений [6, 7].

Составы смешанных мицелл согласно [8, 9] рассчитывали по формулам (1), (2):

$$I = \frac{x_1^2 \ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}}{C_1 x_1}\right)}{(1-x_1)^2 \ln\left(\frac{\alpha_2 C_1}{C_2(1-x_1)}\right)}, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_1 C_{12}}{C_1 x_1}\right)}{(1-x_1)^2}, \quad (2)$$

где α_1 и α_2 – мольные доли SAFOL 23 и ИПС в смеси соответственно; x_1 и x_2 – мольные доли SAFOL 23 и ИПС в мицелле соответственно; C_1 – ККМ SAFOL 23; C_2 – ККМ ИПС; C_{12} – ККМ смеси SAFOL 23-ИПС.

Температуру помутнения определяли согласно ГОСТ Р 50346-92 [10]. Метод заключается в нагревании раствора ПАВ концентрацией 5 г/л до полного помутнения, охлаждении при непрерывном перемешивании и определении температуры, по достижении которой помутнение исчезает.

ГЛБ ИПС и водно-спиртовой композиции на основе SAFOL 23 рассчитывали с помощью формул (3)–(5) [11]:

$$ГЛБ = 0,098t_n + 4,020,$$

где t_n – температура помутнения композиции.

$$\sum ГЛБ = \omega_1 ГЛБ_1 + \omega_2 ГЛБ_2, \quad (4)$$

где $\sum ГЛБ$ – ГЛБ смешанной системы; ω_1, ω_2 – массовые доли компонентов; $ГЛБ_1$ и $ГЛБ_2$ – значения ГЛБ индивидуальных компонентов.

$$ГЛБ = \frac{20M_h}{M}, \quad (5)$$

где M_h – молекулярная масса гидроксильной группы; M – молекулярная масса спирта.

Результаты и их обсуждение

Процессы смешанного мицеллообразования изучали для различных соотношений SAFOL 23:ИПС. Для этого использовали псевдобинарный подход, который заключается в рассмотрении тройной смеси как двойной [12]. В качестве одного компонента смеси рассматри-

вали композицию SAFOL 23 – ИПС, в качестве второго – воду. Изотермы поверхностного натяжения (ИПН) рассмотренных тройных смесей на основе SAFOL 23 (рис. 1) имеют вид, типичный для коллоидных ПАВ [13]: при малых концентрациях ПАВ в растворе поверхностное натяжение снижается резко, но с ростом концентрации степень его снижения уменьшается, и при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) график выходит на горизонтальное плато.

Резкий спад поверхностного натяжения в начальной области концентраций связан с образованием мономолекулярного слоя. Участок, практически параллельный оси абсцисс, отвечает переходу молекул ПАВ в объем раствора и образованию мицелл, первоначально сферических, затем – цилиндрических.

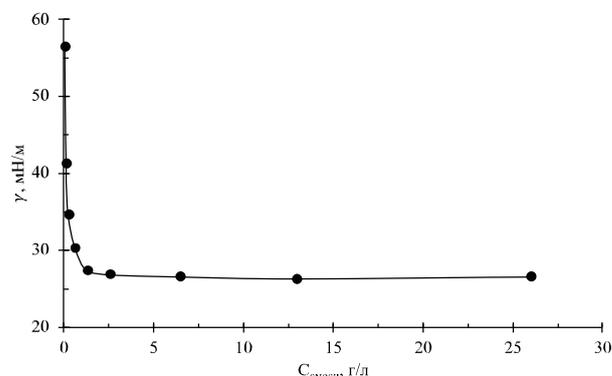


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения водно-спиртовой композиции SAFOL 23 при соотношении SAFOL 23:ИПС = 3:2

Поверхностно-активные характеристики индивидуальных соединений и их смесей представлены в табл. 1. Критические концентрации мицеллообразования определяли универсальным способом для всех ПАВ – как концентрацию, соответствующую излому на изотерме поверхностного натяжения. Поверхностную активность рассчитывали как величину тангенса угла наклона касательной на-

чального участка изотермы поверхностного натяжения.

На рис. 2 представлены ИПН систем SAFOL 23 – ИПС – вода (SAFOL 23:ИПС = 3:2), SAFOL 23 – вода, ИПС – вода, SAFOL 23 – ИПС в полулогарифмических координатах. Как показывают полученные нами зависимости, ИПС не является поверхностно-активным, однако введение его в раствор SAFOL 23 в массовом соотношении ПАВ:спирт = 3:2 способствует росту поверхностной активности смеси по сравнению с индивидуальным ПАВ в 1,5 раза. Это может быть вызвано процессом образования смешанных мицелл и синергетическим эффектом [14].

На основе серии ИПН для ряда композиций с различными массовыми соотношениями SAFOL 23:ИПС по уравнениям (1) и (2) были рассчитаны составы смешанных мицелл и величины фактора взаимодействия ПАВ β в мицелле по методу Розена и Рубина [8,9]. Результаты представлены в табл. 2.

Фактор взаимодействия β является количественной характеристикой молекулярных взаимодействий между поверхностно-активными веществами в смешанных мицеллах и, в случае отрицательных значений, соответствует взаимному притяжению компонентов в смеси.

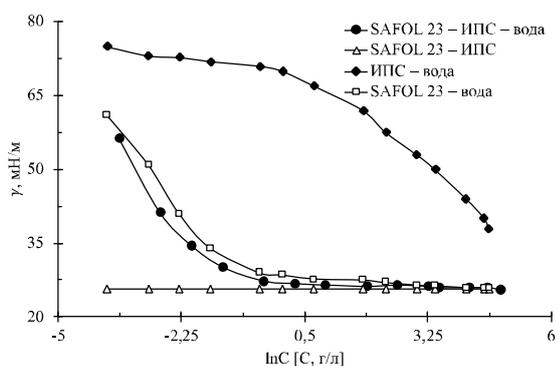


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водно-спиртовых композиций SAFOL 23

Таблица 1

Поверхностно-активные характеристики композиций

Композиция	γ_{\min} , мН/м	ККМ, г/л	$G \times 10^3$, м ³ /с ²
ИПС – вода	37,76	25,00	1,4
SAFOL 23 – вода	26,45	0,27	169,0
SAFOL 23 – ИПС – вода (SAFOL 23:ИПС = 3:2)	25,97	0,15	316,4
SAFOL 23 – ИПС	25,00	-	-

Таблица 2

Результаты исследования состава смешанных мицелл SAFOL 23 – ИПС

Массовое соотношение SAFOL 23:ИПС	Мольная доля ПАВ в смеси α_1	Мольная доля ПАВ в мицелле x_1	Фактор взаимодействия β	$G \times 10^3$, м ³ /с ²
1:4	0,027	0,909	-110,48	95,03
2:3	0,068	0,903	-107,34	211,43
3:2	0,141	0,904	-110,18	316,44
4:1	0,303	0,940	-155,90	253,61

Известно, что о синергизме при мицеллообразовании в смесях ПАВ можно говорить при соблюдении двух условий: $\beta < 0$, $|\ln(C_1/C_2)| < |\beta|$ – что выполняется в нашем случае, т.е. в данном диапазоне концентраций ИПС проявляет себя как со-ПАВ и включается в состав мицелл.

Полученные результаты показывают, что в исследованном интервале концентраций с увеличением мольной доли ПАВ величина β принимает все более отрицательные значения, т.е. сила притяжения между молекулами ПАВ возрастает. При этом состав смешанных мицелл остается практически постоянным.

Интерес вызывает тот факт, что дальнейший рост содержания спирта в смеси приводит к снижению поверхностной активности спиртового раствора ПАВ (рис. 3), а раствор SAFOL 23 в ИПС не проявляет поверхностной активности – поверхностное натяжение раствора равно поверхностному натяжению спирта (рис. 2), т.е. в этих условиях SAFOL 23 не является мицеллообразующим веществом.

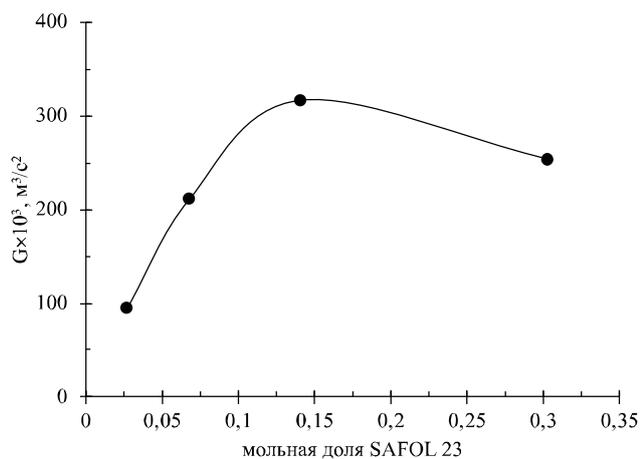


Рис. 3. Поверхностная активность водно-спиртовых композиций SAFOL 23

Аналогичную зависимость наблюдали Н.А. Ляпунов с сотрудниками при изучении поверхностной активности катионных ПАВ в присутствии этилового спирта [15]. Подобную зависимость можно объяснить тем, что, начиная с определенной концентрации, спирт ведет себя не как со-ПАВ, а как со-растворитель, вызывая дезагрегацию мицелл. Помимо этого, при растворении ПАВ в спирте, имеющем в своем составе гидрофильный и гидрофобный фрагменты, отсутствует необходимость в агрегации молекул ПАВ.

Характеристики смачиваемости порошковых материалов играют важную роль и используются для оценки эффективности таких процессов, как мокрое пылеулавливание, пылеподавление, флотация, фильтрование, комкование порошковых материалов, формование

керамических композиций, пропитка, дорожное строительство, производство порохов, полиграфия [16].

Представляло интерес изучить, каким образом состояние молекул ПАВ в растворе влияет на такую функциональную характеристику композиции, как смачивающая способность. Ее оценивали по отношению к порошкообразному (политетрафторэтилену) ПТФЭ.

Свободная поверхностная энергия (СПЭ) исследуемого порошкообразного ПТФЭ, определенная нами методом Зисмана, составила 35 мН/м [17]. Следовательно, ПТФЭ должен смачиваться теми жидкостями, поверхностное натяжение которых ниже указанного значения. Этому условию отвечает большинство исследованных нами растворов, так как для них значения поверхностного натяжения не превышали 35 мН/м. Однако на практике полной гидрофилизации поверхности в изученном интервале концентраций достичь не удалось (рис. 4) (значения косинуса краевого угла смачивания были отрицательными), хотя по мере роста концентрации смеси краевой угол уменьшался. Полученные экспериментальные зависимости симбатны: на начальном участке изотермы наблюдается резкий рост косинуса краевого угла смачивания, затем характер зависимостей приобретает более плавный ступенчатый вид. При этом концентрации, отвечающие началу появления ступеней на изотермах, достаточно близки для всех изученных нами композиций. Такой характер изотерм смачивания может быть объяснен на основе представлений о различных формах структурной организации молекул ПАВ в растворе. Также обращает на себя внимание уменьшение смачивающей способности композиций с более высоким содер-

жанием ПАВ: так, при концентрации композиций 50 г/л краевые углы смачивания для соотношений SAFOL 23:ИПС 1:4 и 4:1 составляли соответственно 110,9° и 117,9°. Более слабая гидрофилизация поверхности ПТФЭ композициями с высоким содержанием ПАВ может быть связана с усилением взаимодействия между молекулами SAFOL 23 и ИПС в смешанных мицеллах композиции, которое затрудняет образование мономолекулярного слоя ПАВ на поверхности ПТФЭ.

Одной из причин отсутствия смачивания является влияние фактора шероховатости и высокая степень дисперсности изучаемого материала – как известно, рост степени дисперсности приводит как к росту явлений смачивания, так и к возрастанию несмачивания. Другой причиной отсутствия смачивания может быть неоптимальное соотношение количества гидрофильных и липофильных групп в изученных композициях, характеризуемое величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ).

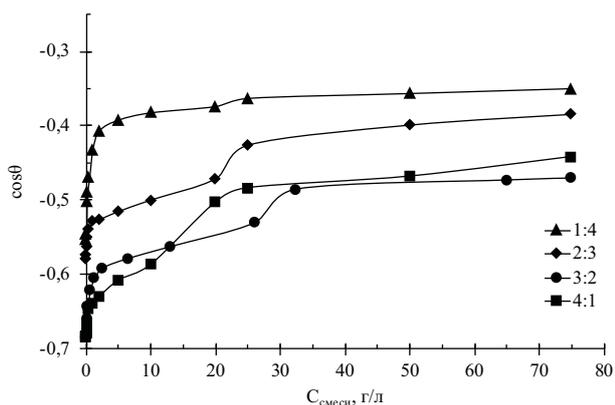


Рис. 4. Изотермы краевого угла смачивания композиций при разных соотношениях SAFOL 23:ИПС

Введение спирта в водный раствор ПАВ и, как показали расчеты, включение его молекул в мицеллы должны привести к изменению соотношения числа гидрофильных и липофильных групп и отразиться на величине ГЛБ. С

целью проверки этой гипотезы нами на основании результатов измерения температуры помутнения по уравнению (3) был проведен расчет данной характеристики для массового соотношения SAFOL 23:ИПС = 3:2 (табл. 3). Полученные экспериментальные результаты сравнили с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (4). Значение ГЛБ ИПС рассчитали по уравнению (5), оно составило 5,7.

Согласно литературным данным [3, 11], композиции с преобладанием липофильного характера, смачивающие материалы с низкой поверхностной энергией, имеют значения ГЛБ ≤ 8.

Таблица 3

Результаты определения ГЛБ

Композиция	Температура помутнения, °С	ГЛБ	
		экспериментальное	теоретическое
SAFOL 23 – вода	62	10,1	10,1
SAFOL 23 – ИПС – вода (SAFOL 23:ИПС = 3:2)	46	8,5	8,4

Как следует из наших результатов, введение изопропилового спирта снижает ГЛБ SAFOL 23, однако несколько превышает верхнюю границу, установленную для смачивателей. Возможно, что использование в качестве вспомогательного компонента спирта с большей длиной углеводородного радикала позволит решить вопрос гидрофилизации порошкового ПТФЭ и расширит области применения SAFOL 23.

Выводы

1. Зависимость поверхностной активности водно-спиртовых композиций SAFOL 23 носит не монотонный характер и проходит через максимум, что связано с изменением функции спирта с ростом его содержания и переходу от со-ПАВа к со-растворителю.

2. Введение изопропилового спирта изменяет ГЛБ неионогенного ПАВ SAFOL 23, что позволяет использовать его в качестве солюбилизатора и эмульгатора.

3. Водно-спиртовые композиции на основе SAFOL 23 и ИПС не гидрофилизуют порошкообразный ПТФЭ. Возможным путем достижения результата может стать использование в качестве со-ПАВ спиртов с большей длиной радикала, что позволит снизить значение ГЛБ композиций на основе SAFOL 23 и расширить границы их применения.

Библиографический список

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
2. Саутина Н.В., Богданова С.А., Барабанов В.П. Адсорбционное модифицирование поверхности полимеров водными растворами оксиэтилированных алкилфенолов // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 78–83.
3. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2007. 240 стр., ил.
4. Шилова С.В., Фалалеева Т.С., Третьякова А.Я. Влияние пропанола-1 на мицеллообра-

зование алкилсульфатов натрия в водных растворах // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 7. С. 57–60.

5. Sasol Olefins & Surfactants Gmbh. URL: <https://www.sasol.com> (дата обращения: 26.03.2020).
6. Kossen N.W., Heertjes P.M. The determination of the contact angle for systems with powder // Chemical Engineering Science. 1965. Vol. 20, № 6. P. 593–599.
7. Drelich J., Laskowski J.S., Pawlik M. Improved Sample Preparation and Surface Analysis Methodology for Contact Angle Measurements on Coal (Heterogeneous) Surfaces // Coal Preparation. 2000. Vol. 21. P. 247–275.
8. Holland P.M., Rubingh D.N. // J. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. P. 1984.
9. Rosen J.M. Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y., 2004.
10. ГОСТ Р 50346-92. Неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные на основе окиси этилена и смеси неионогенных поверхностно-активных веществ. Определение температуры помутнения.
11. Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. 768 с.
12. Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B.. Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface. The Journal of Chemical Thermodynamics. 2014. № 69: С. 85–92.
13. Щекин А. К., Кшевцевский М. С., Пелевина О. С. Кинетика мицеллообразования при учете слияния распада сферических и цилиндри-

- ческих мицелл // Коллоидный журнал. 2011. Т.73, №3, С.404–414
14. *Иванова Н.И.* Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромида цетилтриметиламмония // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. 2012. Т. 53, № 1.
15. *Ляпунов Н.А., Пуртов А.В., Дунай Е.В.* Поверхностно-активные, коллоидно-мицеллярные и антибактериальные свойства некоторых катионных антисептиков // Фармация. 2013. № 4. С. 44–47.
16. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
17. *Корнилицина Е.В., Щербань М.Г., Бабикова Н.В.* Влияние степени дисперсности материала на величину свободной поверхностной энергии полимера // Материалы междунар. науч. конф., посвященной 100-летию кафедры органической химии ПГНИУ. С. 236–238.
4. *Shilova S.V., Falaleeva T.S., Tretyakova A.Ya.* The effect of propanol-1 on the micelle formation of sodium alkyl sulfates in aqueous solutions. Chemistry and chemical technology. 2014.V. 57. No. 7. P.57-60.
5. *Sasol Olefins & Surfactants Gmbh* [Electronic resource]. URL: <https://www.sasol.com> (Date accessed: 03/26/2020).
6. *Kossen N.W., Heertjes P.M.* The determination of the contact angle for systems with powder // Chemical Engineering Science. – 1965. – V.20. – 6. – P.593-599.
7. *Drelich J., Laskowski J.S., Pawlik M.* Improved Sample Preparation and Surface Analysis Methodology for Contact Angle Measurements on Coal (Heterogeneous) Surfaces // Coal Preparation. – 2000. – Vol.21. – P.247-275.
8. *Holland P.M., Rubingh D.N.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87 P. 1984.
9. *Rosen J.M.* // Surfactants and Interfacial Phenomena. N.Y.,2004.
10. *State standart 50346-92.* Nonionic surfactants derived from ethylene oxide and a mixture of nonionic surfactants. Determination of cloud point.
11. *Surfactants and compositions.* Directory. / Ed. M.Yu. Pletnev. – М.: Klavel Firm LLC, 2002, 768 p.
12. *Szymczyk K., Zdziennicka A., Krawczyk J., Janczuk B.* 2014. Behaviour of cetyltrimethylammonium bromide, Triton X-100 and Triton X-114 in mixed monolayer at the (water-air) interface. The Journal of Chemical Thermodynamics, 69: 85-92.
13. *Schekin A. K., Kshevetsky M. S., Pelevina O. S.* Kinetics of micelle formation with allowance for the merger of the decay of spherical

References

1. *Holmberg K.* Surfactants and polymers in aqueous solutions / K. Holmberg, B. Jansson, B. Kronberg, B. Lindman; Trans. from English - М.: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2007. – 528 p.
2. *Sautina N.V., Bogdanova S.A., Drum V.P.* Adsorption modification of the surface of polymers with aqueous solutions of ethoxylated alcohol. Bulletin of Kazan Technological University. – 2009. – No. 2. P.78-83.
3. *Surfactants: synthesis, properties, analysis, application.* / K.R. Lange; advanced scientific ed. L.P. Zaichenko. – St. Petersburg: Profession, 2007. – 240 pp., Ill.

- and cylindrical micelles. Colloid journal. 2011. T.73, No.3, P.404-414
14. *Ivanova N.I.* Micelle formation and surface properties of aqueous solutions of binary mixtures of Tween-80 and cetyltrimethylammonium bromide. Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry. 2012.V. 53. No. 1.
15. *Lyapunov N.A., Purtov A.V., Danube E.V.* Surface active, colloidal micellar and antibacterial properties of certain cationic antiseptics. Pharmacy. 2013. No. 4: 44-47.
16. *Zimon A.D.* Fluid adhesion and wetting. – М.: Chemistry, 1974. – 416 p.
17. *Kornilitsina E.V., Shcherban M.G., Babikova N.V.* The effect of the degree of dispersion of the material on the amount of free surface energy of the polymer. // Materials of the international scientific conference dedicated to the 100th anniversary of the Department of Organic Chemistry, PSNIU. P.236-238.

Об авторах

Щербань Марина Григорьевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Соловьев Александр Дмитриевич,
студент
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
solovev_s92@mail.ru

Салыхова Анна Олеговна
выпускник кафедры физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Shcherban Marina Grigorevna,
Candidate of Chemical Sciences, Associate
Professor of the Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Solovyev Alexander Dmitrievich,
student
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
solovev_s92@mail.ru

Saliakhova Anna Olegovna
graduate of the Department of Physical Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Информация для цитирования:

Щербань М.Г., Соловьев А.Д., Салыхова О.А. Влияние изопропилового спирта на поверхностно-активные свойства SAFOL 23 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 191–199. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-191-199.

Shcherban M.G., Solovev A.D., Saliakhova O.A. *Vliianie izopropilovogo spirta na poverkh-nostno-aktivnye svoistva SAFOL 23* [Influence of isopropyl alcohol on the surface-active properties of SAFOL 23] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 191–199 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-191-199.

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-200-211

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ КОБАЛЬТА
В РАСТВОРАХ $H_2SO_4 + HF$ ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ**

Получены вольтамперные и импедансные характеристики $CoSi_2$ и Co_2Si в растворах 0,5 М $H_2SO_4 + x$ М HF ($x = 0,01-0,05$) и 0,05 М $H_2SO_4 + 0,01$ М HF при потенциалах электрода от 1,8 до 3,0 В (н.в.э.). Показано, что анодные процессы на силицидах кобальта в растворах $H_2SO_4 + HF$ являются многостадийными. Сделан вывод, что в суммарном процессе на Co_2Si имеются химические стадии.

Ключевые слова: силицид кобальта; анодное поведение; раствор кислоты; фторид

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COBALT SILICIDES IN $H_2SO_4 + HF$ SOLUTIONS
AT HIGH ANODIC POTENTIALS**

The voltammetric and impedance characteristics of $CoSi_2$ and Co_2Si electrodes were obtained in 0,5 М $H_2SO_4 + x$ М HF ($x = 0,01-0,05$) and 0,05 М $H_2SO_4 + 0,01$ М HF solutions at the electrode potentials of 1.8 to 3.0 V (nhe). It was shown that the anodic processes on cobalt silicides in $H_2SO_4 + HF$ solutions involve multiple steps. It is assumed that there are chemical steps in the overall process on Co_2Si .

Keywords: cobalt silicide; anodic behavior; acid solution; fluoride

Введение

В работах [1–9] установлено, что добавление фторидов в кислый раствор приводит к существенному снижению химического сопротивления силицидов переходных металлов. Ухудшение коррозионной и анодной стойкости силицидов во фторидсодержащих кислых средах в основном связывается с растворением диоксида кремния [3, 5–7], являющегося основой оксидных пленок на силицидах в кислых электролитах. В то же время отмечается [5], что удаление пленки SiO_2 в присутствии фторидов может быть неолным. Рост скорости пассивного растворения силицидов при добавлении HF может быть вызван также растворением пассивирующих оксидов металлов (Fe_2O_3 , CoO , NiO) [7].

Было показано [7, 10, 11], что спектры импеданса силицидов металлов во фторидсодержащем электролите имеют более сложный вид, чем в растворе серной кислоты без HF, и проявляют значительную зависимость от концентрации HF. По-видимому, в кислых средах, содержащих HF, возрастает роль металла в определении электрохимических характеристик силицидов, усложняется строение границы раздела силицид/электролит, на поверхности присутствуют фторидные и оксифторидные соединения металла, различные фторсодержащие комплексные соединения металла и кремния [10].

Наиболее подробно изучено анодное поведение моносилицида никеля в растворах H_2SO_4 + HF [3, 4, 6, 7, 9]. Недостаточно данных по влиянию содержания кремния в силицидах на их электрохимические характеристики во фторидсодержащих растворах. Отсутствуют сведения по анодному поведению силицидов в

кислых средах с добавками HF при высоких потенциалах электрода. В настоящее время поляризационные и импедансные характеристики при высоких анодных потенциалах получены только для силицидов кобальта в бесфторидных кислых растворах [12]. В данной работе изучено анодное поведение двух силицидов кобальта – силицида дикобальта Co_2Si с низким содержанием кремния и дисилицида кобальта CoSi_2 с высоким содержанием кремния – в растворах H_2SO_4 + HF в интервале потенциалов E от 1,8 до 3,0 В (н.в.э.) с использованием методов поляризационных измерений и импедансной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исследуемые электроды изготовлены из силицидов Co_2Si и CoSi_2 , которые были получены по методу Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co). Поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки 1000 и 2000, очищали от загрязнений этиловым спиртом, промывали в рабочем растворе.

Измерения проведены при комнатной температуре (18–20 °С) в недеаэрированных растворах 0,5 М H_2SO_4 + x М HF ($x = 0,01; 0,02; 0,05$) и 0,05 М H_2SO_4 + 0,01 М HF в интервале потенциалов электрода E от 1,8 до 3,0 В (здесь и далее – по водородной шкале). Растворы готовили из серной кислоты марки «хч» и деионизованной воды (MilliQ).

Фторид вводился в раствор в виде NaF «чда». При низких pH раствора независимо от исходной формы добавленного фторида в растворе преобладают молекулы HF [13]. Содержание димера H_2F_2 при используемых концен-

трациях фтористоводородной кислоты C_{HF} (до 0,05 моль/л) очень мало [14].

Поляризационные и импедансные измерения проводили в полипропиленовой или фторопластовой ячейке с помощью потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). Вспомогательный электрод – Pt-сетка, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод; потенциалы пересчитывались относительно н.в.э. Диапазон частот f при измерении импеданса – от 10–30 кГц до 8–10 мГц, в некоторых случаях – до 3–4 мГц (10 точек на декаду), амплитуда переменного сигнала – 10 мВ. Перед измерением импеданса при каждом потенциале проводили стабилизацию тока.

При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и обсуждение

Стационарные анодные поляризационные кривые CoSi_2 - и Co_2Si -электродов в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ приведены на рис. 1, 2. В отличие от бесфторидных растворов серной кислоты [12], во фторидсодержащих средах при $E > 2$ В не наблюдается вторичная пассивация, но при $E \approx 2$ В отмечается излом на $E, \lg i$ -зависимостях (i – плотность тока). Для CoSi_2 -электрода при $E > 2$ В тафелевский наклон b поляризационных кривых повышается примерно в 2 раза при концентрации фторида 0,01 и 0,02 М; при $C_{\text{HF}} = 0,05$ М изменение тафелевского наклона в точке излома значительно меньше (рис. 1, кривая 3). При $E > 2,5$ В наклон поляризационных кривых начинает понижаться. При постоянной концентрации HF уменьшение кислотности раствора приводит к

увеличению плотностей тока, но характер поляризационной кривой не изменяется (рис. 1, кривые 1 и 4). В целом, наклоны $dE/d\lg i$ для CoSi_2 -электрода имеют высокие значения: до точки излома $b = 0,44$ – $0,47$ В, после излома $b = 0,85$ – $0,98$ В.

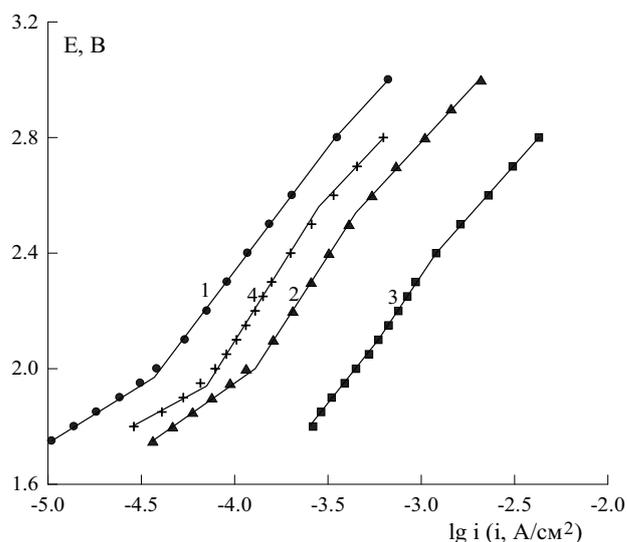


Рис. 1. Поляризационные кривые CoSi_2 -электрода в растворах: 1 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HF; 2 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,02$ М HF; 3 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ М HF; 4 – 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HF.

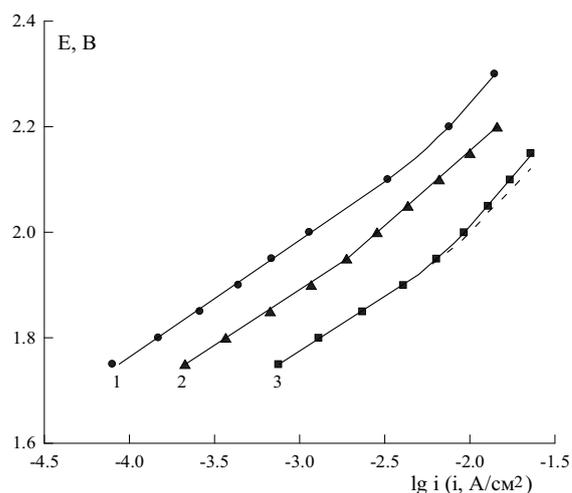


Рис. 2. Поляризационные кривые Co_2Si -электрода в растворах: 1 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HF; 2 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,02$ М HF; 3 – 0,5 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ М HF. Пунктир – поляризационная кривая с поправкой на омическое падение потенциала в растворе с 0,05 М HF.

Плотности тока при одинаковом потенциале для Co_2Si значительно выше, а наклон b (0,20–0,22 В) ниже, чем для CoSi_2 . Соотношение плотностей тока для двух силицидов при высоких E качественно такое же, как в области «пассивного» состояния ($0,5 < E < 1,5$ В) [11]. Это позволяет предположить, что при высоких E сохраняются различия в содержании SiO_2 в оксидных пленках на силицидах с различным содержанием кремния. При увеличении плотности тока наклон поляризационных кривых Co_2Si -электрода также повышается. Внесение поправки на омическое падение потенциала при наиболее высоких используемых плотностях тока полностью не устраняет указанное повышение наклона (рис. 2, кривая 3).

Зависимость дифференциальной емкости C , найденной по соотношению $C = -(\omega Z'')^{-1}$, где ω – круговая частота переменного тока, Z'' – мнимая составляющая импеданса, при частоте 10 кГц от потенциала CoSi_2 -электрода в интервале $E = 2,0$ – $2,8$ В в растворах H_2SO_4 и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ близка к прямолинейной. При этом наклон dC/dE в растворах $0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + x$ М HF ($-(1,2$ – $1,6)$ мкФ·см⁻²·В⁻¹ в зависимости от x) заметно больше по величине, чем наклон в растворе $0,5$ М H_2SO_4 без HF ($-(0,65$ – $0,7)$ мкФ·см⁻²·В⁻¹). Это свидетельствует о влиянии HF на состав оксидной пленки.

Типичные спектры импеданса CoSi_2 - и Co_2Si -электродов в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ при высо-

ких E представлены на рис. 3–8. Можно отметить, что, как и при более низких потенциалах [11], графики импеданса CoSi_2 -электрода имеют более простой вид. Как и в бесфторидных растворах [12], после высокочастотной емкостной дуги на графике Найквиста CoSi_2 -электрода наблюдается прямолинейный участок. Однако, в отличие от бесфторидных растворов, наклон $\text{tg}\varphi$ этого прямолинейного участка существенно зависит от потенциала электрода (рис. 9): при потенциалах до 2 В наклон близок к 1 (как и в растворах без добавок HF), при более высоких потенциалах он быстро понижается до 0,42–0,45 (что соответствует углам наклона $\varphi = 23$ – 24°), постепенно повышаясь снова при $E > 2,5$ В. При низких частотах за прямолинейным участком следует вторая емкостная дуга, которая с ростом C_{HF} становится все более выраженной (рис. 4, 5). При увеличении C_{HF} интервал частот, в котором наблюдается прямолинейный участок, сдвигается к более высоким f , а ширина этого частотного диапазона остается примерно постоянной ($\sim 1,5$ декады). При увеличении концентрации HF длина проекции прямолинейного участка на ось Z' уменьшается. В растворе $0,05$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HF графики импеданса CoSi_2 -электрода аналогичны соответствующим зависимостям в растворе $0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ М HF .

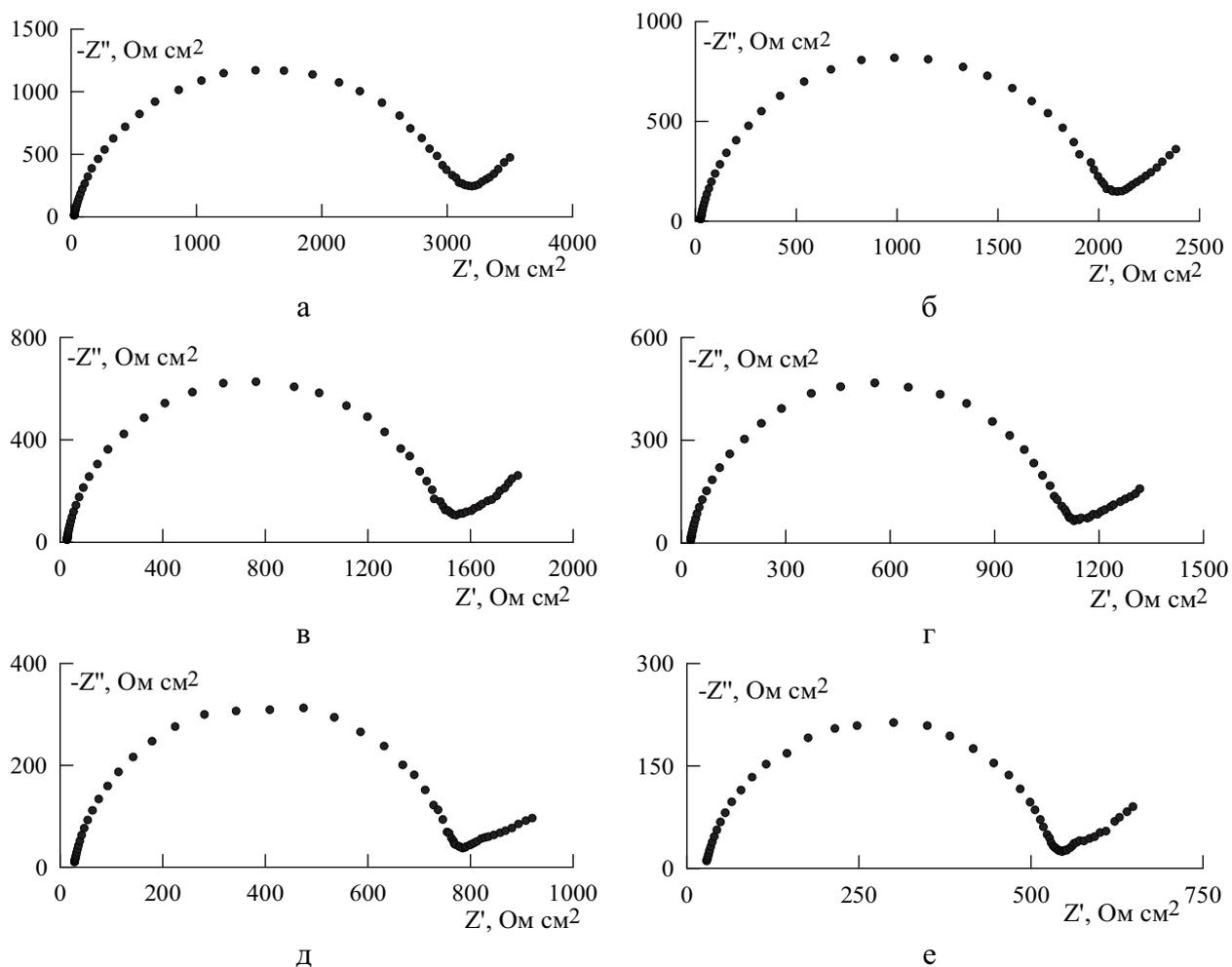


Рис. 3. Графики Найквиста для CoSi_2 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,01 М HF при E , В:

а – 1,9; б – 2,0; в – 2,2; г – 2,4; д – 2,6; е – 2,8

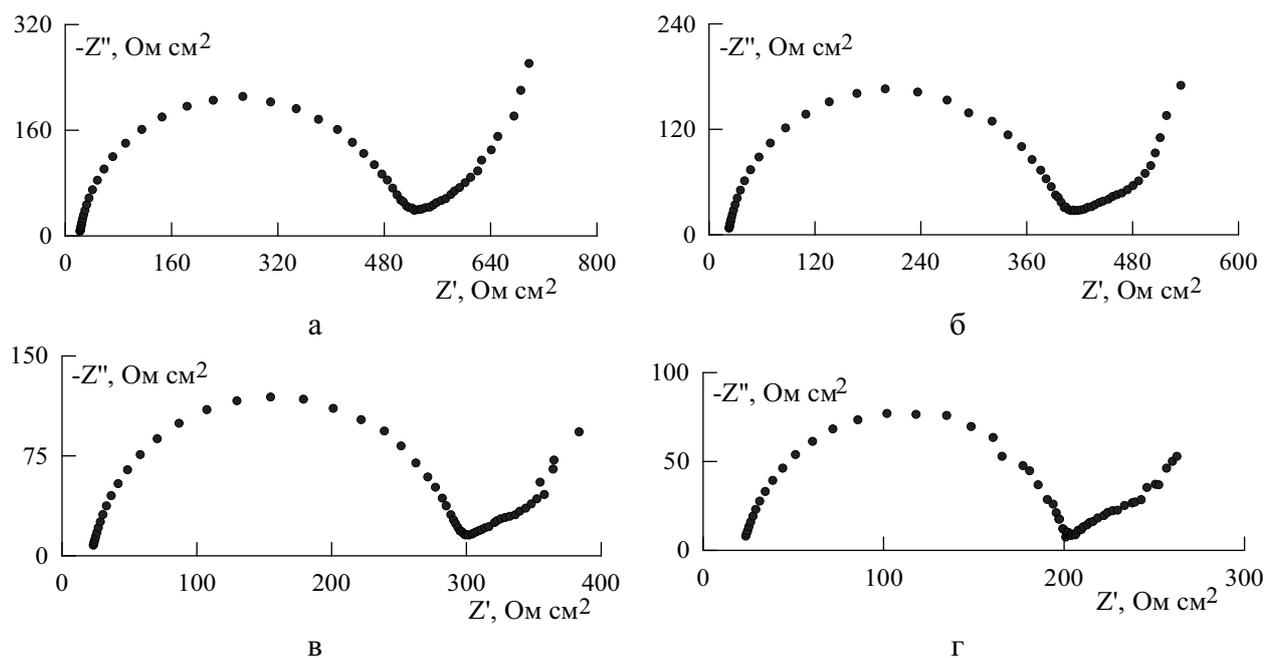


Рис. 4. Графики Найквиста для CoSi_2 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М HF при E , В: а–2,2; б–2,4; в–2,6; г – 2,8

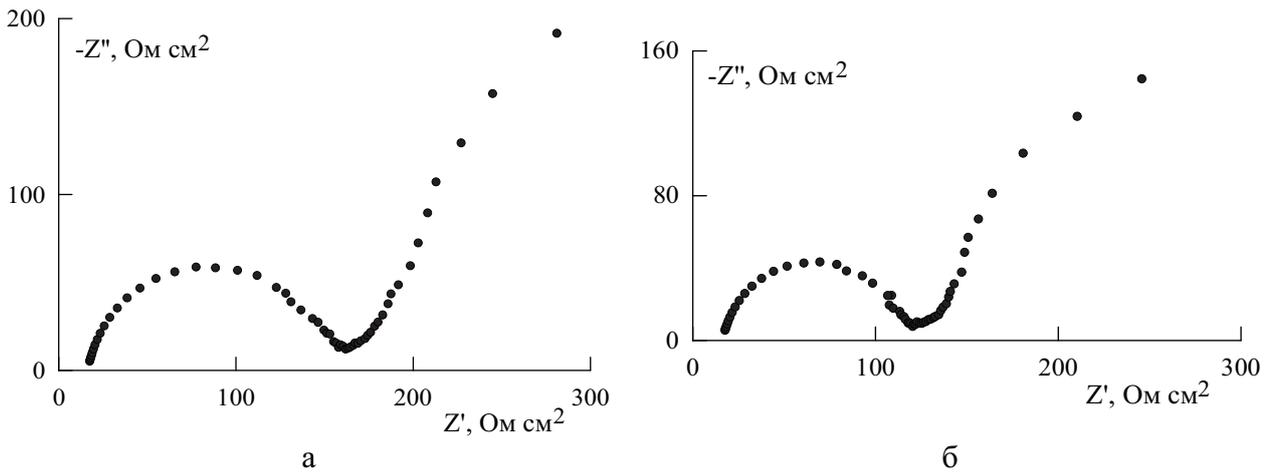


Рис. 5. Графики Найквиста для CoSi_2 -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M HF}$ при $E, \text{ В}$: а – 2,2; б – 2,4

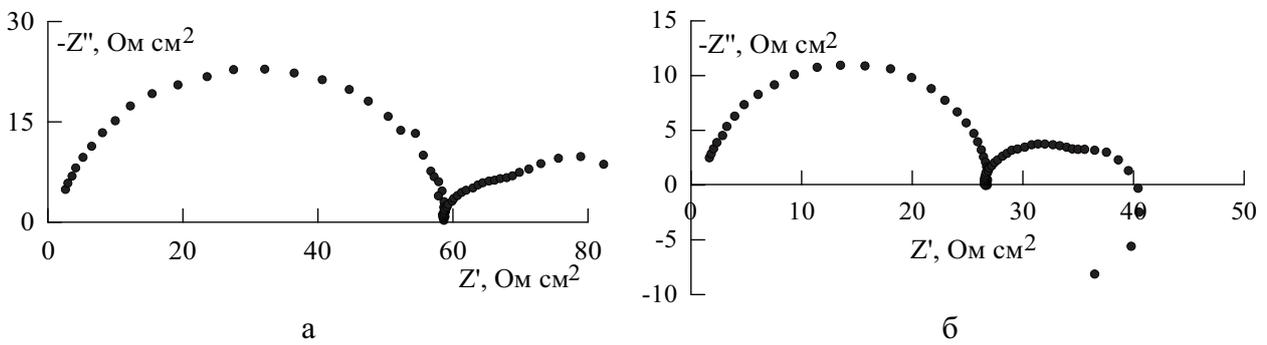


Рис. 6. Графики Найквиста для Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M HF}$ при $E, \text{ В}$: а – 2,0; б – 2,1

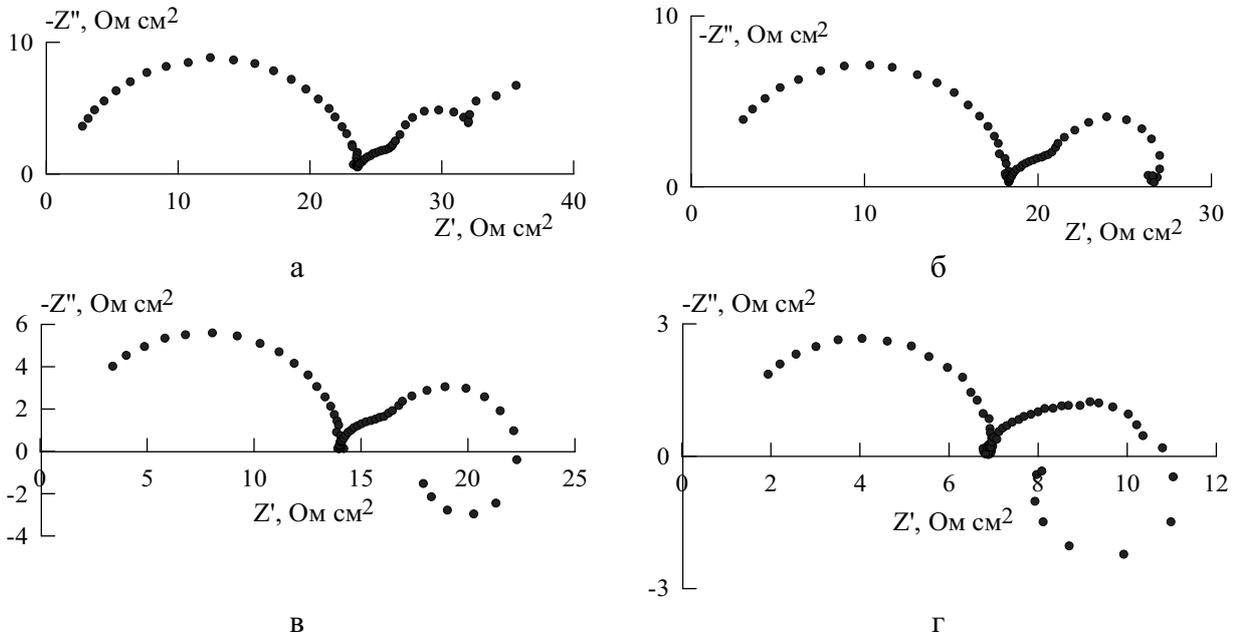


Рис. 7. Графики Найквиста для Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,02 \text{ M HF}$ при $E, \text{ В}$:
а – 2,0; б – 2,05; в – 2,1; г – 2,25

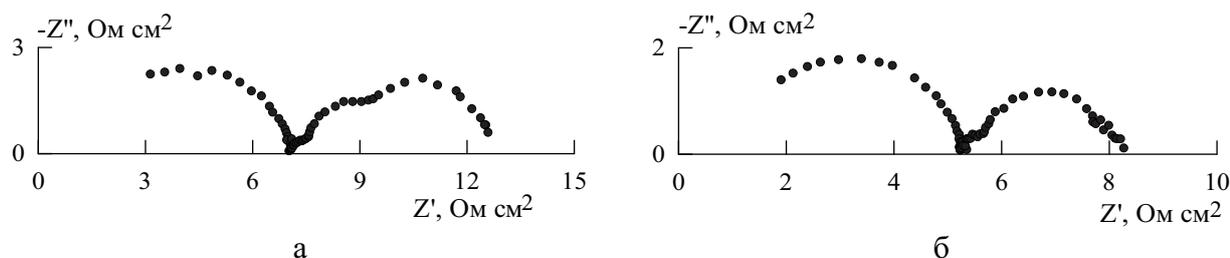


Рис. 8. Графики Найквиста для Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M HF}$ при $E, \text{ В}$: а – 2,05; б – 2,15

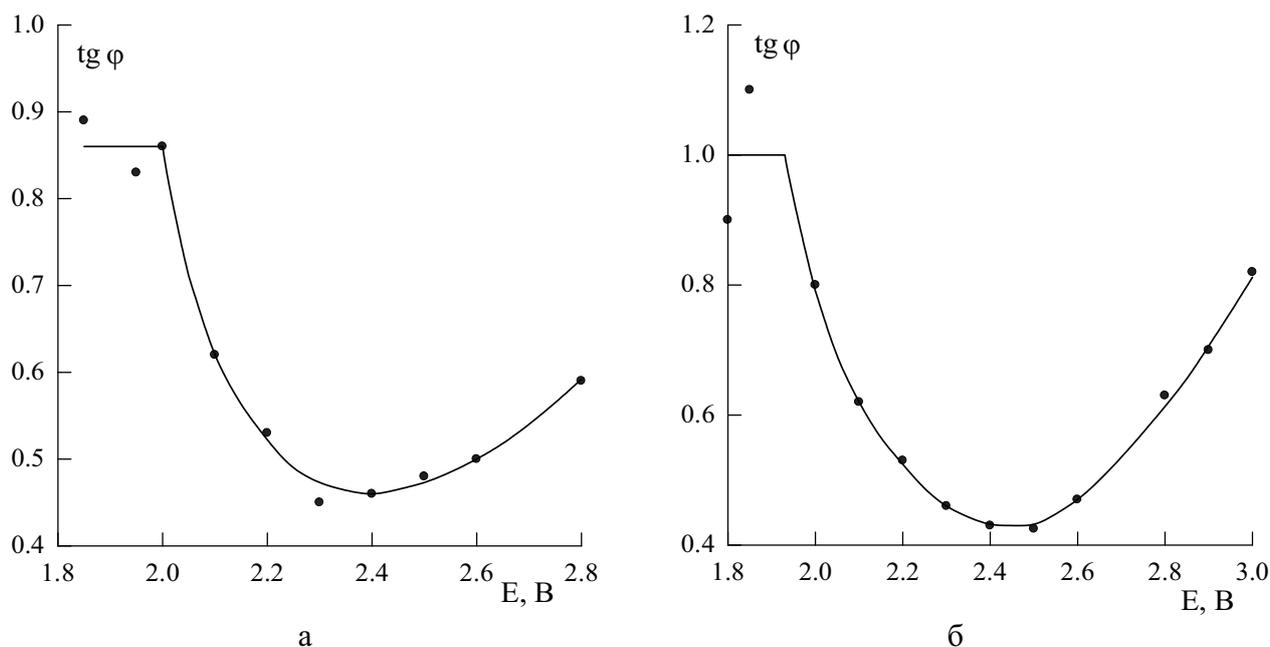


Рис. 9. Зависимости тангенса угла наклона прямолинейного участка на графиках Найквиста для CoSi_2 -электрода в растворах $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + x \text{ M HF}$. Концентрация HF, моль/л: а – 0,01; б – 0,02

Низкие значения фазового угла в области прямолинейного участка могут быть связаны с образованием пор в поверхностном слое дисилицида кобальта. Теоретически фазовый угол $22,5^\circ$ ($\text{tg}\varphi = 0,414$) наблюдается для пористого электрода в следующих случаях: а) электрод с прямыми порами при наличии стадии диффузии в процессе на стенках пор [15]; б) электрод с разветвленными порами [16]. То, что наблюдаемый тангенс угла наклона несколько больше 0,414, можно объяснить влиянием плоской поверхности электрода, не занятой порами.

При $E \approx 2 \text{ В}$ в поверхностной оксидной пленке, по-видимому, происходит некоторое изменение структуры оксида (как в бесфторидном [12], так и во фторидсодержащем раство-

ре). Так, на поверхности кремния в растворе, содержащем HF, как показывают *in situ* ИК-спектроскопические измерения [17], при $E > 2 \text{ В}$ происходит переход гидратированного оксида в дегидратированный, «сухой» оксид. Вероятно, подобные изменения возможны и на поверхности CoSi_2 , на котором оксид существенно обогащен диоксидом кремния [18]. Во время структурных изменений в оксидной пленке могут создаваться условия для локального воздействия HF на кремниевую составляющую силицида, что может вести к образованию пор в подложке [19]. В растворе H_2SO_4 без HF локально возникающие дефектные места в оксидной пленке снова пассивируются, и в этом растворе наблюдается вторичная пассивация [12].

В работе [15] участок с наклоном $22,5^\circ$, следующий за высокочастотной полукругностью, получен (экспериментально и расчетным путем) в условиях, когда в проводящей пленке на металлическом электроде имеются макропоры, а стенки макропор покрыты микропористым непроводящим слоем. Макропора моделируется [15] трансмиссионной линией, в которой граница раздела стенка поры/раствор в поре описывается последовательным соединением схемы Эршлера–Рэндлса с параллельной $R_f C_f$ -цепочкой (где R_f и C_f – сопротивление и емкость микропористой пленки). В схеме Эршлера–Рэндлса используется конечный импеданс диффузии $Z_d = R_d \text{th}(j\omega\tau_d)^{1/2} / (j\omega\tau_d)^{1/2}$, который описывает диффузию электроактивного вещества в пленке (здесь R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время процесса диффузии). Для CoSi_2 в бесфторидных растворах серной кислоты при $E > 2$ В [12] также использовалась эквивалентная схема Эршлера–Рэндлса (без R_f и C_f), и Z_d в этой схеме, по предположению [12], описывал диффузию кислородных вакансий в оксидной пленке. В растворах без HF поры не образуются, оксидная пленка растет на плоской поверхности, и фазовый угол для диффузионного импеданса составляет примерно 45° , что и наблюдалось в [12]. При протекании того же процесса при наличии разветвленных пор в поверхностном слое электрода фазовый угол может снижаться до $22,5^\circ$. Таким образом, различие импедансных характеристик CoSi_2 -электрода в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ и H_2SO_4 при $E > 2$ В связано не только с различиями в составе и структуре оксидной пленки на электроде в этих средах, но и с различиями в морфологии поверхностного слоя силицида.

При достаточно высоких потенциалах поры, по-видимому, начинают исчезать (напри-

мер, за счет разрастания и перекрывания пор), и $\text{tg}\varphi$ возрастает (рис. 9). Предположение об образовании поверхностного пористого слоя в CoSi_2 -электроде при $E > 2$ В и исчезновении пор при $E > 2,5$ – $2,6$ В согласуется с наблюдаемыми изменениями наклона поляризационной кривой (рис. 1). Известно, что на пористом электроде тафелевский наклон может быть в 2 раза больше, чем на гладком электроде, при одном и том же механизме электрохимического процесса [20], т.е. повышение наклона $dE/d\lg i$ можно связать с образованием пор.

Спектры импеданса для Co_2Si -электрода (рис. 6–8) в большинстве случаев представляют собой четыре дуги; в растворах с $0,01$ – $0,02$ М HF дуга при наиболее низких частотах находится в квадранте $Z' > 0$, $Z'' > 0$ (рис. 6, 7). На графиках импеданса для Co_2Si , в отличие от CoSi_2 , нет каких-либо особенностей, указывающих на образование пористого слоя в электроде, т.е. для образования пор при $E > 2$ В более важна кремниевая составляющая силицида.

Наблюдаемый вид графиков импеданса Co_2Si -электрода свидетельствует о многостадийном характере процесса. Были определены характеристические частоты f_0 (табл. 1–3) по точкам экстремума [21] на дугах, образующих график импеданса на комплексной плоскости. Частота $f_{0,1}$ для первой (высокочастотной) дуги, обусловленной в основном сопротивлением переноса заряда и емкостью двойного электрического слоя, увеличивается при повышении потенциала электрода в значительно большей степени по сравнению с остальными характеристическими частотами (табл. 2, 3). Например, в растворе $0,5$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05$ М HF при повышении E на $0,2$ В частота $f_{0,1}$ возросла более чем в 7 раз, а частоты $f_{0,2}$, $f_{0,3}$ и $f_{0,4}$ – лишь в $1,2$ – $1,3$ раза. При $E = \text{const}$ частота $f_{0,1}$ примерно пропорциональна концентрации HF, а

Таблица 3

зависимость остальных характеристических частот от C_{HF} является более сильной. Например, при $E = 2,1$ В при переходе от 0,01 М HF к 0,05 М HF частота $f_{0,1}$ увеличилась в 5 раз, а частоты $f_{0,2}$, $f_{0,3}$ и $f_{0,4}$ – в 15–30 раз. Полученные результаты могут указывать на то, что некоторые стадии суммарного анодного процесса на Co_2Si -электроде при высоких E являются химическими реакциями, в которых участвуют молекулы HF, причем порядок некоторых реакций по HF превышает 1.

Таблица 1

Характеристические частоты для Co_2Si -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,01 М HF

Е, В (н.в.э.)	$f_{0,1}$, Гц	$f_{0,2}$, Гц	$f_{0,3}$, Гц	$f_{0,4}$, Гц
1,9	110	0,03	< 0,006	-
1,95	240	0,05	0,006	-
2,0	530	0,05	0,0075	-
2,05	1100	0,085	0,0095	< 0,003
2,1	1600	0,10	0,014	0,003
2,15	2700	0,15	0,02	0,004
2,2	3850	0,25	0,06	0,006

Таблица 2

Характеристические частоты для Co_2Si -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,02 М HF

Е, В (н.в.э.)	$f_{0,1}$, Гц	$f_{0,2}$, Гц	$f_{0,3}$, Гц	$f_{0,4}$, Гц
1,9	220	0,5	0,019	< 0,005
1,95	600	0,4	0,025	< 0,005
2,0	1200	0,4	0,03	0,005
2,05	1900	0,4	0,038	-
2,1	3100	0,5	0,045	0,0095
2,15	4750	0,7	0,06	0,012
2,2	7000	0,8	0,09	0,018
2,25	9000	0,8	0,18	0,02

Характеристические частоты для Co_2Si -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,05 М HF

Е, В (н.в.э.)	$f_{0,1}$, Гц	$f_{0,2}$, Гц	$f_{0,3}$, Гц	$f_{0,4}$, Гц
1,9	600	-	0,12	0,02
1,95	1400	-	0,16	0,023
2,0	3150	-	0,16	0,028
2,05	6000	3,0	0,18	0,03
2,1	8000	3,0	0,2	0,03
2,15	> 10000	4,0	0,2	-

Заключение

Электрохимическое поведение $CoSi_2$ и Co_2Si в растворах H_2SO_4 + HF при $E > 2$ В имеет особенности по сравнению с поведением как в растворах H_2SO_4 при тех же потенциалах, так и в растворах H_2SO_4 + HF при $E < 2$ В.

Сделан вывод, что в определенной области потенциалов (2,2–2,6 В) в поверхностном слое $CoSi_2$ -электрода в растворах H_2SO_4 с добавлением 0,01–0,05 М HF образуются поры; этот процесс проявляется в виде прямолинейного участка с углом наклона 23–24° на спектрах импеданса.

Наблюдаемый вид графиков импеданса Co_2Si -электрода свидетельствует о многостадийном характере процесса. Определение характеристических частот в зависимости от потенциала электрода и концентрации HF позволило предположить, что в суммарном процессе имеются химические стадии.

Библиографический список

1. Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, 2009.
2. Шейн А.Б., Аутов Р.Г. Растворение силицидов 3d-металлов во фторидсодержащих

- электролитах // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 6. С. 648–650.
3. Шеин А.Б. Электрохимическое поведение моносилцида никеля в серноокислом электролите, содержащем фторид-ионы // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 8. С. 900–903.
4. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Каменщиков О.Ю. Активное анодное растворение моносилцида никеля в серноокислом электролите, содержащем фторид натрия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 2. С. 189–195.
5. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное окисление моносилцида железа в серноокислом фторидсодержащем электролите // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 1. С. 95–105.
6. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс NiSi-электрода в серноокислом электролите. Уточненная модель активного анодного растворения // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, № 2. С. 201–207.
7. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Нарушение пассивности моносилцидов металлов триады железа фторид-ионами в серноокислой среде // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 2. С. 3–11.
8. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 1–10.
9. Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на пассивных NiSi-, FeSi- и CoSi-электродах в серноокислом фторидсодержащем электролите // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 7. С. 1–10.
10. Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на Mn₅Si₃-электроде в серноокислом фторидсодержащем электролите // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 3. С. 250–259.
11. Kichigin V.I., Shein A.B. Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions // Corrosion Science. 2019. Vol. 159. Article 108124.
12. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Электрохимическое поведение силицидов кобальта в растворах серной кислоты при высоких анодных потенциалах // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 3. С. 4–13.
13. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Брюске Я.Э., Семерикова И.А. Влияние кислотности растворов на электролитическую диссоциацию HF и фторидов щелочных металлов // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 3. С. 424–426.
14. Verhaverbeke S., Teerlink I., Vinckier C., Stevens G., Cartuyvels R., Heyns M.M. The etching mechanisms of SiO₂ in hydrofluoric acid // J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2852–2857.
15. Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattosa O.R., Pébère N., Tribollet B. Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes // Electrochimica Acta 47 (2002) 2109–2116.
16. Itagaki M., Hatada Y., Shitanda I., Watanabe K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure // Electrochimica Acta 55 (2010) 6255–6262.
17. Ozanam F., Da Fonseca C., Chazalviel J.N. In-situ infrared study of the interfacial layer during the anodic dissolution of a silicon electrode in a fluoride electrolyte // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1995. Vol. 107, № 6. P. 709–719.

18. Baklanov M.R., Badmaeva I.A., Donaton R.A., Sveshnikova L.L., Storm W., Maex K. Kinetics and mechanism of the etching of CoSi_2 in HF-based solutions // J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3245–3251.
19. Zhang G.X. Porous silicon: morphology and formation mechanisms // Modern Aspects of Electrochemistry, No. 39 / Edited by C. Vayenas et al. Springer, N. Y., 2005. P. 65–133.
20. Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С. Жидкостные пористые электроды. Минск: Наука и техника, 1974. 245 с.
21. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley and Sons, 2008.

References

1. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t, Perm, Russia. (In Russ.)
2. Shein, A.B. and Aitov, R.G. (1995), “Dissolution of 3d-metal silicides in fluoride-containing electrolytes”, *Protection of Metals*, vol. 31, no 6, pp. 592–594.
3. Shein, A.B. (1998), “Electrochemical behavior of nickel monosilicide in fluoride-containing sulfuric acid electrolyte”, *Electrochemistry*, vol. 34, no 8, pp. 900–903. (In Russ.)
4. Panteleeva, V.V., Shein, A.B., and Kamenshchikov, O.Yu. (2014), “Active anodic dissolution of nickel monosilicide in sulfuric acid electrolyte containing sodium fluoride”, *Condensed Matter and Interfaces*, vol. 16, no 2, pp. 189–195. (In Russ.)
5. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), “Anodic oxidation of iron monosilicide in sulfuric acid solution containing sodium fluoride”, *Condensed Matter and Interfaces*, vol. 17, no 1, pp. 95–105. (In Russ.)
6. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), “Impedance of NiSi electrode in sulfuric acid solution. The refined model of active anodic dissolution”, *Condensed Matter and Interfaces*, vol. 17, no 2, pp. 201–207. (In Russ.)
7. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), “Breakdown of passivity of iron group metal silicides by fluoride ions in sulfuric acid solution”, *Bashkir Chemical Journal*, vol. 22, no 2, pp. 3–11. (In Russ.)
8. Panteleeva, V.V., Shein, A.B., and Kichigin, V.I. (2017), “Impedance of anodic processes on iron metal group silicides in acidic and alkaline media”, *Corrosion: materials, protection*, no 6, pp. 1–10. (In Russ.)
9. Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2018), “Anodic processes on passive NiSi, FeSi and CoSi electrodes in fluoride-containing sulfuric acid electrolyte”, *Corrosion: materials, protection*, no 7, pp. 1–10. (In Russ.)
10. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V., and Shein, A.B. (2017), “Impedance of anodic processes on Mn_5Si_3 electrode in sulfuric acid electrolyte containing fluorides”, *Bulletin of Perm University. Series “Chemistry”*, no. 3, pp. 250–259. (In Russ.)
11. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2019), “Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions”, *Corrosion Science*, vol. 159, Article 108124.
12. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), “Electrochemical behavior of cobalt silicides in sulfuric acid solutions at high anodic potentials”, *Bulletin of Perm University. Series “Chemistry”*, no. 3, pp. 4–13. (In Russ.)
13. Tsygankova, L.E., Vigdorovich, V.I., Bryuske, Ya.E., and Semerikova, I.A. (1986), “Effect of solution acidity on the electrolytic dissociation

- of HF and alkali metal fluorides”, *Electrochemistry*, vol. 22, no 3, pp. 424–426. (In Russ.)
14. Verhaverbeke, S., Teerlink, I., Vinckier, C., Stevens, G., Cartuyvels, R., and Heyns, M.M. (1994), “The etching mechanisms of SiO₂ in hydrofluoric acid”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no 10, pp. 2852–2857.
15. Barcia, O.E., D’Elia, E., Frateur, I., Mattosa, O.R., Pébère, N., and Tribollet, B. (2002), “Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes”, *Electrochimica Acta*, vol. 47, no 13–14, pp. 2109–2116.
16. Itagaki, M., Hatada, Y., Shitanda, I., and Watanabe, K. (2010), “Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, no 21, pp. 6255–6262.
17. Ozanam, F., Da Fonseca, C., and Chazalviel, J.N. (1995), “In-situ infrared study of the interfacial layer during the anodic dissolution of a silicon electrode in a fluoride electrolyte”, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, vol. 107, no 6, pp. 709–719.
18. Baklanov, M.R., Badmaeva, I.A., Donaton, R.A., Sveshnikova, L.L., Storm, W., and Maex, K. (1996), “Kinetics and mechanism of the etching of CoSi₂ in HF-based solutions”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no 10, pp. 3245–3251.
19. Zhang, G.X. (2005), “Porous silicon: morphology and formation mechanisms”, in: C. Vayenas et al. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 39, Springer, New York, pp. 65–133.
20. Gurevich, I.G., Volkovich, Yu.M., and Bagotskii, V.S. (1974), *Zhidkostnye poristye elektrody* [Flooded porous electrodes], Minsk, Nauka i tekhnika. (In Russ.)
21. Orazem, M.E. and Tribollet, B. (2008), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
кафедры физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

Шейн Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the
Department of physical chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
kichigin@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the
Department of physical chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И., Шейн А.Б. Электрохимическое поведение силицидов кобальта в растворах H₂SO₄ + HF при высоких анодных потенциалах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 200–211. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-200-211.

Kichigin V.I., Shein A.B. *Elektrokhimicheskoe povedenie silitsidov kobalta v rastvorakh H2SO4 + HF pri vysokikh anodnykh potentsialakh* [Electrochemical behavior of cobalt silicides in H₂SO₄ + HF solutions at high anodic potentials] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 200–211 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-200-211.

УДК 541.138.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-212-220

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ Co_2Si -ЭЛЕКТРОДА
В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Изучено влияние условий формирования анодного оксида на электрохимическое поведение Co_2Si -электрода в 0,5 М H_2SO_4 . Показано, что если переход Co_2Si в пассивную область осуществляется без задержки в области активного растворения, то скорость пассивного растворения Co_2Si лишь незначительно превышает скорость растворения CoSi_2 . По кривым спада тока при $E = \text{const}$ сделан вывод, что в середине пассивной области оксидная пленка на Co_2Si растет по закону, близкому к логарифмическому. Проанализированы спектры импеданса, полученные при измерениях от различных начальных потенциалов электрода.

Ключевые слова: силицид кобальта; анодный оксид; рост оксида; импеданс**V.I. Kichigin, A.B. Shein**

Perm State University, Perm, Russia

**SOME PECULIARITIES OF THE ANODIC BEHAVIOR OF Co_2Si ELECTRODE
IN SULFURIC ACID SOLUTION**

The effect of anodic film formation conditions on the electrochemical behavior of Co_2Si electrode in 0.5 M H_2SO_4 has been studied. It was shown that the rate of passive dissolution of Co_2Si is only moderately greater than that of CoSi_2 provided the Co_2Si electrode passes through the active dissolution region very quickly. From the current decay curves at $E = \text{const}$, it was deduced that in the middle part of the passive region the oxide film on Co_2Si grows according to near logarithmic law. Impedance spectra obtained in measurements at different initial electrode potentials were analyzed.

Keywords: cobalt silicide; anodic oxide; oxide growth; impedance

Введение

Силициды переходных металлов, в том числе силициды кобальта, проявляют высокую коррозионную стойкость в кислых средах. Показано, что силицид дикообальта Co_2Si , в отличие от кобальта, хорошо пассивируется в растворе серной кислоты и скорость анодного растворения Co_2Si в области потенциалов E от 0,5 до 1,5 В (н.в.э.) примерно на 4 порядка величины меньше скорости растворения кобальта [1]. При увеличении содержания кремния скорость пассивного растворения силицидов уменьшается в ряду $\text{Co}_2\text{Si} > \text{CoSi} > \text{CoSi}_2$ [1].

В дальнейшем анодное поведение силицида дикообальта в сернокислых растворах в широком интервале потенциалов изучалось также с использованием метода импедансной спектроскопии [2, 3]. Были получены некоторые характеристики анодных оксидных пленок на Co_2Si [2]. Установлено, что при $E > 2$ В для Co_2Si -электрода наблюдается область вторичной пассивации [3].

Несмотря на значительное число работ по коррозионно-электрохимическому поведению силицидов переходных металлов [1, 4, 5] некоторые вопросы остаются недостаточно изученными. В данной работе рассматривается влияние условий формирования анодного оксида на Co_2Si -электроде, имеющем область активного растворения, в 0,5 М H_2SO_4 на электрохимическое поведение данного силицида в интервале потенциалов от коррозионного потенциала $E_{\text{кор}}$ до 2 В.

Экспериментальная часть

Исследуемый электрод изготовлен из силицида Co_2Si , который был получен по методу Чохральского из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co). Перед измерениями поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки 1000 и 2000, очищали от загрязнений этиловым спиртом, промы-

вали в рабочем растворе. В некоторых случаях заданию определенного анодного потенциала предшествовала катодная активация электрода (плотность тока $i = 1$ мА/см², 20 мин, как в [2]).

Измерения проведены при комнатной температуре (19–21 °С) в недеаэрированном растворе 0,5 М H_2SO_4 в ячейке ЯСЭ-2. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измеренные потенциалы электрода пересчитывали на водородную шкалу. Раствор готовили из серной кислоты марки «хч» и деионизованной воды (MilliQ).

Измерения поляризационных кривых и спектров импеданса проводили с различных начальных потенциалов электрода $E_{\text{нач}} - с 0; 0,5; 1,0$ и 1,5 В. Подобная методика измерений использовалась для NiSi-электрода в работе [6], где измерения проведены от потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$ с медленным прохождением области активного растворения и от $E = 0,5$ В.

Поляризационные и импедансные измерения были выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). Диапазон частот f при измерении импеданса – от 10 кГц до 10 мГц (10 точек на декаду), амплитуда переменного сигнала 10 мВ. Перед измерением импеданса при заданном потенциале электрода проводили стабилизацию тока. Обычно выдержка при каждом потенциале составляла 20 мин, при $E_{\text{нач}}$ (а также при некоторых E в транспассивной области) время выдержки возрастало до 40–50 мин.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и обсуждение

Анодные потенциостатические кривые приведены на рис. 1. Как видно, кривые, полученные при $E_{\text{нач}} \geq 0$ В, значительно отличаются от кривой, полученной от потенциала коррозии (-0,25 В). Как и в [6], можно предположить,

что за довольно продолжительное время (выдержки до стабилизации тока в нескольких точках плюс время измерения частотных характеристик импеданса в каждой точке), в течение которого электрод находился в области активного растворения (плотности тока до 1 mA/cm^2) и активно-пассивного перехода, происходит растрав поверхности. Это приводит к увеличению истинной площади поверхности электрода и токов пассивного растворения. В то же время растрав поверхности не является единственной причиной различий полученных поляризационных кривых, поскольку имеются заметные различия между кривыми с $E_{\text{нач}} = 0; 0,5; 1,0$ и $1,5 \text{ В}$, когда электрод не находился какое-то время в области активного растворения. Важную роль играют также начальные стадии формирования анодного оксида на электроде. По-видимому, наиболее однородный оксид формируется в середине пассивной области [6], и если образование оксидной пленки начинается при $E_{\text{нач}} = 1,0 \text{ В}$, дефектность анодного оксида является минимальной. С этим согласуется и вид $\lg I, \lg t$ -кривых (рис.2). При задании $E_{\text{нач}} = 0 \text{ В}$ и $E_{\text{нач}} = 1,5 \text{ В}$ (т.е. на краях области пассивного состояния электрода) на $\lg I, \lg t$ -кривых имеются различные искажения (рис. 2, а, г). При задании потенциалов $0,5$ и $1,0 \text{ В}$ получаются почти прямолинейные зависимости (рис. 2, б, в), при $t > 30 \text{ с}$ наклон прямых равен $-0,88$ при $E_{\text{нач}} = 0,5 \text{ В}$ и $-0,96$ при $E_{\text{нач}} = 1,0 \text{ В}$. Наклон $\lg I, \lg t$ -кривых, равный -1 , соответствует логарифмическому закону роста оксидной пленки [7], при выполнении которого формируются более плотные пассивирующие слои.

При проведении предварительной катодной активации электрода и при $E_{\text{нач}} = 1,0 \text{ В}$ наблюдались наиболее низкие скорости пассивного растворения силицида (рис. 1, табл. 1). По-видимому, катодная активация создает более однородную поверхность, дает дополнительный эффект очистки поверхности электрода, и это приводит к нуклеации и росту менее дефектного оксида при анодной поляризации.

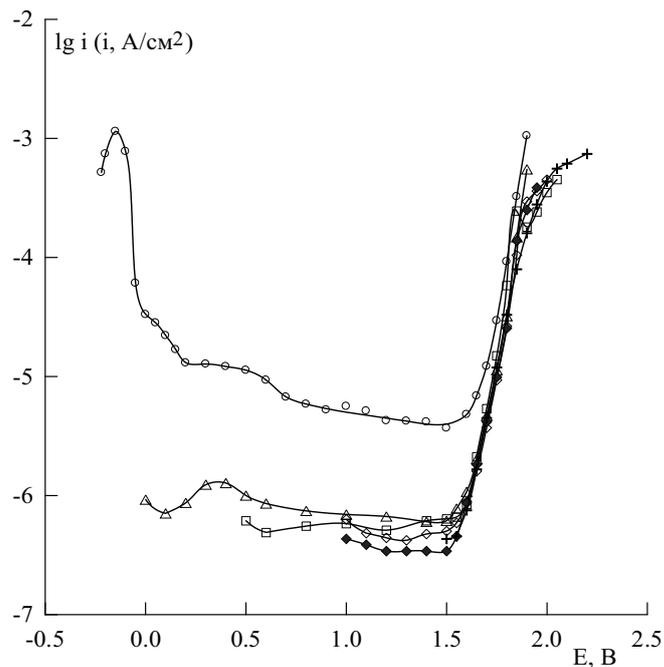


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, полученные от различных начальных потенциалов. \circ и \blacklozenge – с предварительной катодной активацией электрода, остальные значки – без катодной активации электрода. Кривая с $E_{\text{нач}} = E_{\text{кор}}$ взята из [8].

Если исключить фактор растравливания поверхности Co_2Si -электрода, то различие скоростей пассивного растворения Co_2Si и CoSi_2 существенно уменьшается (табл. 1). В табл. 1 плотность тока в пассивной области для CoSi_2 приводится для $E_{\text{нач}} = E_{\text{кор}}$, но поскольку для дисилицида кобальта область активного растворения не выражена, фактор растрова поверхности для него практически не проявляется.

Таблица 1

Минимальные значения плотности анодного тока в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Силицид	$E_{\text{нач}}, \text{ В}$	$i_{\text{мин}}, \text{ мкА/см}^2$
Co_2Si	$E_{\text{кор}}$	3,7
	0	0,60
	0,5	0,49
	1,0	0,42
	1,5	0,44
	1,0*	0,34
CoSi_2	$E_{\text{кор}}$	0,30

*С предварительной катодной активацией электрода

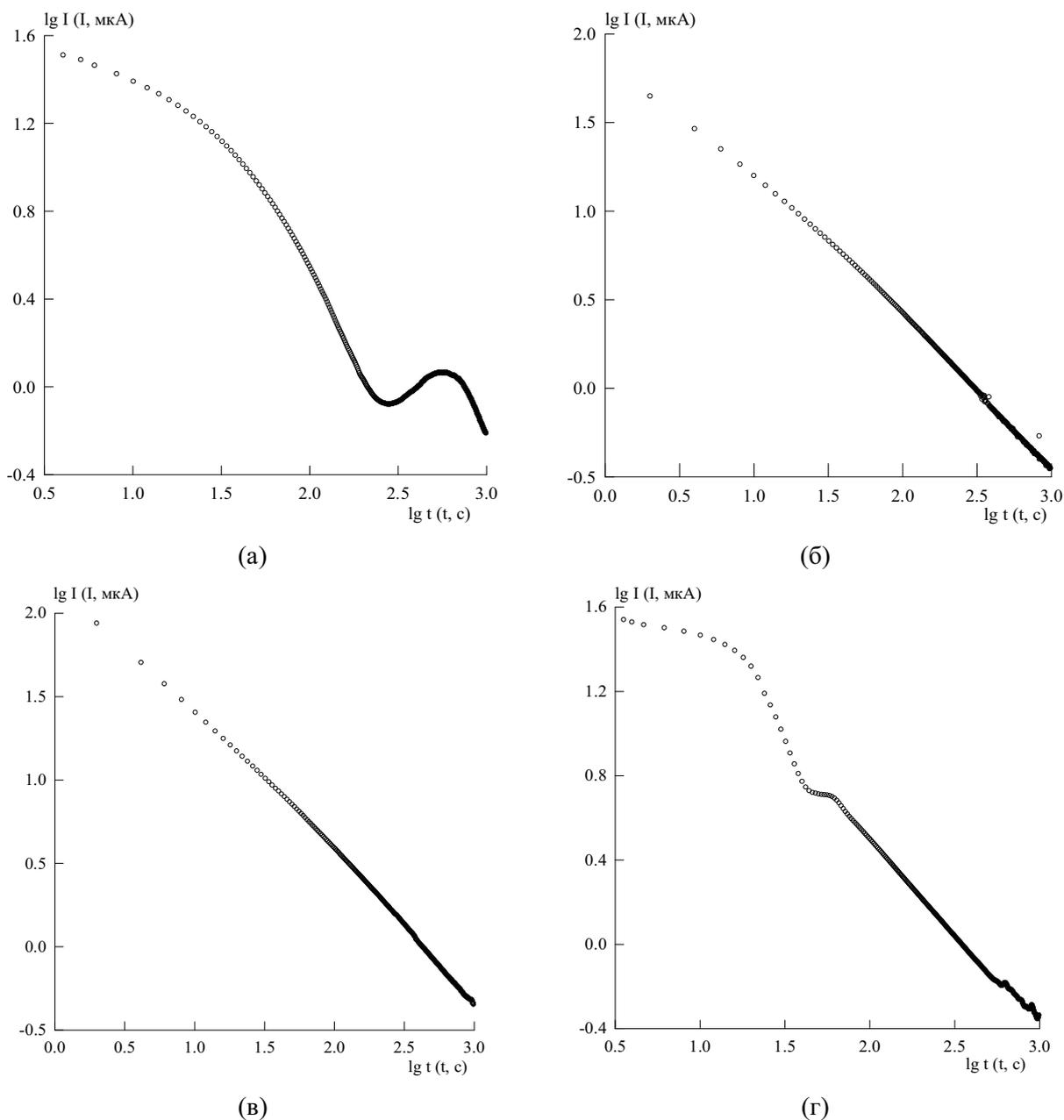


Рис. 2. Логарифмические кривые «ток–время» для Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при потенциалах 0 В (а); $0,5 \text{ В}$ (б); $1,0 \text{ В}$ (в); $1,5 \text{ В}$ (г). Площадь поверхности электрода $S = 0,44 \text{ см}^2$

При различных потенциалах электрода после установления стационарных значений тока были измерены спектры импеданса. Как показано в [2], для описания импедансных характеристик Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ применима эквивалентная схема, приведенная на рис. 3. В этой схеме: R_s – сопротивление раствора, CPE – элемент постоянной фазы, импеданс которого равен $Z_{\text{CPE}} = [Q(j\omega)^p]^{-1}$; одна R-CPE цепочка отвечает границе раздела оксид–электролит, другая – ок-

сидной пленке. Некоторые результаты аппроксимации экспериментальных спектров импеданса с помощью комплексного нелинейного метода наименьших квадратов (программа ZView) представлены в табл. 2.

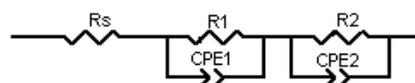


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для пассивного Co_2Si -электрода

Одно из сопротивлений в эквивалентной схеме на несколько порядков величины меньше другого, что наблюдается и для других силицидов [6]. Был приведен [6] ряд аргументов в пользу того, что R-CPE цепочка с высоким сопротивлением R соответствует оксидной пленке. Полученные результаты по анодному поведению Co_2Si (при различных $E_{\text{нач}}$) согласуются с этим выводом. Например, при $E = 1,0$ В при повышении $E_{\text{нач}}$ от 0 до 1,0 В меньшее сопротивление R_1 уменьшается, а большее сопротивление R_2 увеличивается. Учитывая вышеприведенные данные о том, что при повышении $E_{\text{нач}}$ до 1,0 В улучшаются барьерные свойства анодного оксида, приходим к выводу, что именно R_2 -CPE цепочка описывает пассивирующий слой. Результаты при $E = 1,5$ В также лучше согласуются с предположением, что R-CPE цепочка с малым R соответствует границе раздела оксид-электролит, а цепочка с

большим R соответствует оксидной пленке. Потенциал $E = 1,5$ В отвечает концу области пассивного состояния, когда, согласно теоретическим представлениям [9], в пассивирующем слое накапливаются точечные дефекты и при превышении критической концентрации дефектов структура оксида утрачивает стабильность. Если задан $E_{\text{нач}} \leq 1,0$ В, то сначала формируется малодефектный оксид; при приближении к $E = 1,5$ В дефектность оксида возрастает, но сначала в наружном слое оксидной пленки [9], т.е. некоторая часть оксидной пленки может иметь еще почти не искаженную структуру и электрические свойства. Если же задан $E_{\text{нач}} = 1,5$ В, то сразу начинает формироваться более дефектный оксид (на всю толщину пассивирующей пленки). Вероятно, в связи с этим сопротивление оксидной пленки R_2 имеет одно из наименьших значений при $E = E_{\text{нач}} = 1,5$ В (табл. 2).

Таблица 2

Величины элементов эквивалентной электрической схемы для Co_2Si -электрода в 0,5 М H_2SO_4

$E_{\text{нач}}, \text{В}$	$E, \text{В}$	$R_1, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_1 \cdot 10^6, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_1	$R_2, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$Q_2 \cdot 10^6, \text{Ф}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{(p-1)}$	p_2
$E_{\text{кор}}$	1,0	30	540	0,65	71200	8,9	0,92
	1,5	63	106	0,84	180000	56	0,76
0	1,0	155	94	0,78	265000	12,7	0,88
	1,5	40	48	0,94	163500	56	0,72
0,5	1,0	53	57	0,93	302000	11,4	0,88
	1,5	170	164	0,84	60000	66	0,73
1,0	1,0	38	52	0,95	390000	10,3	0,90
	1,5	300	56	0,86	83000	40	0,78
1,5	1,5	93	81	0,89	65800	50	0,75
1,0*	1,0	98	85	0,90	489000	10,2	0,89

* Предварительная катодная активация электрода

Одним из методов получения информации о процессах, протекающих на границе электрод-раствор, является изучение зависимостей дифференциальной емкости C от потенциала электрода. На рис. 4 показаны C, E -кривые при частоте переменного тока 10 кГц; эффективная

емкость рассчитана по формуле $C = -1/(\omega Z'')$, где Z'' – мнимая составляющая импеданса. Емкостные кривые получены в тех же условиях, что и поляризационные кривые (рис. 1), от различных $E_{\text{нач}}$. На всех кривых имеется пик емкости при $E \approx 1,8$ В, т.е. примерно в середи-

не области транспассивного растворения; высота $C_{\text{макс}}$ и положение $E_{\text{макс}}$ пика слегка зависят от начального потенциала (табл. 3).

Возможной причиной появления максимума емкости (псевдоемкости) является обратное изменение валентности в объеме поверхностной оксидной пленки [10–13]. Для процессов такого типа максимум емкости имеет место вблизи равновесного потенциала соответствующей реакции [10], высота емкостного максимума возрастает с толщиной пленки [10, 12], потенциал максимума емкости отвечает превращению половины частиц, участвующих в реакции [12, 13]. В соответствии с этим можно предположить, что появление максимума на C , E -кривых Co_2Si -электрода обусловлено протеканием реакции где индекс «ок» показывает, что ионы находятся в твердой фазе смешанного оксида кремния и металла. Стандартный потенциал для реакции $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + e$ в водном растворе составляет $E^\circ = 1,808 \text{ В}$ [14]. В литературе сообщалось также более высокое значение E° для пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($1,85 \pm 0,02 \text{ В}$ при 23°C в перхлоратной среде [15]). Небольшое отличие $E_{\text{макс}}$ от $1,808 \text{ В}$ (табл. 3), вероятно, связано с иной разностью энергий взаимодействия ионов Co^{2+} и Co^{3+} с окружающей средой в оксидной пленке (по сравнению с водным раствором, к которому относится $E^\circ = 1,808 \text{ В}$) и с неодинаковыми активностями этих ионов в точке $E = E_{\text{макс}}$. Кроме того, при определении $E_{\text{макс}}$ не вносилась поправка на диффузионный потенциал на границе KCl (нас.)/ $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ (около 15 мВ), однако это не влияет на относительные положения максимумов емкости для различных $E_{\text{нач}}$.

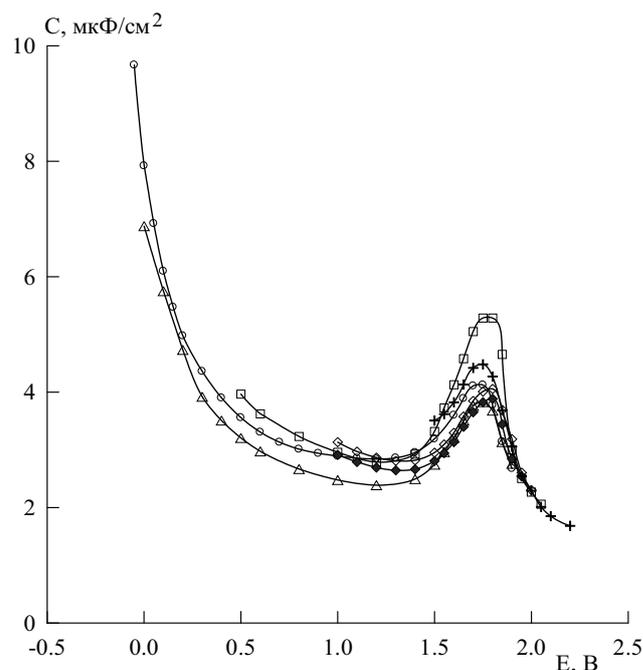


Рис. 4. Емкостные кривые Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, полученные от различных начальных потенциалов. \circ – от $E_{\text{кор}} = -0,25 \text{ В}$. \circ и \blacklozenge – с предварительной катодной активацией электрода, остальные значки – без катодной активации электрода. Частота переменного тока 10 кГц .

Таблица 3

Положение и высота максимума дифференциальной емкости Co_2Si -электрода в $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от начального потенциала

$E_{\text{нач}}, \text{ В}$	$E_{\text{макс}}, \text{ В}$	$C_{\text{макс}}, \text{ мкФ/см}^2$
$-0,25 \text{ В} (E_{\text{кор}})$	1,73	4,12
0	1,75	3,83
0,5	1,77	5,30
1,0	1,78	4,05
1,5	1,75	4,48
1,0*	1,78	3,88

* Предварительная катодная активация электрода



При $E_{\text{нач}} = 0,5 \text{ В}$ высота емкостного пика при $E \approx 1,8 \text{ В}$ является наибольшей. Это может означать, что при $E_{\text{нач}} = 0,5 \text{ В}$ образуется пленка наибольшей толщины либо (что более вероятно) в данных условиях выше концентрация ионов Co^{2+} в образующейся оксидной пленке. Полуширина экспериментальных пиков емко-

сти (0,27–0,3 В) больше ожидаемой величины для обратимо протекающей реакции (около 0,18 В [11]), что можно связать с неоднородностью оксидного слоя.

Образованию ионов с зарядом +3 отводится важная роль в механизме электрической проводимости ортосиликатов таких металлов, как Fe, Co, Ni, Mn [16]. В частности, намного более высокая электропроводность силиката железа объяснена намного более легким окислением Fe^{2+} в Fe^{3+} (что ассоциируется с меньшим редокс-потенциалом реакции $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$ и более значительным понижением энергии при протекании реакции $FeO + \frac{1}{4} O_2 = \frac{1}{2} Fe_2O_3$ по сравнению с аналогичными процессами для Ni, Mn и Co) [16].

Ионы Co^{3+} , образовавшиеся по реакции (1), под действием электрического поля в оксидной пленке мигрируют (быстрее, чем Co^{2+}) к границе оксид–раствор. Возможно, по этой причине после прохождения потенциала максимума емкости на I, t -кривых, записываемых после переключения на $E = 1,85$ и $1,9$ В, отмечается медленный рост тока. В остальных случаях при ступенчатом повышении потенциала электрода наблюдались спадающие I, t -кривые.

Заключение

Скорость пассивного растворения Co_2Si -электрода в 0,5 М H_2SO_4 зависит от начального потенциала $E_{нач}$, от которого проводятся поляризационные измерения. Это свидетельствует о том, что заметную роль играет исходное состояние поверхности анодно окисляемого электрода, влияющее на начальные стадии формирования пассивирующего оксида на силициде. Если исключить нахождение Co_2Si в области активного растворения и задать $E_{нач} = 1,0$ В, то скорость пассивного растворения Co_2Si лишь ненамного превысит скорость растворения дисилицида кобальта $CoSi_2$.

Спектры импеданса Co_2Si -электрода, полученные при измерениях от различных $E_{нач}$, были проанализированы с использованием эквивалентной электрической схемы с двумя параллельными R-CPE цепочками (R – сопротивление, CPE – элемент постоянной фазы). Полученные результаты для Co_2Si -электрода (как и для других силицидов [6]) лучше согласуются с предположением, что R-CPE цепочка с малым сопротивлением R соответствует границе раздела оксид–электролит, а цепочка с большим R соответствует оксидной пленке.

Библиографический список

1. Шейн А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2009. 269 с.
2. Кичигин В.И., Шейн А.Б. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на Co_2Si -электроде в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48, № 2. С. 218–224.
3. Кичигин В.И., Шейн А.Б. Электрохимическое поведение силицидов кобальта в растворах серной кислоты при высоких анодных потенциалах // Вестник Пермского ун-та. Серия Химия. 2014. Вып. 3(15). С. 4–13.
4. Шейн А.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов металлов триады железа в различных электролитах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 4. С. 403–413.
5. Пантелеева В.В., Шейн А.Б., Кичигин В.И. Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С.1–10.
6. Пантелеева В.В. Анодные процессы на моносилицидах металлов триады железа: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 2014. 174 с.

7. Красильникова И.А., Иофа З.А. Исследование кинетики анодного окисления титана в растворах электролитов // *Электрохимия*. 1979. Т. 15, № 4. С. 555–558.
8. Kichigin V.I., Shein A.B. Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 159. Article 108124.
9. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
10. Isaacs H.S., Leach J.S.L. Valency changes in the surface oxide films on metals // *Journal of the Electrochemical Society*. 1963. Vol. 110, № 6. P. 680–687.
11. Isaacs H.S., Leach J.S.L. Some aspects of the parallel differential conductance measured at an electrode-electrolyte interface // *Journal of the Electrochemical Society*. 1968. Vol. 115, № 3. P. 237–242.
12. Dyer C.K., Leach J.S.L. Reversible reactions within anodic oxide films on titanium electrodes // *Electrochimica Acta*. 1978. Vol. 23, № 12. P. 1387–1394.
13. Гилеади Е., Конуэй Б.Е. Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе // *Современные аспекты электрохимии*. М.: Мир, 1967. С. 392–495.
14. *Справочник по электрохимии* / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
15. Warnqvist B. Potentiometric study of cobalt (III) perchlorate solutions // *Inorganic Chemistry*. 1970. Vol. 9, № 3. P. 682–684.
16. Bradley R.S., Milnes G.J., Munro D.C. The electrical conductivities at elevated temperatures and pressures of polycrystalline manganese, cobalt and nickel orthosilicates // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1973. Vol. 37, P. 2379–2394.

References

1. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t, Perm, Russia. (In Russ.)
2. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2012), “Electrochemical impedance spectroscopy of anodic processes on Co₂Si electrode in sulfuric acid solutions”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 48, no 2, pp. 251–258.
3. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), “Electrochemical behavior of cobalt silicides in sulfuric acid solutions at high anodic potentials”, *Bulletin of Perm University. Series “Chemistry”*, no. 3, pp. 4–13. (In Russ.)
4. Shein, A.B. (2010), “Corrosion-electrochemical behavior of iron family silicides in various electrolytes”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 46, no 4, pp. 479–488.
5. Panteleeva, V.V., Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2017), “Impedance of the anodic processes on iron family silicides in acid and alkaline media”, *Corrosion: Materials, Protection*, no 6, pp. 1–10. (In Russ.)
6. Panteleeva, V.V. (2014), *Anodnye protsessy na monosilitsidakh metallov triady zheleza*. Diss. cand. khim. nauk [Anodic processes on iron family monosilicides], Perm, Russia. (In Russ.)
7. Krasilnikova, I.A. and Iofa, Z.A. (1979), “Investigation of the kinetics of anodic oxidation of titanium in electrolyte solutions”, *Electrochemistry*, vol. 15, no 4, pp. 555–558. (In Russ.)
8. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2019), “Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions”, *Corrosion Science*, vol. 159, article 108124.
9. Popov, Yu.A. (1995), *Teoriya vzaimodeistviya metallov i splavov s korrozionno-aktivnoi sredoi* [Theory of interaction of metals and alloys

- with corrosive medium], Nauka Publishing, Moscow, Russia. (In Russ.)
10. Isaacs, H.S. and Leach, J.S.L. (1963), "Valency changes in the surface oxide films on metals", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 110, no 6, pp. 680–687.
17. Isaacs, H.S. and Leach, J.S.L. (1968), "Some aspects of the parallel differential conductance measured at an electrode-electrolyte interface", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 115, no 3, pp. 237–242.
11. Dyer, C.K. and Leach, J.S.L. (1978), "Reversible reactions within anodic oxide films on titanium electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 23, no 12, pp. 1387–1394.
12. Gileadi, E. and Conway, B.E. (1964), "The behavior of intermediates in electrochemical catalysis", in: Bockris J.O'M., Conway B.E. (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 3, London, 1964, pp. 347–442.
13. Sukhotin, A.M. (Ed.), (1981), *Spravochnik po elektrokhemii* [Handbook of Electrochemistry], Leningrad, Khimiya Publishing, Russia. (In Russ.)
14. Warnqvist, B. (1970), "Potentiometric study of cobalt (III) perchlorate solutions", *Inorganic Chemistry*, vol. 9, no 3, pp. 682–684.
15. Bradley, R.S., Milnes, G.J. and Munro D.C. (1973), "The electrical conductivities at elevated temperatures and pressures of polycrystalline manganese, cobalt and nickel orthosilicates", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 37, pp. 2379–2394.

Об авторах

Кичигин Владимир Иванович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник кафедры физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the
Department of physical chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
kichigin@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the
Department of physical chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И., Шеин А.Б. Некоторые особенности анодного поведения Co_2Si -электрода в растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 212–220. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-212-220.

Kichigin V.I., Shein A.B. *Nekotorye osobennosti anodnogo povedeniia Co₂Si-elektroda v rastvore sernoi kisloty* [Some peculiarities of the anodic behavior of Co_2Si electrode in sulfuric acid solution] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 212–220 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-212-220.

УДК 544.653.22

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-221-232

М.А. Русских, И.С. Полковников, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ПАССИВАЦИЯ MnSi-ЭЛЕКТРОДА В СЕРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Ряд особенностей электродных реакций, протекающих на поверхности силицидов переходных металлов (высокая прочность связи металл-кремний, влияние химических стадий и образование пассивирующих оксидных пленок) обуславливают высокий интерес к данным интерметаллическим соединениям. Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение MnSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄. Сделан вывод, что в процессе анодного окисления на поверхности моносилицида марганца формируется барьерная оксидная пленка, близкая по составу к SiO₂. Рассчитаны толщина и удельное сопротивление оксидной пленки в зависимости от потенциала электрода и кислотности электролита. Результаты исследований, их теоретическое обоснование и обобщение могут служить основой для прогнозирования коррозионной стойкости сплавов металл-кремний в широком диапазоне агрессивных сред.

Ключевые слова: моносилицид марганца MnSi; пассивация; сернокислый электролит

M.A. Russkikh, I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

PASSIVATION ON MANGANESE MONOSILICIDE IN SULFURIC ACID ELECTROLYTES

Several features of the electrode reactions that occur at the surface of transition metal silicide (high strength metal-silicon bond, the effect of chemical reactions and the formation of passivating oxide films) leading to high interest to intermetallic compounds. Anodic behavior of the MnSi electrode in solutions 0.5 M H₂SO₄ and 0.05 M H₂SO₄ + 0.45 M Na₂SO₄ was studied by polarization and impedance measurements. It was concluded that the surface of manganese silicide is coated with an oxide film similar in composition to SiO₂. The thickness and resistivity of the oxide film were calculated depending on potential and concentration of sulfuric acid. Generalization and theoretical explanation of the research results may provide a basis for predicting corrosion resistance of metal-silicon alloys in a wide range of corrosive environments.

Keywords: manganese silicide MnSi; passivation; sulfuric acid electrolyte

Введение

Силициды переходных металлов интенсивно изучаются на протяжении нескольких десятков лет [1–13]. Получены интересные результаты, касающиеся кристаллической структуры, термодинамики и кинетики образования, электрических и оптических свойств силицидов [1, 2]. Большое разнообразие свойств силицидов обуславливает их широкое применение в различных отраслях промышленности: силициды используются в качестве материалов, устойчивых к высоким температурам [3, 4], коррозии [5], механическому износу [6]; электродов, применяемых в аккумуляторах [7], для получения водорода [8, 9], хлора [10]; составных элементов в микроэлектронике [11] и др.

Электрохимическое поведение силицидов переходных металлов является новой и еще мало изученной областью электрохимии. Специфика электродных реакций на этих материалах определяется прочными связями между металлом и кремнием [12], образованием на поверхности электрода оксидных слоев кремния [13, 14], более значимой ролью химических стадий по сравнению с металлическими системами [13]. В то же время электрохимическое поведение силицидов металлов должно подчиняться общим закономерностям селективного растворения сплавов. Следовательно, изучение анодных процессов на силицидах позволит, с одной стороны, определить свойства конкретных материалов, а, с другой стороны, должно способствовать развитию общих представлений о растворении сплавов.

Предметом настоящей работы является исследование анодного поведения моносилцида марганца MnSi в сернокислых средах, установление влияния кислотности среды на его коррозионно-электрохимические характеристики.

Материалы и методика эксперимента

Материалом для исследования служил моносилцид марганца MnSi, который был получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 20°C в условиях естественной аэрации в перемешиваемых растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄. Для приготовления рабочего раствора использовали деионизованную воду (удельное сопротивление – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore (Франция), а также реактивы H₂SO₄, Na₂SO₄ марки «х.ч». Измерения проведены с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical (Великобритания) в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока *i* даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см² в течение 10 мин, затем выдерживали при потенциале разомкнутой цепи до установления стационарного значения, далее снимали

циклические вольтамперные кривые и спектры импеданса. Циклические вольтамперные кривые регистрировали от E коррозии в анодную область со скоростью развертки потенциала $\nu = (1-200)$ мВ/с. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более высоких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили анодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот f ($\omega/2\pi$) – от 20 кГц до 0,02 Гц, амплитуда переменного сигнала (10–20) мВ.

При электрохимических измерениях и обработке полученных данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, CView2, ZView2 (ScribnerAssociates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ приведены на рис. 1.

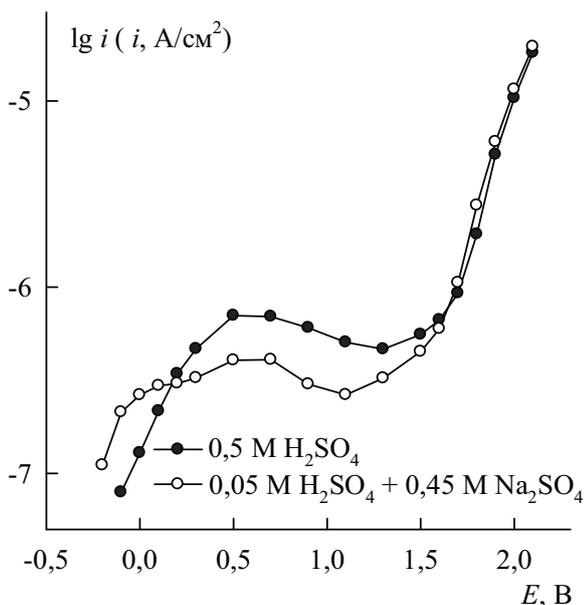


Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые MnSi-электрода

Данные, полученные для MnSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄, удовлетворительно согласуются с ранее описанными результатами [15]: поляризационная кривая силицида марганца имеет слабо выраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода, узкую область пассивации и область транспассивного состояния при $E \geq 1,5$ В; плотность тока растворения MnSi составляет ($10^{-7} - 10^{-5}$) А/см². Уменьшение кислотности среды приводит к появлению на поляризационной кривой двух анодных пиков при $E < 1,0$ В и снижению скорости растворения в области пассивного состояния (рис. 1).

Согласно [16–18] марганец является неустойчивым в кислых средах. Электрохимическое растворение Mn-электрода сопровождается его химическим растворением: происходит обильное выделение водорода с образованием ионов двухвалентного марганца [16]. Скорость анодного растворения марганца высока и составляет ~ 100 мА/см²; потенциал коррозии Mn в 0,5 М H₂SO₄ равен $\sim -0,68$ В [17]. При высоких анодных потенциалах возможна пассивация марганца за счет образования на его поверхности ряда оксидов, наиболее вероятными из которых являются Mn₂O₃ и MnO₂.

Электрохимическое поведение кремния в растворах кислых электролитов определяется образованием на его поверхности пленки диоксида кремния [19]:



По мере образования оксида его вклад в кинетику роста пленки увеличивается, кремниевый электрод начинает сильно поляризоваться и становится практически нерастворимым анодом.

Низкие значения плотности тока растворения MnSi-электрода (рис. 1) указывают на то, что анодное поведение силицида в исследованных электролитах определяется преимуще-

ственно кремнием, который, окисляясь до SiO_2 , вызывает пассивацию электрода. Легирование диоксида кремния оксидами марганца разной степени окисленности, образующимися в соответствии с данным значением E , обуславливает присутствие перегибов на поляризационной кривой силицида. Менее высокие токи растворения MnSi в растворах с меньшей кислотностью, вероятно, связаны с меньшей скоростью химического растворения SiO_2 [14].

Циклические вольтамперные (ЦВА) кривые MnSi-электрода в сернокислых растворах различаются слабо. На рис. 2 представлены ЦВА-кривые моносилицида марганца в растворе 0,5 М H_2SO_4 .

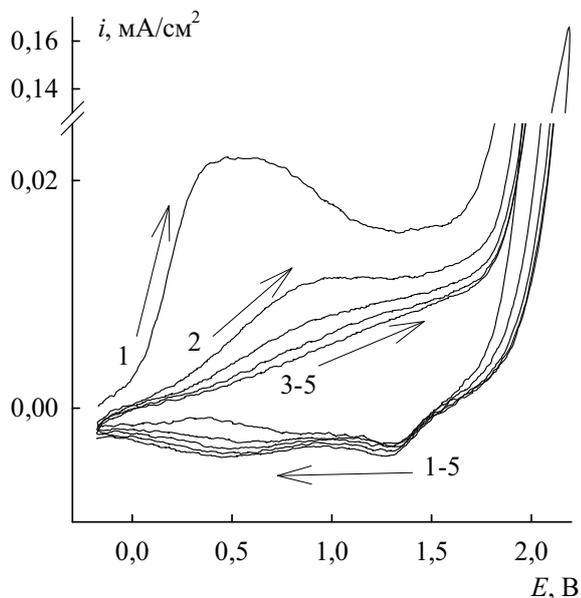


Рис.2. Циклические вольтамперные кривые MnSi-электрода в 0,5 М H_2SO_4 .

Цифры у кривых – номера циклов поляризации

На ЦВА-кривых в первом цикле поляризации регистрируется выраженный пик активного растворения, постепенно затухающий при увеличении номера цикла (рис. 2). Следует отметить, что этот пик проявляется в достаточно широкой области потенциалов. Данный пик, вероятно, представляет собой наложение двух пиков с характерными потенциалами $\sim 0,4$ и $\sim 0,7$ В. Первый анодный пик может быть обусловлен селективной ионизацией марганца

из подрешетки в силициде; второй пик – образованием оксида марганца (II). Вырождение пика во втором и последующих циклах поляризации, вероятно, связано с затуханием процесса селективной ионизации атомов металла из решетки силицида и увеличением перенапряжения процесса образования оксида марганца вследствие формирования на поверхности электрода пассивирующей пленки SiO_2 . На обратном ходе кривой при потенциалах $\sim 1,3$ и $\sim 0,5$ В присутствуют два размытых катодных пика; увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков. Катодные пики могут указывать на постепенное восстановление оксидов марганца, образующихся на прямом ходе ЦВА-кривой. Согласно [20, 21] катодное восстановление MnO_2 в кислых и нейтральных средах протекает с образованием на первых стадиях MnOOH и последующим разрядом до Mn^{2+} .

В растворе 0,05 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,45$ М Na_2SO_4 потенциалы анодных и катодных пиков на ЦВА-кривых силицида по сравнению с раствором 0,5 М H_2SO_4 смещены в катодную область ($\Delta E \approx 0,2$ В); анодный пик регистрируется при $E \sim 0,25$ В и постепенно затухает с увеличением номера цикла.

На основе ЦВА-кривых, полученных с различной скоростью развертки потенциала от 1 до 200 мВ/с (рис. 3), была проведена оценка механизма анодного растворения Mn из подрешетки в силициде. Растворение может контролироваться как диффузионными процессами в порах поверхностного слоя, так и поверхностными процессами. Из зависимости плотности тока пика i_n от скорости развертки v в логарифмических координатах $\lg i_n = f(\lg v)$ (рис. 4) была определена величина x в соотношении $i_n = kv^x$, которая равна $\sim 0,8$. На основании этого значения можно заключить, что для MnSi механизм селективного анодного растворения марганца является смешанным при скорости развертки потенциала $v = (1-200)$ мВ/с.

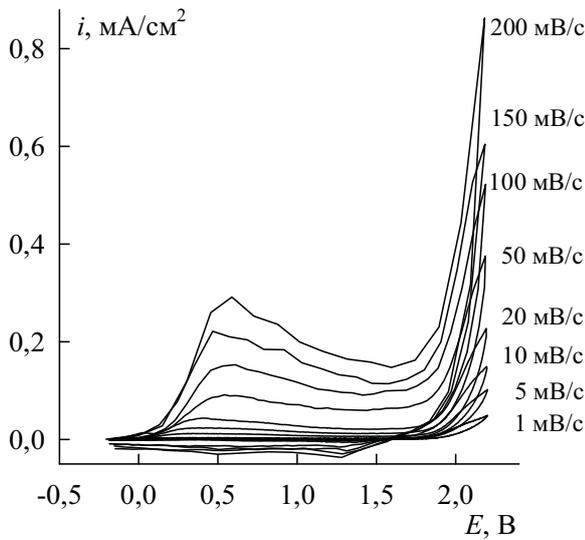


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы MnSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ при различных скоростях развертки потенциала

Спектры импеданса MnSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ во всем исследованном диапазоне потенциалов состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей в области высоких и низких частот, которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока φ -lgf соответствуют два нерезких максимума (рис. 5). Вид спектров импеданса MnSi и характер их изменения с потенциалом в растворе 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ качественно не отличаются от поведения силицида в растворе 0,5 М H₂SO₄. Однако имеются некоторые ко-

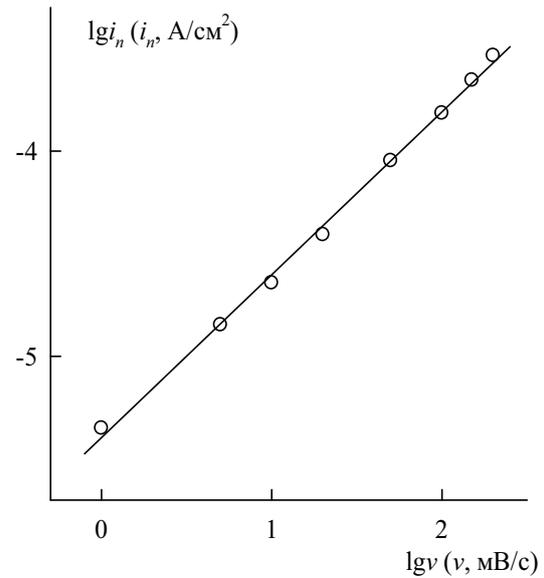
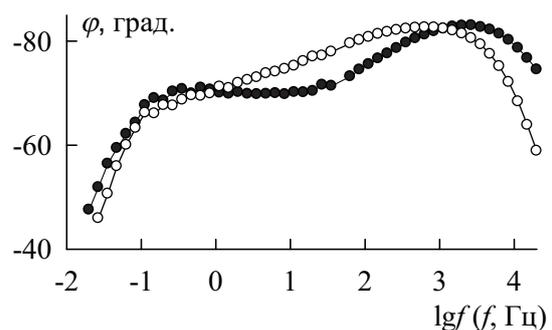
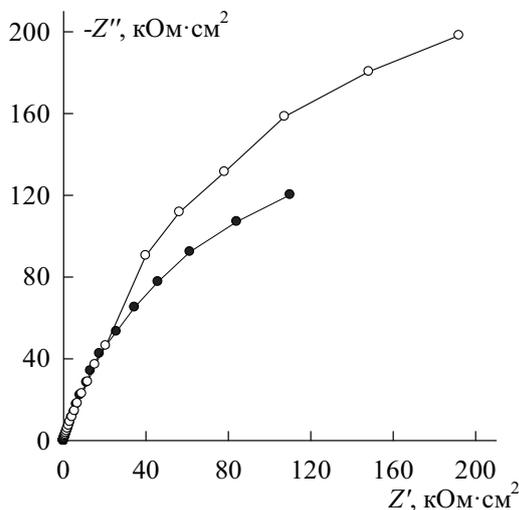


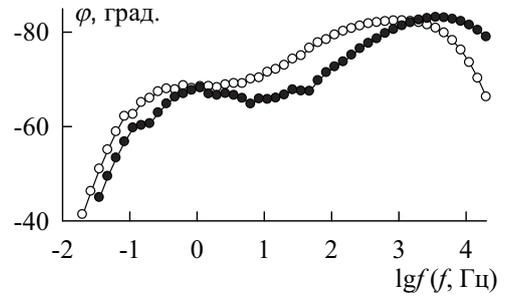
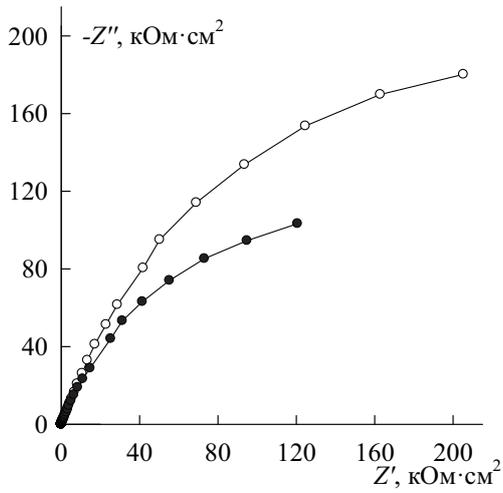
Рис. 4. Зависимость плотности критического тока растворения i_n от скорости развертки потенциала

личественные различия (рис. 5): в растворе с меньшей кислотностью соответствующие изменения на графиках импеданса, возникающие с повышением поляризации электрода, регистрируются при более низких E (смещение в катодную область на $\sim 0,2$ В); модуль импеданса $|Z|$ силицида марганца в 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ по сравнению с 0,5 М H₂SO₄ до E перепассивации больше, а в области транспассивного состояния меньше; перекрывание максимумов на φ ,lgf-кривых в 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ более сильное.

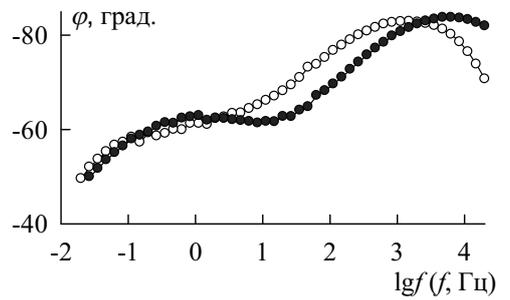
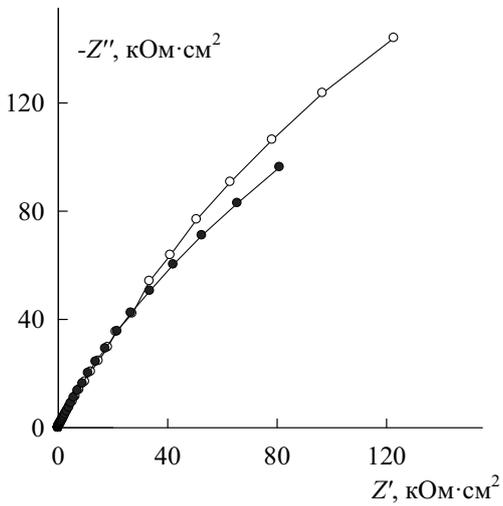
$E = 0$ В



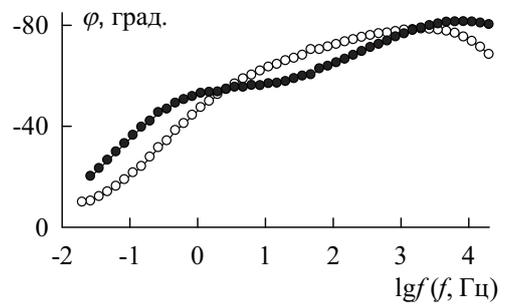
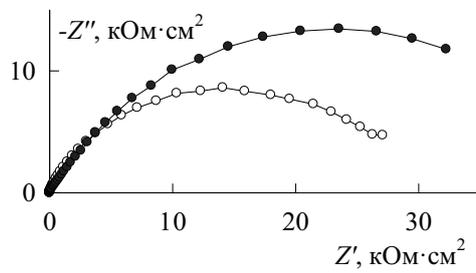
$E = 0,5 \text{ В}$



$E = 1,5 \text{ В}$



$E = 1,8 \text{ В}$



(а)

(б)

Рис.5. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для MnSi-электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 (—●—) и 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 (—○—)

Для моделирования спектров импеданса MnSi-электрода в исследованных средах при потенциалах от $E_{кор}$ до E перепассивации включительно использована эквивалентная электрическая схема, состоящая из последовательно соединенных двух RCPE-цепочек и сопротивления раствора R_s (рис. 6) и описывающая поведение электродов, содержащих на поверхности оксидную пленку [15, 22]. В схеме на рис. 6: R_s – сопротивление электролита, R_1 и CPE₁ – сопротивление переноса заряда и элемент постоянной фазы, модулирующий емкость двойного электрического слоя на границе оксидная пленка/электролит, R_{ox} и CPE_{ox} – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку и элемент постоянной фазы, модулирующий емкость оксидной пленки.

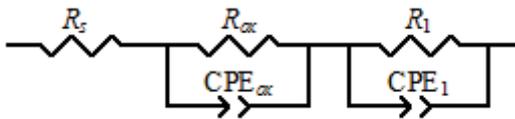


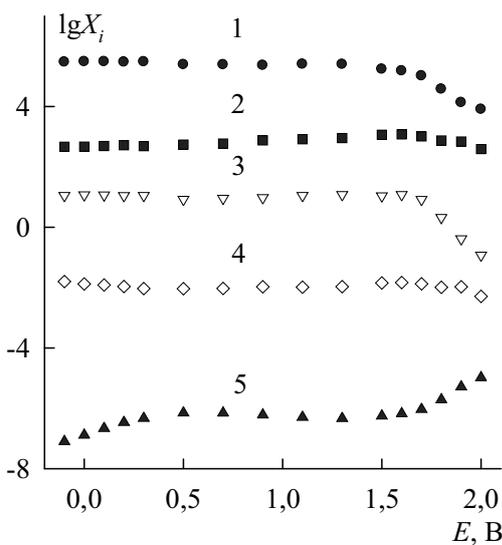
Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема для MnSi-электрода в сернокислом электролите

Применение нелинейного метода наименьших квадратов показало, что во всем изучен-

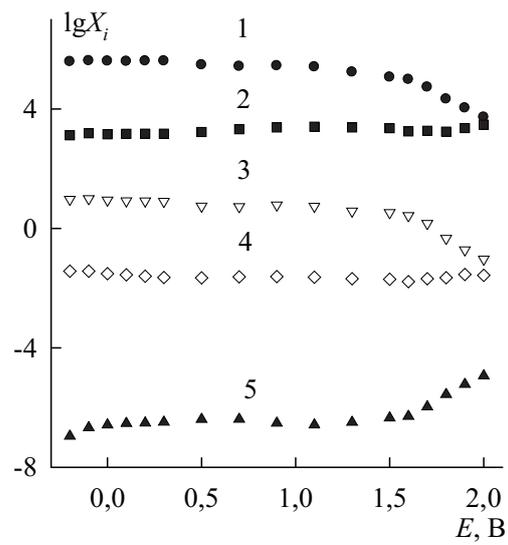
ном диапазоне потенциалов значения параметра χ^2 , вычисленного в ZView2, для схемы на рис. 6 находятся в интервале $(2-8) \cdot 10^{-4}$, что говорит о хорошей корреляции с экспериментальными данными.

На основании данной модели был произведен расчет параметров, характеризующих поведение MnSi-электрода в сернокислом электролите. На рис. 7 представлены графики зависимости плотности тока, постоянных времени τ и сопротивлений от потенциала MnSi-электрода в исследованных растворах в полулогарифмических координатах.

Расчеты временных констант, характеризующих процессы релаксации на межфазной границе оксидная пленка/электролит и в объеме пленки, показали, что большая постоянная времени соответствует оксидной пленке (рис.7). Следовательно, все изменения на спектрах импеданса в низкочастотной области (полуокружность при низких частотах) обусловлены процессами роста и структурными изменениями пленки при варьировании E .



(а)



(б)

Рис.7. Зависимости 1 – $\lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²), 2 – $\lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 3 – $\lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 – $\lg \tau_1$ (τ_1 , с), 5 – $\lg i$ (i , А/см²) от потенциала MnSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ (а) и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ (б)

Из графика на рис.7 следует, что в исследованном диапазоне потенциалов $\lg R_{ox}, E$ - и $\lg \tau_{ox}, E$ -кривые изменяются почти зеркально по отношению к анодной потенциостатической $\lg i, E$ -кривой. Между $\lg R_1, E$ -, $\lg \tau_1, E$ - и $\lg i, E$ -кривыми отмечается более сложная зависимость. При приближении к области перепассивации на рассматриваемых кривых отмечаются слабо выраженные максимумы – для R_1 и τ_1 эти максимумы проявляются при менее высоких значениях E , чем для R_{ox} и τ_{ox} . В растворе с меньшей кислотностью максимумы выражены в большей степени. Рост меньшей по величине временной константы вблизи потенциала перепассивации, вероятно, связан с процессами релаксации при образовании при этих E , предположительно, оксида марганца (IV); большей по величине временной константы – с увеличением емкости оксидного слоя, обусловленным повышением дефектности оксида, включением в его состав оксида марганца. Последнее, по-видимому, вызывает переход силицида в транспассивное состояние.

Учитывая антибатный ход $\lg R_{ox}, E$ -, $\lg \tau_{ox}, E$ - и $\lg i, E$ -кривых, а также малый вклад $R_1 CPE_1$ -цепочки в полный импеданс системы, можно заключить, что оксидная пленка, образующаяся на поверхности MnSi-электрода, обуславливает его высокое химическое сопротивление в сернокислых растворах.

На основе импедансных измерений рассчитана толщина d оксидной пленки на MnSi-электроде в зависимости от потенциала (рис. 8). В области от $E_{кор}$ до $E \sim 0,9$ В d, E – зависимость линейна; постоянная роста оксида (dd/dE) для MnSi в исследованных растворах составляет (0,55–0,56) нм/В.

При небольших анодных поляризациях зависимость удельного сопротивления материала оксидной пленки на MnSi-электроде от состава электролита (рис. 9) имеет обратную

корреляцию по сравнению со значениями плотности тока: увеличение кислотности приводит к уменьшению удельного сопротивления. Однако, начиная с потенциала $E \approx 0,5$ В, значения удельного сопротивления MnSi-электрода не зависят от среды. При этом на протяжении всей исследованной области потенциалов происходит увеличение толщины оксидной пленки.

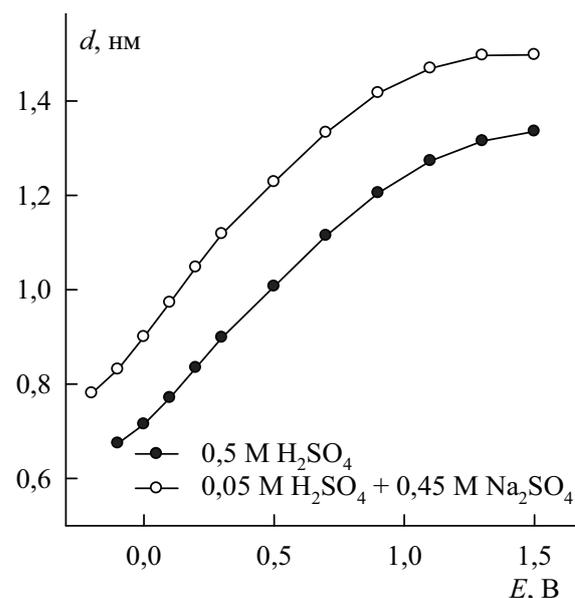


Рис. 8. Зависимость толщины оксидной пленки на MnSi-электроде от потенциала

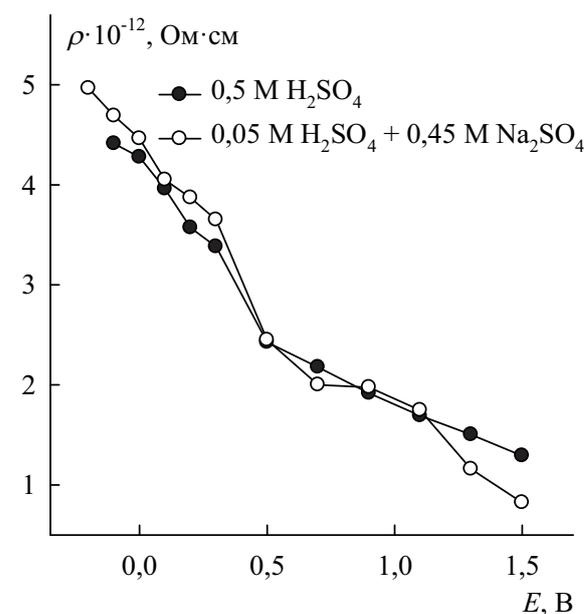


Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления оксидной пленки на MnSi-электроде от потенциала

Удельное сопротивление оксидной пленки на MnSi-электроде составляет $\rho \sim 10^{12}$ Ом·см и близко к значению удельного сопротивления, характерного для диоксида кремния (10^{12} – 10^{17}) Ом·см [14]. В результате легирования диоксида кремния оксидами марганца, обладающими полупроводниковым типом проводимости [23], может происходить уменьшение удельного сопротивления оксидной пленки на силициде. Полученные результаты указывают на образование на поверхности MnSi-электрода легированного диоксида кремния.

В области перепассивации для MnSi-электрода наблюдается увеличение плотности тока (рис. 1) и уменьшение модуля импеданса системы (рис. 5), что обусловлено дальнейшим окислением марганца, которое приводит к разрушению оксидной пленки, ослаблению ее изоляционных свойств.

Заключение

Анодное поведение MnSi-электрода в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ в области потенциалов от E коррозии до E перепассивации включительно определяется преимущественно неметаллическим компонентом сплава – кремнием, который, окисляясь до диоксида кремния, проявляет пассивирующие свойства. Присутствие на поверхности силицида барьерной малорастворимой в кислых средах пленки SiO₂ обуславливает его высокое химическое сопротивление. Роль марганца в анодном окислении MnSi сводится к потреблению части количества электричества на процесс селективной ионизации марганца из поверхностного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях ($E < 0,3$ В) и легированию диоксида кремния оксидами MnO, Mn₂O₃ и MnO₂ при более высоких значениях E . Формирование пассивной пленки на MnSi-электроде в диапазоне потенциалов от E коррозии до E , соответствующих примерно середине области пассивации, осуществляется по

линейному закону: константы анодирования составляют (0,55–0,56) нм/В в зависимости от состава электролита. Удельное сопротивление материала оксидной пленки составляет 10^{12} Ом·см. Перепассивация MnSi обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки.

Библиографический список

1. Ivanenko L., Lange H., Heinrich A. // V.E. Borisenko (ed.). *Semiconducting silicides*. Berlin, 2000. Vol. 39. P. 243–297.
2. Николайчук П.А., Шалыгина Т.И., Тюрин А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов системы Mn – Si // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 31. С. 72–80.
3. Xu J., Zhou C., Jiang S. Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline (MoxCr(1-x))₅Si₃ films by double cathode glow plasma // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, № 8. P. 1669–1675.
4. Martinez-Duart and et. Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 203. P. 61–70.
5. Xu J., Zhou C., Chen Z., Wang Y., Jiang S. Corrosion behaviors of (Cr,Fe)₃Si/Cr₁₃Fe₅Si₂ composite coating under condition of synergistic effects of electrochemical corrosion and mechanical erosion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 496. P. 429–432.
6. Yuan L., Wang H.M. Corrosion behaviors of a γ -toughened Cr₁₃Ni₅Si₂/Cr₃Ni₅Si₂ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 54. P. 421–429.
7. Kim I-C., Byun D., Lee S., Kee Lee J. Electrochemical characteristics of copper silicide-coated graphite as an anode material of lithium secondary batteries // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. P. 1532–1537.

8. Kichigin V., Shein A. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 164. P. 260–266.
9. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1990. Vol. 15, № 11. P. 789–794.
10. Vijh A.K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical behaviour of (nominally) iron disilicide electrodes in sulphuric acid // *Materials Chemistry and Physics*. 1988. Vol. 19. Is. 3. P. 215–228.
11. Chen, L. J. Metal silicides: An integral part of microelectronics. *JOM*, 2005. 57(9). P. 24–30. doi:10.1007/s11837-005-0111-4.
12. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. Москва: Металлургия, 1981. 632 с.
13. Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // *Защита металлов*. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
14. Zhang, X.G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. 510 p.
15. Русских М.А., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное поведение моносилцида марганца в растворе серной кислоты // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2015. Вып. 3(19). С. 50–59.
16. Шеин А.Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов* / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2009. 269 с.
17. Агладзе Р.И., Харабадзе., Н.И. Поляризация марганцевого анода в растворах серной кислоты: сб. ст. «Электрохимия марганца». Тбилиси: АНГССР, 1957. Т.1. С. 235–252.
18. *Электрохимия марганца* / под ред. Р.И. Агладзе. Тбилиси: Изд.АН ГрузССР, 1957. Т. 1. 518 с.
19. *Справочник по электрохимии* / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
20. Kordesch, K., & Taucher-Mautner, W. Manganese. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 1 ed., 2009. Vol. 1. P. 784–795.
21. Kao W.-H., Weibel V.J. Electrochemical oxidation of manganese (II) at a platinum electrode // *Journal of applied electrochemistry*. 1992. Vol. 22. P. 21–27.
22. Пантелеева В.В., Шеин А.Б., Кичигин В.И. Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах // *Коррозия: Материалы, защита*. 2017. № 6. С.1–10.
23. Лазарев В. Б., Красов В. Г., Шаплыгин И.С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. М.: Наука, 1978. 168 с.

References

1. Borisenko, V.E. (2000), *Semiconducting silicides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany
2. Nikolaychuk, P.A., Shalyapina, T.I. and Tyurin, A.G. (2010), “Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of Mn-Si system alloys”, *Vestnik JuUrGU*, vol. 31, pp. 72–80. (In Russ.).
3. Xu, J., Zhou, C. and Jiang, S. (2010), ”Investigation on corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline $(\text{Mo}_x\text{Cr}(1-x))_5\text{Si}_3$ films by double cathode glow plasma”, *Intermetallics*, vol. 18, no. 8, pp. 1669–1675.
4. Martinez-Duart and et. (1991), “Anodic oxidation of tantalum silicides: kinetics of growth and chemical composition”, *Thin Solid Films*, vol. 203, pp. 61–70.
5. Xu, J., Zhou, C., Chen, Z., Wang, Y. and Jiang, S. (2010), “Corrosion behaviors of $(\text{Cr,Fe})_3\text{Si}/\text{Cr}_{13}\text{Fe}_5\text{Si}_2$ composite coating under condition of synergistic effects of electrochemical corrosion and mechanical erosion”, *Jour-*

- nal of Alloys and Compounds*, vol. 496, pp. 429–432.
6. Yuan, L. and Wang, H.M. (2008), “Corrosion behaviors of a γ -toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multi-phase ternary metal silicide alloy in NaCl solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 421–429.
 7. Kim, I-C., Byun, D., Lee, S. and Kee Lee, J. (2006), “Electrochemical characteristics of copper silicide-coated graphite as an anode material of lithium secondary batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 1532–1537.
 8. Kichigin, V. and Shein, A. (2015), “Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260–266.
 9. Vijh, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1990), “Electrochemical activity of silicides of some transition metals for the hydrogen evolution reaction in acidic solutions”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 15, no. 11, pp. 789–794.
 10. Vijh, A.K., Belanger, G. and Jacques, R. (1988), “Electrochemical behaviour of (nominally) iron disilicide electrodes in sulphuric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 19, no. 3, pp. 215–228.
 11. Chen, L. J. (2005), “Metal silicides: An integral part of microelectronics”, *JOM*, vol.57, no.9, pp. 24–30.
 12. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
 13. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Koloty`rkin, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991) “Metal-lides of the transitional metals - a new class of corrosion resistant materials and the protective coating”, *Zashhita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603–616. (In Russ.).
 14. Zhang, X.G. (2001), *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publ., New York, USA.
 15. Russkikh, M.A., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2015), “Anodic behavior of manganese monosilicides in sulfuric acid”, *Bulletin of Perm University. Series “Chemistry”*, no. 3 (19), pp. 50–59. (In Russ.).
 16. Shein, A.B. (2009), *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t., Perm', Russia. (In Russ.).
 17. Agladze, R.I. and Harabadze, N.I. (1957), “Polarization of the manganese anode in sulfuric acid solutions”, *Sb. st. Elektrokimiya margantsa*, vol.1, pp. 235–252. (In Russ.).
 18. Agladze, R.I. (ed.) (1957), *Elektrokimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.).
 19. Sukhotin, A. M. (ed.) (1981), *Spravochnik po elektrokimii* [Reference book on an electrochemistry], Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.).
 20. Kordesch, K. and Taucher-Mautner, W. (2009), “Manganese. In Encyclopedia of Electrochemical Power Sources 1 ed.”, vol. 1, pp. 784–795.
 21. Kao, W.-H. and Weibel, V.J. (1992), “Electrochemical oxidation of manganese (II) at a platinum electrode // Journal of applied electrochemistry”, vol. 22, pp.21–27.
 22. Panteleeva, V.V. , Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2015), “Impedance of anode processes on metal silicides of the iron triad in acidic and alkaline solutions”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol.6, pp. 1–10. (In Russ.).
 23. Lazarev, V. B., Krasov, V. G. and Shaplygin, I.S. (1978), *Elektroprovodnost' okisnykh sistem i plenochnykh struktur* [Electrical conductivity of oxydic systems and film structures], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.).

Об авторах

Русских Михаил Андреевич,
выпускник, кафедра физической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Полковников Игорь Сергеевич,
аспирант, кафедра физической химии,
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Пантелеева Виктория Вячеславовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

About the authors

Russkikh Mikhail Andreevich
Graduate student, Department of physical
chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Polkovnikov Igor Sergeevich,
Postgraduate student, Department of physical
chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Panteleeva Viktoriya Vyacheslavovna,
Candidate of Chemistry Sciences,
Assistant Professor
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.

Shein Anatoly Borisovich,
Doctor of chemistry, professor, head of the
Department of physical chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Русских М.А., Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Пассивация MnSi-электрода в сернокислых средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 2. С. 221–232. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-2-221-232.

Russkikh M.A., Polkovnikov I.S., Panteleeva V.V., Shein A.B. *Passivatsiia MnSi-elektroda v sernokislykh sredakh* [Passivation on manganese monosilicide in sulfuric acid electrolytes] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 2. P. 221–232 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-2-221-232.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор, подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы.**

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются!

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплата

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексообразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID – DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.

2. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al.* Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. *Неводные растворители* / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. Стрижов Н.К., Тюрина Л.В. Экстракция металлов// Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).
2. *Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
alikina-en@yandex.ru

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
Student
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 10 (2020)

Выпуск 2

Редактор *Е.В. Шуилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 22.06.2020. Выход в свет 15.07.2020

Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 13,72. Тираж 500 экз. Заказ 72



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке



Фото: Полудницин Анатолий