

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра теоретической и прикладной химии

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доц. каф. МФХМ, к.х.н.

_____/ А.В. Сенин /
«__» _____ 20__ г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор

_____/ О.К. Шарутина /
«__» _____ 20__ г.

Исследование процесса термолиза бензоатов кобальта, меди,
никеля как перспективных материалов для получения
стеклоуглеродных композитов

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2019. 795. ПЗ ВКР

Руководитель, к.х.н., доцент

_____/ О.Н. Груба /
«__» _____ 20__ г.

Автор

студент группы ЕТ – 431

_____/ Д.Д. Пижанчиков /
«__» _____ 20__ г.

Нормоконтролер, доцент

_____/ О.Н. Груба /
«__» _____ 20__ г.

РЕФЕРАТ

Пижанчиков Д.Д. Исследование процесса термоллиза бензоатов кобальта, меди, никеля как перспективных материалов для получения стеклоглеродных композитов. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2020. – 80 с., 66 ил., 17 табл., библиогр. список – 27 наим.

Ключевые слова: электрохимические методы очистки, фенол, композиты, фенолформальдегидная смола, стеклоглерод, соединения кобальта, меди, никеля, бензоаты, синтез, термический анализ, термограммы, рентгенофазовый анализ.

Объектом исследования являются бензоаты кобальта, меди и никеля как допирующие добавки к композиционным материалам.

Цель работы – изучение особенностей синтеза бензоатов кобальта, никеля, меди, исследовать процесс термоллиза стеклоглеродных материалов с добавками бензоатов 3d-элементов.

Для достижения цели исследования решены следующие задачи:

- поставлены реакции синтеза бензоатов кобальта, никеля, меди;
- исследованы состав и структура полученных продуктов синтеза: получены карты распределения элементов, порошковые рентгенограммы, термограммы;
- получены стеклокомпозиционные материалы на основе фенолформальдегидной смолы с добавками бензоатов кобальта, никеля и меди;
- исследованы состав и структура стеклокомпозиционных материалов: получены карты распределения элементов, порошковые рентгенограммы.

В результате проделанной работы получены совершенно новые композиционные материалы на основе фенолформальдегидной смолы с добавками бензоатов 3d-элементов (кобальта, никеля и меди). Эти материалы предлагается использовать для изготовления электродов в установках для электрохимической очистки сточных вод электрохимическими методами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Органические загрязнения, содержащиеся в промышленных отходах	8
1.2 Методы очистки.....	14
1.3 Общая информация о бензоатах кобальта, никеля и меди.....	17
1.4 Методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, термолиз	17
1.5 Стеклоуглерод, как перспективный материал, для получения электродов	22
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Синтезы бензоатов кобальта, никеля, меди.....	24
2.2 Бензоат кобальта.....	33
2.3 Бензоат никеля	42
2.4 Бензоат меди, промытый ДМФА	52
2.5 Бензоат меди, перекристаллизованный из ДМФА	62
2.6 Композиты.....	71
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	85

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования дипломной работы являются органические соли переходных металлов: бензоаты, кобальта, никеля и меди. Предмет исследования – механизм их термоллиза, а также возможность применения данных солей для синтеза нанокompозитов, состоящих из нанодисперсных оксидов названных металлов в матрице стеклоуглерода.

В настоящее время нанокompозиты применяются в качестве анодов в процессе электрохимического окисления трудноокисляемых органических соединений, например, фенолов.

Широкое использование токсичных ароматических органических соединений в промышленности вызывает необходимость очистки сточных вод от этих загрязнителей. К достоинствам электрохимических методов можно отнести относительную простоту применяемых технологических схем, отсутствие необходимости использования дополнительных реагентов, а также возможность достижения высокой степени очистки. В данной работе рассмотрены способы получения нанодисперсных частиц оксидов переходных металлов в матрице из электропроводящего материала – стеклоуглерода.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Органические загрязнения, содержащиеся в промышленных отходах

Органические отходы – это комплекс веществ, основная часть которых – органические соединения. Они чрезвычайно опасны, так как, соединения, входящие в их состав, могут самостоятельно оказывать вредное влияние, а при их хранении и переработки давать особо токсичные продукты, производить пожароопасные газы [1].

Из всех источников отходов, самые большие объемы приходятся на газовые выбросы и сточные воды. Транспортировка и обезвреживание отходов осложняется тем фактом, что необходимо учитывать агрегатное состояние, соотношение загрязняющих компонентов и их «разбавителей»

Работу с отходами следует начинать с их классификации, учета, и лишь после этих мероприятий приступать к непосредственному контролю. Учет и контроль на всех этапах взаимодействия с отходами – одна из главных экологических проблем, влияющая на все аспекты жизнедеятельности людей. Люди уже пришли к осознанию необходимости регламентирования единой системы нормирования, а также, принятию мер по обязательному исполнению и контролю за всем, что связано с накоплением, перевозкой, утилизацией, обезвреживанием, захоронением опасных химических отходов, а также постоянным мониторингом экологической ситуации.

Существует много видов отходов, множество источников образования, огромная вариативность по их химическому составу, путей утилизации. Это порождает множество различных классификаций, которые необходимы для решения совершенно различных задач.

Примером такой классификации может служить классификация, составленная согласно Закону об опасных товарах (таблица 1.1). В основах этой классификации лежат опасные свойства, которыми обладают эти материалы: Воспламеняемость, окислительные свойства, токсичность, коррозионная активность, образование горючих газов при контакте с водой, загрязненность заразными и патогенными материалами, радиоактивность, свойства в отношении загрязнении воды, образование опасной пыли.

После отнесения объекта к одной из вышеописанных категорий, необходимо произвести дальнейшее деление. Для решения такой задачи предусмотрены специализированные перечни. В этих перечнях содержатся хорошо описанные вещества, а также, обобщенные категории веществ, как пример, нефтепродукты, без подробного описания. Классификацию проводят согласно их физико-химическим свойствам. Главная проблема заключается в том, что отнесения отходов к какой-то определенной категории затруднено, если они представляют собой смеси твердых веществ или жидкостей. Закон об опасных товарах содержит в себе указания по их классификации, но для этого необходимо понимать состав

ОТХОДОВ И ИХ СВОЙСТВА [2].

Таблица 1.1 – Классификация отходов по GGVSE

Класс	Обозначение	Пример
1	Взрывчатые вещества и материалы, содержащие взрывчатые вещества.	Боеприпасы
2	Газы	Пропан, ацетилен
3	Горючие жидкости	Спирты
4.1	Горючие твердые вещества	Отходы производства резины
4.2	Самовоспламеняющиеся вещества	Промасленные хлопковые отходы
4.3	Вещества образующие горючие газы, при контакте с водой	Отходы карбида кальция
5.1	Окислителя	Составы, включающие нитрат аммония
5.2	Органические пероксиды	Пероксиуксусная кислота
6.1	Токсичные вещества	Емкости, неочищенные, после пестицидов.
6.2	Заразные материалы	Отходы больниц
7	Радиоактивные материалы	Радиоактивные отходы
8	Едкие вещества	Отработанная азотная кислота
9	Различные опасные вещества и материалы	Асбест, фенол, продукты переработки ядерного топлива, фураны.

Финишным этапом работ с отходами является их утилизация. Выбор метода утилизации определяется многими параметрами: свойствами веществ, составляющих отходы; агрегатным состоянием; экономическими, технологическими, экологическими, техническими и множеством других факторов.

В нашей работе было принято решение особое внимание уделить фенолам, как отходам химического производства: предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилиноокрасочной промышленности.

Фенолы – органические вещества, в состав которых входит одна или несколько гидроксильных групп, которые соединены с бензольным кольцом. Простейший фенол носит название карболовой кислоты, и имеет формулу C_6H_5OH . Он обладает невысокой температурой плавления: $40,9^{\circ}C$, поэтому, при обычных условиях фенол – бесцветные кристаллы, полежав на воздухе, которые приобретают розовый оттенок. Фенол – летучее вещество, с характерным резким запахом. Его пары ядовиты, при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги [3].

К фенолам, например, относятся, собственно, фенолы. Вещества, обладающие формулой C_6H_5OH , то есть, карболовая кислота. Менее ядовитые крезолы $-CH_3-C_6H_4OH-$, ксиленолы, нерастворимые в воде, $-(CH_3)_2-C_6H_4OH-$, а так же, например, тимол $-C_{10}H_{13}OH-$.

Фенол нашел свое место в химической промышленности, его используют для изготовления красителей, лекарств, пестицидов, фенолформальдегидных смол и различных синтетических волокон. Раньше фенол применялся в качестве антисептика для помещений и белья. Даже сейчас, в состав множества моющих средств входит фенол. Также фенол применяется как консервант для клея и древесины.

В конце 1990-х годов в стране разразился скандал из-за «фенольных домов». Это были панельные многоэтажки серии П-49/П, построенные в конце 1970 – начале 1980 годов.

Дома считались экспериментальными, в их бетон, при строительстве добавляли фенолформальдегид. Это должно было ускорить его затвердевание и тем самым ускорить срок сдачи дома. В качестве утеплителя использовалась стекловата, которая пропитывалась фенолформальдегидными смолами. Этой ватой заполнялись межплиточные стыки. Спустя немного времени после сдачи домов, по стенам поползли трещины, вследствие этого нарушилась герметичность и фенольные испарения попали в квартиры жильцов.

В 70 – 80 годы в Москве было построено 5,7 млн. кв. метров типового жилья серии П-49/П. По утверждениям властей 260 домов этой серии являлись «фенольными» [4].

Испарения вызывали аллергию, болезни глаз, почек, дыхательных путей, злокачественные образования. Проблема заключалась в том, что фенол способен проникать в организм человека, как через кожу, так и через желудочно-кишечный тракт. Фенол способен образовывать соединения с множеством различных веществ, содержащихся в организме человека.

Отравление фенолом представляет угрозу не только здоровью, но и жизни человека. Обычные лабораторные исследования образцов больного непоказательны. Фенол может находиться в организме человека не только потому что он попал туда в чистом виде, но и потому что, он образуется в ходе различных взаимодействий уже, непосредственно, в организме. Поэтому необходимо проводить лабораторные исследования образцов, взятых в помещении, где и произошло предполагаемое поражение больного парами фенола.

Выделяют следующие симптомы отравления фенолом.

При остром отравлении, если фенол попал на кожу или вдыхались его пары,

наблюдается сильное жжение в местах, где был непосредственный контакт. Появляются ожоги слизистых тканей, возникают сильные головные боли, боли в области рта, глотки, животе. Проявляются все симптомы сильнейшей интоксикации. Кожа больного бледная, а сам больной испытывает сильную слабость. Может развиваться отек легких, острые аллергические проявления, резкое снижение артериального давления [5].

При хроническом отравлении фенолом проявляется симптоматика анорексии – прогрессирующая потеря веса, головокружение, трудности при глотании, обильное отделение слюны.

Может появляться боль в мышцах, увеличение печени, появляется симптоматика поражения центральной нервной системы.

Одним из основных источников отходов, содержащих в себе фенолы, является коксохимическое производство.

На предприятиях России и Украины, при проектных объемах производства образуется около 40 млн.м³ в год сточных вод, содержащих в себе фенолы. Такие воды принято называть «фенольными». Примерно 40% таких фенольных вод – неизбежное следствие специфики коксохимического производства. Это связано с термической деструкцией каменного угля, при получении кокса. В результате вся выделяющаяся вода загрязняется всеми возможными продуктами коксования: растворимыми и нерастворимыми ароматическими углеводородами; одно- и многоатомными фенолами, аммиаком, солями аммония; цианид-, роданид-, сульфид-ионами.

Сточные воды таких производств – одни из самых опасных, с точки зрения их отчистки среди промышленных сточных вод. Эта проблема решается комплексом физико-химических, механических и биохимических способов, которые используются для очистки локальных стоков и общего фенольного стока на биохимических установках. На большинстве коксохимических предприятий, очищенные сточные воды используются при тушении кокса. Объемы образования сточных вод (0,4–0,5 м³ на 1 т кокса) соизмеримы с безвозвратными потерями при тушении. Именно поэтому на предприятиях с таким методом тушения кокса реализуется принцип бессточности производства. Перед тушением кокса вода подвергается отчистке от летучих примесей и соединений, которые могли бы образовывать вредные вещества при контакте с раскаленным коксом [6].

Такой метод отчистки сопряжен с существенным вредом для экологии. Загрязнение, в частности, происходит солями аммония, роданистых соединений.

Если на предприятии применяется метод сухого тушения кокса фенольные воды передаются на до отчистки на систему очистных сооружений хозяйственно-бытовой канализации.

Существуют две проблемы, связанные с таким методом: первая, недостаточная мощность очистных сооружений; вторая, нахождение таких предприятий, в связке с другими предприятиями химической промышленности, что вызывает постоянное загрязнение близлежащих рек и озер намного выше допустимого уровня.

Поэтому, нормы для таких предприятий практически не отличаются от ПДК [7] (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Предельно допустимые концентрации различных веществ в сточных водах

Вещество	Концентрация (мг/л)
Аммиак	2,0
Бензпирен	0,000005
Бензол	0,5
Гидрохинон	0,2
Крезол	0,004
Нафталин	0,01
Пирокатехин	0,1
Резорцин	0,1
Раданиды	0,1
Сероуглерод	1,0
Сульфиды	Отсутствие
Толуол	0,5
Фенол	0,001
Ферроцианиды	1,25
Цианиды	0,1

Фенолы – один из самых распространенных видов загрязнений промышленных сточных вод. Они появляются в сточных водах различных предприятий, деятельность которых связана с тепловой переработкой древесины, сланцев, торфа, бурых и каменных углей, то есть на коксохимическом производстве и газогенераторных станциях. Так же фенолы обнаруживаются в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, заводах связанных с производством пластмасс, искусственных смол, заводов, производящих различные органические красители и многих других производств.

Септическое действие фенола проявляется, когда его концентрация превышает 1 г/л. Если в растворе концентрация фенола не выше, чем 0,5 г/л, то он не обладает ядовитыми свойствами. Но, уже при концентрации, около 0,2 г/л проявляется ярко выраженный неприятный запах. Хлорфенолы обладают еще более неприятным запахом, который ощутим, при концентрации около 0,001 мг/л. Эта концентрация, так же, является ПДК хлорфенола.

В сточных водах концентрация колеблется от 5 мг/л до 30 г/л. Концентрация зависит напрямую от направленности предприятия, например, 30 г/л характерно для тех предприятий, которые занимаются сухой перегонкой древесины или различных сланцев.

1.2 Методы очистки

Существует огромное множество методов по отчистке вод от фенолов. Их можно разделить на два типа: регенеративные и деструктивные. Регенеративные – методы при которых не предполагают разрушение фенола, то есть, после его выделения его можно переработать или вернуть в производство. Деструктивные же предполагают разрушение фенолов, что позволяет получить менее токсичные соединения.

По экономическим соображениям, считается разумным регенерация фенолов их сточных вод, если концентрация, непосредственно, фенола превышает 2 г/л, но регенерационные методы, на практике, применяются и при более низких концентрациях [8].

Наиболее распространёнными методами, для решения задачи по регенерационной очистке сточных вод, являются: экстракция, выпаривание, сорбция.

Метод многоступенчатой экстракции, где экстрагентами могут являться, например, бензол или бутил ацетат, достигают изъятие фенолов на 90 - 95%, остаточная концентрация, при таком походе, получается 200-300 мг/л. Такие результаты характерны для шести ступенчатой экстракции, при подаче в ступень 10% экстрагента. Если число ступеней увеличить и, так же, увеличить удельный расход экстрагента, то можно получить на выходе, концентрацию 15-20 мг/л. Вместе с отчищенной водой от 100 до 300 мг/л уйдет и экстрагента, но его, в дальнейшем, достаточно просто отогнать.

Фенолы, которые растворились в экстрагенте легко извлечь с помощью каустика.

На выпарных установках ежегодно очищается свыше 10 млн. м³ фенолсодержащих сточных вод. При таком методе эффективность составляет 90–93%, а остаточные концентрации – 200 мг/л.

Очистку загрязненного фенолами пара производят в скрубберах, где происходит из орошение раствором щелочи. Фенолят, которые образуются в результате, поступает на переработку. Именно этот метод является основным для подавляющего большинства коксохимических производств.

Существенным недостатком вышеописанных методов является тот факт, что подобная отчистка не может считаться достаточной, так как, концентрация фенолов в растворе после очистки превышает ПДК. Следовательно, необходима существенная доочистка.

Сорбционный метод является более эффективным. В качестве сорбента может выступать активированный уголь, шлаки или, например, генераторная пыль.

Активированный уголь способен на 1 кг задерживать 20–30 г фенолов. С помощью такого метода можно получать воду, которая практически не содержит фенолов. Но у данного метода существуют очень существенный недостатки: срок службы активированного угля крайне непродолжительный, а извлечение фенола и регенерация угля, представляются, как крайне трудоемкие и сложные задачи. Необходимо промывать загрузку бензолом или другим растворителем фенолов, с

последующем извлечении их из растворителя известью или отгонкой. Можно регенерировать загрузку пропариванием с извлечением фенола из пара с щелочью. Этот метод крайне дорог, и, как следствие, крайне редко применяется.

Если задачей является не очистка, а доочистка, до целесообразным является метод сорбции фенола на золе или шлаке. Но сорбционная способность золы крайне различается, в зависимости от происхождения, например, торфяная зола способна сорбировать 1 г фенола на 1 кг собственной массы, а зола бурого угля, всего 160 мг/кг.

Если концентрация фенолов невысока, и их выделение не выгодно, то логичным становятся деструктивные методы, как биологического, так и химического окисления.

Далее следует рассмотреть деструктивные методы, например биологическую очистку или электрохимическое окисление. Биологическую очистку вод от фенолов могут проводить в аэротенках. Такие сооружения биологической очистки рассчитываются на очистку бытовых сточных вод или смесей бытовых вод с промышленными водами. Но концентрация фенолов не должна превышать 50 мг/л. Очистка на аэротенках возможна для концентраций до 1200 мг/л. Если же концентрация выше, то такие воды разбавляют технической водой или бытовыми сточными водами. Окислительная способность составляет 1000 г/сутки на 1 м³ объема [9].

Суть метода в применении растения эйхорнии. Эйхорния, так же известная как водяной гиацинт, это водное растение, принадлежащая к виду Эйхорния семейства понтедериевые [10]. Эйхорния ускоряет процессы разложения и детоксикации органических ядов. Достигается такой эффект за счет того она выделяет корневую систему стимуляторов и ингибиторов углеродоокисляющих бактерий. Так же она способна к накоплению тяжелых металлов и радионуклидов [11].

Электрохимические способы наиболее перспективны для очистки от органических примесей различного состава, так как при этом, не изменяется солевой состав очищенной воды, осадок или не образуется или его образуется очень немного. Установки высоко производительны, работа на них автоматизирована.

Известные электрохимические методы можно разделить на метод прямого окисления, или окисления на аноде, и метод непрямого окисления (окисления перекисью водорода и активными формами кислорода ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, HO_2^-), синтезируемые сразу на катоде). Так же существует комбинированный метод.

Интерес к электрохимическим методам окислительной обработки сточных вод, содержащих токсичные или бионеутилизируемые органические экополлютанты, самым распространённым среди которых является фенол, постоянно возрастает. Окисление происходит в мягких условиях, нет необходимости в повышенном давлении, легко поддается контролю, а регулируется за счет изменения силы тока. Но, при прямом анодном окислении на поверхности электрода образуются полимеризующиеся продукты окисления, блокирующие его поверхность за счет абсорбции.

Существует множество методов электрохимического окисления фенола,

обсудим самые популярные из них.

Электрохимическое окисление фенола на оксидно-рутениево-титановом аноде [12].

Методы AOPs (Advanced Oxidative Processes – передовые окислительные процессы) и процессы непрямого окисления, входящие в них, генерирующие *in situ* экологически чистые окислительные реагенты – активные формы кислорода из воды, пероксида водорода и молекулярного кислорода, как на аноде, так и на катоде или одновременно и на катоде, и на аноде. Активные формы кислорода, генерированные на катоде из углеродного материала или на аноде при окислении воды и H_2O_2 , участвуют в гомогенных реакциях с органическим субстратом в растворе. Определяющим фактором здесь является химическая природа материала анода. Материал должен наряду с достаточно высокой электропроводимостью должен обладать химической устойчивостью при анодной поляризации и каталитической активностью в процессах окисления органических субстратов. Аноды ОРТа (оксидно-рутениево-титанового анода) относятся к комплексным электродам, у которых активные слои состоят из диоксида рутения и диоксида титана. Орта устойчивы в растворах с различным pH. Кроме коррозионной стойкости электрод характеризуется низким перенапряжением выделения хлора и кислорода. Но щелочная среда является более предпочтительной в связи с большей устойчивостью слоев диоксида рутения. Анодные материалы подлежат классификации по способности адсорбировать $HO\cdot$ -радикалы на поверхности электродов. На поверхности анода существуют два вида активных центра: на одних происходит физическая адсорбция $HO\cdot$ -радикалов, а на других – образование высших оксидов за счет внедрения адсорбированных радикалов в кристаллическую решетку оксида.



Окисление органического субстрата на центрах, где осуществляется физическая адсорбция, происходит, преимущественно, с минерализацией по уравнению:



Хемосорбированный «активированный кислород» участвует в образовании частично окисленных продуктов по реакции:



Использование Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ и Pt-анодов при окислении фенола показывает их различие по эффективности и протеканию процесса электрохимической деструкции. Фенол легко деструктурируется на Ti/SnO₂-Sb и Pt-анодах. Промежуточные продукты электрохимического превращения фенола, включая бензохинон и органические кислоты, быстро окисляются на Ti/CnO₂-Sb-аноде [13].

Появление в электролите H_2O_2 приводит к дополнительному образованию в растворе высокорекреационных радикалов



В схеме с барботажем O_2 у поверхности графитового катода в состав образующихся АФК могут входить интермедиаты восстановления O_2 до пероксида

водорода на графите:



И продукты его взаимодействия с OH^\bullet -радикалами, образующимися на аноде:



Полное окисление органического субстрата достигается за счет OH^\bullet -радикалов.

У описанных выше методов есть существенный недостаток – они дороги.

Наиболее эффективным из них всех является электрохимическое окисление, так как оно предполагает использование электричество, которое является недорогим ресурсом.

Целью данной работы является подбор материала анода, который бы отвечал нескольким критериям. Во-первых, окисление фенола на его поверхности должно проходить максимально полно, во-вторых, его применение должно быть экономически оправданным.

В качестве одного из возможных вариантов мы рассматриваем стеклоуглеродные композиты, допированные добавками бензоатов меди, никеля и кобальта. Выбор именно бензоата определялся тем, что строение структуры этого аниона по отношению к структуре фенолформальдегидной смолы велико. Выбор же катиона обуславливается тем, что Co, Ni, Cu оказывают каталитическое действие при процессах, связанных с очисткой воды от фенолов [14].

1.3 Общая информация о бензоатах кобальта, никеля и меди

Бензоат меди представляет собой неорганическое соединение, которое получают из соли меди и бензойной кислоты. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – молекулярная формула соединения, где n – число молекул воды. Бензоат меди слабо растворим в воде и этаноле, а также склонен к образованию кристаллогидратов.

Бензоат никеля так же представляет собой неорганическое соединение, которое получают из соли никеля и бензойной кислоты. $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – молекулярная формула соединения, где n – число молекул воды. Бензоат никеля применяется в качестве катализатора для реакции получения ацетофенона при окислении этилбензола в жидкой фазе.

Бензоат кобальта – это неорганическое соединение, которое получают из соли кобальта и бензойной кислоты. Соединение обладает молекулярной формулой $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n – число молекул воды.

1.4 Методы исследования: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, термолиз

Для выполнения поставленных задач необходимо прибегнуть к определенным методом анализа. Для установления элементного состава полученных продуктов – сканирующая электронная микроскопия.

СЭМ или сканирующая электронная микроскопия – метод, который мы применяем. Сканирующий электронный микроскоп использует отраженные и вторичные электронные лучи и позволяет добиться разрешающей способности

около двух нм. В качестве носителя в СЭМ используется сплошная шайба из проводящего материала, на которую прикрепляются образцы. Для закрепления образцов используется скотч, в котором кроме углеводов, из которых скотч и состоит отсутствуют другие примеси [15].

После того, как образцы, закрепленные на шайбе, помещаются в специальное отделение, на образец падает электронный луч. На пути его движения стоят специальные управляющие электроды, которые обеспечивают фокусировку и перемещение луча по образцу [16]. Если рассмотреть строение самого комплекса, то можно сказать, что электронная пушка располагается вверху колоны, а образец и детектор снизу [17].

Принцип этого метода рентгенофазового анализа заключается в том, что луч попадает на детектор, который определяет его интенсивность. И излучатель, и детектор размещены на гониометре, который позволяет точно определить угол [18]. Каждый пик на дифрактограмме – это расстояние между кристаллическими гранями или атомами. Необходимо понимать, что РФА – не позволяет определить структуру. Дифрактограмма позволяет кристаллическое вещество идентифицировать и определить фазу [19].

Для того, чтобы снять дифрактограмму, необходимо было провести определенные манипуляции. Первая – подготовка образца. Соединение помещалось в ступку из яшмы и перетиралось до состояния – тонко измельченного порошка. Материал ступки – совершенно инертен, что позволяет избежать взаимодействия с ним образца и, как следствие, определенных продуктов. После перетирания вещество помещалось в специальную кювету. Вещество должно быть хорошо выравнено в кювете, иначе могут появиться посторонние шумы на дифрактограмме. Последний необходимой манипуляцией является протирание кюветы и помещение ее в дифрактометр [20].

Для изучения процессов, протекающих в образце при нагревании – термогравиметрия.

Под термическими методами понимается группа методов физико-химического анализа, в которых какой-либо физический параметр системы зависит от температуры. Калориметрия и термогравиметрия относятся к термическим методам анализа. В термогравиметрии изменяется масса вещества, а в калориметрии – теплота [20].

Применяется термический анализ для изучения свойств вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании или охлаждении по заданной программе. Проводится он с помощью специальной аппаратуры, результатом работы которой являются термограммы. Термограммы, главным образом, зависят от химического состава и структуры исследуемого объекта [21].

Самым распространенным и основным методом термического анализа является дифференциально-термический анализ (ДТА), который позволяет выявить и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие с веществом при изменении температуры по термическим эффектам, которые сопровождают изменения.

На ряду с ДТА, широко применяется метод исследования вещества и процессов,

протекающих в веществе при нагревании с изменением массы, который называется термогравиметрический анализ.

Всего выделяют три вида термогравиметрии: Изотермическую – измерение массы образца, в течении определенного времени, при заданной температуре. Квазистатическую – измерение образца при каждой из ряда возрастающих температур до достижения постоянного значения массы [22]. Динамическую – изменение температуры среды, окружающей образцу, по заранее заданному закону. Наиболее распространенной является динамическая термогравиметрия.

В основе термогравиметрии (ТГ) находится принцип, по которому при нагревании учитываются изменения, приводящие к уменьшению или увеличению массы изучаемого вещества [23].

Уменьшение массы вещества возможно при протекании следующих процессов.

1. Возгонка: $I_2(\text{тв.}) \rightarrow I_2(\text{газ})$.
2. Испарение.
3. Дегидратация: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (при $T=120^\circ\text{C}$).
4. Десорбция.

Увеличиваться масса вещества может, например, при абсорбции газов или окислении и карбонизации исследуемых веществ.

Для получения термогравиметрических кривых определяется потеря в массе вещества в процессе нагревания до высоких температур.

Кривая зависимости потери массы от температуры находится в координатах абсцисса – температура, ордината – потеря массы в граммах или процентах. Такая кривая показывает всю потерю массы от начала и до конца процесса (рисунок 1.1).

При расшифровке простой кривой потери массы возникают проблемы, так как не удастся разделять стадии, которые следуют друг за другом. Решение этой проблемы лежит в дифференциальной кривой потери массы (рисунок 1.2), записанной в таких же координатах. Построение такой кривой может производиться путем графического дифференцирования на основании данных, полученных в результате предварительной записи простой кривой потери массы изучаемого вещества. Для записи такой кривой применяются специальные термовесы.

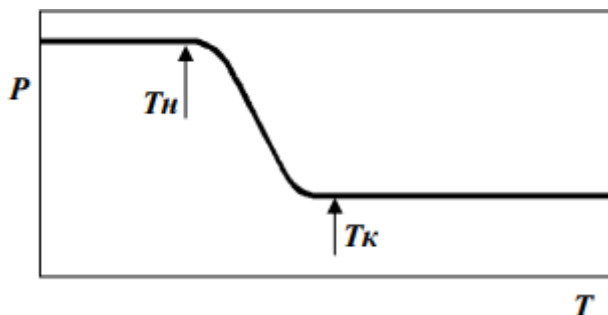


Рисунок 1.1 – Пример кривой ТГ для одностадийного процесса

Так же, возможно снятие кривой дифференциальной сканирующей калориметрии [24], которая показывает разницу температур образца и эталона в

течении времени или температур, когда они подвергались одинаковой температурной программе.

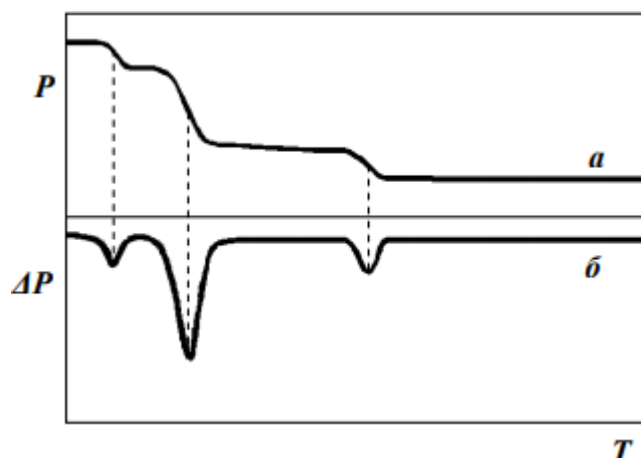


Рисунок 1.2 – Пример дифференциальной кривой ТГ

Суть метода заключается в том, что параллельно регистрируются температуры инертного образца и исследуемого вещества при их нагревании или охлаждении. Когда происходит изменение температуры, в образце могут протекать различные процессы с изменением энтальпии, например, перестройка кристаллической структуры, испарение, дегидратация, плавление, разложение, окисление или восстановление. Эти процессы происходят с поглощением или выделением тепла, поэтому и появляется разница в температурах образца и эталона. Благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу, удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца. Вследствие повышенной чувствительности дифференциального метода исследоваться могут даже образцы малого веса (до нескольких мг).

Экспериментальный сигнал от двух ячеек А и В (рисунок 1.3.) измеряется одновременно. Поскольку ячейки сконструированы симметрично все процессы, кроме относящихся к образцу, действуют на них одинаково и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала вычитанием от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с образцом.

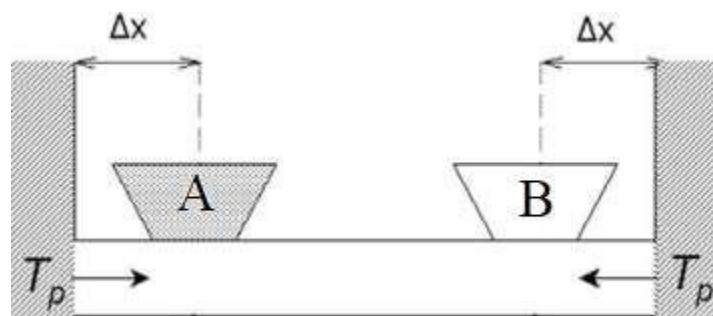


Рисунок 1.3 – Схема измерительной ячейки дифференциального термического анализа, где T_p – температура нагревателя

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе.

У такой двойной конструкции существует ряд недостатков, которые не позволяют полностью исключить тепловые потери: невозможно сконструировать полностью симметричную измерительную ячейку; невозможно подобрать инертный образец сравнения, по физическим свойствам полностью идентичный образцу.

Эти недостатки приводят к тому, что температура измерительных ячеек немного различается, а значит, различается и количество теплоты, которые переносятся между ячейками и оболочкой, в том числе и путем теплового излучения и конвекции.

Следует рассмотреть факторы, которые влияют на характер кривых.

1. Факторы, связанные с прибором:

- атмосфера печи;
- размер и форма печи;
- материал держателя образца;
- размещение термопары относительно образца.

2. Характеристики образца:

- размер частиц образца;
- масса образца;
- теплопроводность;
- теплоемкость;
- плотность упаковки частиц образца;
- усадка образца;
- степень кристалличности.

Наличие «тепловых утечек» не только вносит погрешность, но и приводит к необходимости многократной калибровки прибора.

Многие карбоксилаты Co, Ni, Cu, например, NiC_2O_4 , CoC_2O_4 и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ разлагаются на воздухе без образования карбонатов или оксокарбонатов как промежуточных продуктов, в отличие от ацетата кальция [25]. Вместе с тем для относительно крупных катионов, способных образовывать устойчивые до высоких температур карбонаты, образование последних как промежуточных продуктов термолитического разложения нельзя исключать. Появление оксокарбонатов, например, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ отмечается на термограммах карбоксилатов редкоземельных элементов: $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Оксокарбонаты $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ разлагаются до оксидов лишь выше 700–800 °С. При разложении $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ можно также выделить ступень, соответствующую образованию $\text{LaO}(\text{CH}_3\text{COO})$ и $\text{NdO}(\text{CH}_3\text{COO})$, разлагающихся около 400–500 °С. Образование подобных соединений Co, Ni, Cu маловероятно, но полностью исключать нельзя.

Рассмотрение кривых термолитического разложения карбонатов кобальта, никеля и меди позволяет заключить, что при медленном нагреве они в диапазоне соответственно 200–300 °С для кобальта и 300–400 °С для никеля и меди превращаются в оксиды Co_3O_4 , NiO и CuO [25]. Это дает право предполагать, что и при термолитическом разложении карбоксилатов

данных металлов не могут существовать карбонаты или оксокарбонаты этих металлов выше указанных температур: 300 °С для кобальта и 400 °С для никеля и меди. Для всех трех металлов также известны термограммы 8-гидроксихинолинатов на воздухе, которые показали, что около 400 °С все они разлагаются до тех же оксидов. Вместе с тем, термограммы 8-гидроксихинолинатов, взятых в большом количестве (около 1 грамма) и нагреваемых сравнительно быстро (10 °С/мин), имеют протяженный участок вплоть до 600 °С, сопровождаемый потерей массы и выделением тепла, что можно интерпретировать как окисление (горение) углеродистого остатка (кокса), образовавшегося в смеси с оксидами металлов из органических осколков анионов. Образование углеродистого остатка при нагревании салицилатов кобальта, никеля и меди также весьма вероятно, поскольку при термоллизе в продуктах разложения будет высоким отношение углерода к водороду и кислороду, что препятствует образованию летучих соединений углерода, таких как метан или углекислый газ.

1.5 Стеклоуглерод, как перспективный материал, для получения электродов

Современная промышленность испытывает потребность в новых конструкционных материалах, которые способны выдерживать высокие температуры и воздействие агрессивных сред. Наиболее необходимы материалы непроницаемые для газов и жидкостей, обладающие также высокой прочностью. Подходящими являются пирографит и стеклоуглерод, но пирографиту присуща анизотропия тепловых, механических и электрических свойств. А стеклоуглерод подобной анизотропией не обладает [25].

Стеклоуглерод и изделия из него могут быть получены при термическом разложении некоторых полимеров, которые при пиролизе превращаются в карбонизованные продукты. Сырьевым материалом могут служить синтетические смолы, например, фенолформальдегидная смола, полимерные смолы, на основе фурфурола [26].

В основе наиболее широко используемой технологии получения стеклоуглерода лежит процесс пиролиза фенолформальдегидной смолы. При нагревании выше 300 °С меж- и внутри молекулярная дегидратация за счёт фенольных ОН-групп приводит к развитию полимеров. Выше 500 °С начинается интенсивная ароматизация фенольной смолы. Карбонизация и ароматизация продукта пиролиза фенолформальдегидной смолы происходят в результате дегидрирования ароматических ядер и частично метиленовых мостиков. При дальнейшем нагревании происходит окончательная карбонизация продукта.

Углеродные атомы образуют искаженные двумерные графитоподобные слои, которые соединены в трехмерную полимерную структуру атомами углерода с тетраэдрической связью. Это придает структуре стеклоуглерода большую плотность.

Свойства зависят от режима термообработки, то есть, даже при использовании одинакового сырья возможно получения материалов с различными физико-механическими свойствами [27].

До температуры 4000 К стеклоуглерод остается твердым, не изменяя своих свойств. Плотность стеклоуглерода около 1,5 г/см³, что значительно прочнее обычных промышленных маркировок графита.

Стеклоуглерод хорошо проводит электрический ток, однако удельное сопротивление выше по сравнению с обычными марками графита и приближается по значению к электросопротивлению сажевых сортов искусственного графита.

Стеклоуглерод – важный материал, сочетающий свойства графита и стекла, а также, химически инертный. В связи с высокой твердостью изделия из стеклоуглерода с трудом поддаются механической обработке.

Благодаря особым свойствам из стеклоуглерода может изготавливаться химическая посуда, тигли. В связи с высокой электропроводностью стеклоуглерод может быть использован в качестве электродов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтезы бензоатов кобальта, никеля, меди

Изначально, была поставлена задача рассчитать массы веществ, которые необходимо взять для синтеза с учетом стехиометрии:

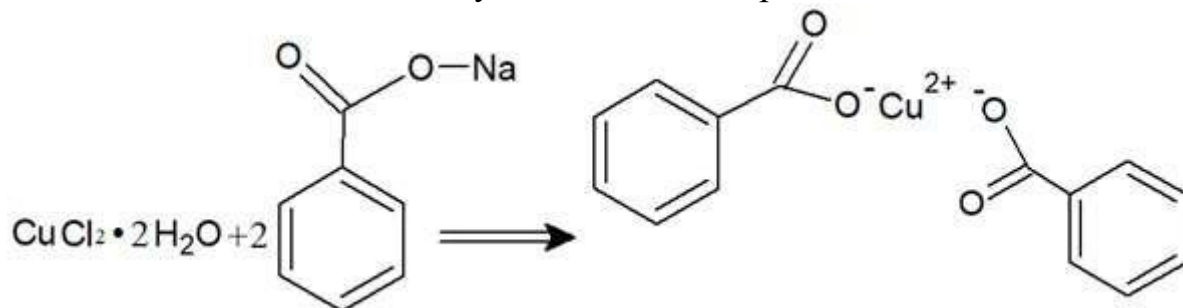


Схема 2.1 – Схема взаимодействия хлорида меди с бензоатом натрия

Расчет проводился на 5 грамм продукта.

$$M(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 170,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2) = 305,77 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 144,4 \text{ г/моль}.$$

Соответственно, для проведения расчетов примем массу бензоата натрия за X, а массу хлорида меди за Y.

Составим пропорцию для расчета массы хлорида кобальта:

$$\frac{5}{305,77} = \frac{Y}{170,5}.$$

$$Y = 2,76 \text{ г}.$$

Составим пропорцию для расчета массы бензоата натрия:

$$\frac{5}{305,77} = \frac{X}{2 \cdot 144,4}.$$

$$X = 4,72 \text{ г}.$$

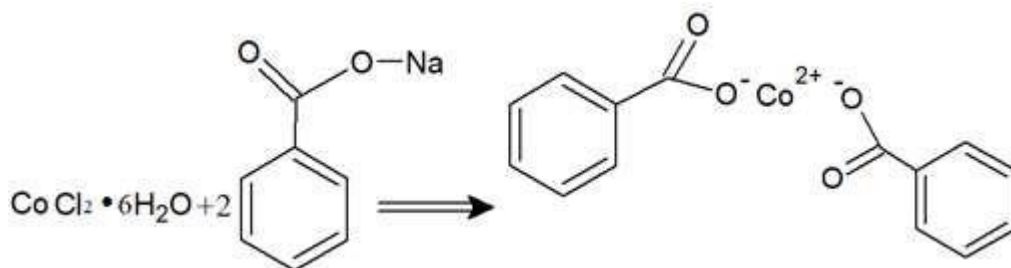


Схема 2.2 – Схема взаимодействия хлорида кобальта с бензоатом натрия

Расчет проводился на 5 грамм продукта.

$$M(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 237,839 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2) = 302,2 \text{ г/моль};$$

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 144,4 \text{ г/моль}$.

Соответственно, для проведения расчетов примем массу бензоата натрия за X, а массу хлорида кобальта за Y.

Составим пропорцию для расчета массы хлорида кобальта:

$$\frac{5}{302,2} = \frac{Y}{237,839}$$

$$Y = 3,93 \text{ г.}$$

Составим пропорцию для расчета массы бензоата натрия:

$$\frac{5}{302,2} = 2 \cdot \frac{X}{144,4}$$

$$X = 4,78 \text{ г.}$$

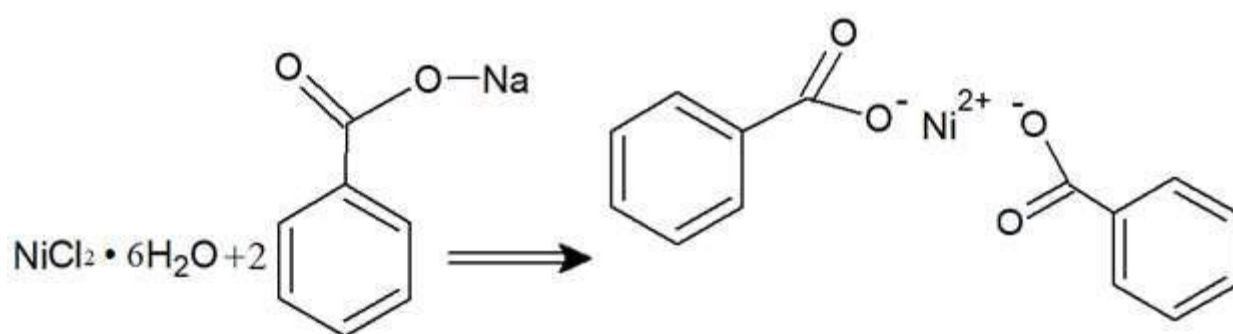


Схема 2.3 – Схема взаимодействия хлорида никеля с бензоатом натрия

Расчет проводился на 5 грамм продукта.

$M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 237,59 \text{ г/моль}$;

$M(\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2) = 300,93 \text{ г/моль}$;

$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) = 144,4 \text{ г/моль}$.

Соответственно, для проведения расчетов примем массу бензоата натрия за X, а массу хлорида никеля за Y.

Составим пропорцию для расчета массы хлорида никеля:

$$\frac{5}{300,93} = \frac{Y}{237,59}$$

$$Y = 3,95 \text{ г.}$$

Составим пропорцию для расчета массы бензоата натрия:

$$\frac{5}{300,93} = \frac{X}{2 \cdot 144,4}$$

$$X = 4,79 \text{ г.}$$

Далее, была поставлена цель отработать методику синтеза, для чего была проведена серия экспериментов, целью которых было выявить наиболее эффективную.

Синтез бензоата меди

Первый вариант, которым был нами рассмотрен – синтез вещества в одной колбе в холодной воде: взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен примерно 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После, была внесена навеска хлорида меди. В течении суток выпал осадок синего цвета.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата меди необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки, затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 2,87 г, соответственно, выход продукта реакции составил 57,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась вода комнатной температуры, вследствие чего значительная часть непрореагировавших исходных веществ (бензоата натрия и хлорида меди) могла остаться в растворе.

Вдальнейшем полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверки достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

Далее была предпринята попытка избежать низкого выхода путем повышения температуры. Для этого взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После, была внесена навеска хлорида меди. Мгновенно выпал осадок синего цвета.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата меди необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки,

затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 3,67 г, соответственно, выход продукта реакции составил 73,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась горячая вода, вследствие чего реакция протекала бурно и часть хлорида меди не успела раствориться и, следовательно, осталась непрореагировавшей.

В дальнейшем полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверка достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

В следующем опыте была предпринята попытка увеличить выход путем не внесения навески в раствор, а смешением двух истинных растворов. Для этого были взяты две колбы на 100 мл. Далее внесли в первую колбу навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 30 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен примерно 4, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. Во вторую колбу внесли навеску хлорида меди, и влили 30 мл воды, нагретой до 70⁰С, после чего измерили рН раствора, он оказался примерно равен 7, поэтому приведение рН к оптимальному значению не требовалось. Мгновенно выпал осадок синего цвета (рисунок 2.1.).



Рисунок 2.1 – Внешний вид кристаллов бензоата меди под микроскопом

Так как, по ходу реакции образуется хлорид натрия, то от него вещество было необходимо очистить. Для этого, после фильтрации осадок промыли его 5 порциями воды объемом 20 мл, температура воды составляла порядка 50 °С. И после высыхания осадка под тягой в течении суток осадок был взвешен. Масса составила 4,71 г, соответственно, выход равен 94,2%. Такой выход считаем вполне удовлетворительным для наших целей.

Для вещества была составлена карта распределения элементов, основываясь на которой было выявлено наличие большого количества хлорида натрия, как загрязняющей добавки, с целью избавления от загрязняющей добавки вещество было промыто горячей водой, но, избавиться от избытка хлорида натрия это не помогло. Далее вещество промывалось горячим этиловым спиртом, что также не дало необходимого эффекта. Далее вещество промылось горячим раствором ДМФА, что позволило избавиться от значительной части хлорида натрия, но часть соли растворилась в ДМФА. Из полученного раствора в течении нескольких недель выпал кристалл, который также был исследован.

Синтез бензоата кобальта

Первый вариант, которым был нами рассмотрен – синтез вещества в одной колбе в холодной воде: взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После, была внесена навеска хлорида кобальта. В течении суток выпал осадок розового цвета.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата кобальта необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки, затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 2,02 г, соответственно, выход продукта реакции составил 40,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась вода комнатной температуры, вследствие чего значительная часть непрореагировавших исходных веществ (бензоата натрия и хлорида кобальта) могла остаться в растворе.

В дальнейшем, полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверка достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

Далее была предпринята попытка избежать низкого выхода, путем повышения

температуры. Для этого взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После, была внесена навеска хлорида кобальта. Мгновенно выпал осадок розового цвета.

Так как, по ходу реакции образуется хлорид натрия, то от него вещество было необходимо отчистить. Для этого, после фильтрации осадок промыли его 5 порциями воды объемом 20 мл, температура воды составляла порядка 50 ⁰С. И после высыхания осадка под тягой в течении суток осадок был взвешен. Масса составила 3.92 г, соответственно, выход равен 78,4%. Выход мы посчитали недостаточным, для наших целей и было принято решение попытаться улучшить результат. Мы считаем, что такой выход также связан с неполным прохождением реакции, в связи с тем, что реакция шла крайне быстро дальнейшее повышение температуры считаем нецелесообразным.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата кобальта необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки, затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 3,92 г, соответственно, выход продукта реакции составил 78,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась горячая вода, вследствие чего реакция протекала бурно и часть хлорида кобальта не успела раствориться и, следовательно, осталась непрореагировавшей.

В дальнейшем, полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверка достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

В следующем опыте была предпринята попытка увеличить выход путем не внесения навески в раствор, а смешением двух истинных растворов. Для этого были взяты две колбы на 100 мл. Далее внесли в первую колбу навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 30 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 4, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине

вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. Во вторую колбу внесли навеску хлорида кобальта, и влили 30 мл воды, нагретой до 70⁰С, после чего измерили рН раствора, он оказался примерно равен 7, поэтому приведение рН к оптимальному значению не требовалось. Мгновенно выпал осадок розового цвета (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Внешний вид кристаллов бензоата кобальта под микроскопом

Так как, по ходу реакции образуется хлорид натрия, то от него вещество было необходимо очистить. Для этого, после фильтрации осадок промыли его 5 порциями воды объемом 20 мл, температура воды составляла порядка 50 ⁰С. И после высыхания осадка под тягой в течении суток осадок был взвешен. Масса составили 4.67 г, соответственно, выход равен 93.4%. Такой выход считаем удовлетворительным для наших целей.

Синтез бензоата никеля

Первый вариант, которым был нами рассмотрен – синтез вещества в одной колбе в холодной воде: взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После была внесена

навеска хлорида никеля. В течении суток выпал осадок светло-зеленого цвета.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата никеля необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки, затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 3,62 г, соответственно, выход продукта реакции составил 72,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась вода комнатной температуры, вследствие чего значительная часть непрореагировавших исходных веществ (бензоата натрия и хлорида никеля) могла остаться в растворе.

В дальнейшем, полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверка достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

Далее была предпринята попытка избежать низкого выхода, путем повышения температуры. Для этого взяли колбу на 200 мл и внесли туда навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 70 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 6, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. После, была внесена навеска хлорида никеля. Мгновенно выпал осадок светло-зеленого цвета.

Так как, по ходу реакции образуется хлорид натрия, то от него вещество было необходимо отчистить. Для этого, после фильтрации осадок промыли его 5 порциями воды объемом 20 мл, температура воды составляла порядка 50 ⁰С. И после высыхания осадка под тягой в течении суток осадок был взвешен. Масса составила 4,07 г, соответственно, выход равен 81,4%. Выход мы посчитали недостаточным, для наших целей и было принято решение попытаться улучшить результат. Мы считаем, что такой выход также связан с неполным прохождением реакции, в связи с тем, что реакция шла крайне быстро дальнейшее повышение температуры считаем несообразным.

Второй продукт синтеза – хлорид натрия является загрязняющей добавкой, от которой полученные кристаллы бензоата никеля необходимо было очистить. Для этого полученный осадок промыли 5 порциями воды объемом 20 мл каждая. После промывки осадок был оставлен под тягой для окончательного высыхания на сутки, затем взвешен. Масса очищенного осадка составила 4,07 г, соответственно, выход продукта реакции составил 81,4 %. Такой невысокий выход может быть объяснен тем, что для приготовления растворов реагентов использовалась горячая вода, вследствие чего реакция протекала бурно и часть хлорида никеля вы не успела

растворить и, следовательно, осталась непрореагировавшей.

В дальнейшем, полученный продукт был проверен на электронном микроскопе, с целью определения элементного состава и проверка достаточности очистки продукта от хлорида натрия, и на порошковом дифрактометре, с целью установления истинной структуры продукта.

В следующем опыте была предпринята попытка увеличить выход путем не внесения навески в раствор, а смешением двух истинных растворов. Для этого были взяты две колбы на 100 мл. Далее внесли в первую колбу навеску бензоата натрия (взвешивание выполнялось с точностью до сотых грамма на аналитических весах), после чего влили 30 мл дистиллированной воды, предварительно нагретой до 70⁰С. Далее, установили колбу на электронную мешалку и внесли в колбу магнитную мешалку. После полного растворения навески бензоата натрия с помощью индикаторной бумаги был проверен рН, он оказался равен 4, что является неблагоприятным для нас фактором, так как, наиболее вероятным становится образование кислых солей, вместо нашего целевого продукта. По этой причине вносились небольшие навески гидроксида натрия, с целью привести рН раствора к 7, что является оптимумом, который благоприятствует образованию целевого продукта. Во вторую колбу внесли навеску хлорида никеля, и влили 30 мл воды, нагретой до 70⁰С, после чего измерили рН раствора, он оказался примерно равен 7, поэтому приведение рН к оптимальному значению не требовалось. Мгновенно выпал осадок светло-зеленого цвета (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Внешний вид кристаллов бензоата никеля под микроскопом

Так как по ходу реакции образуется хлорид натрия, то от него вещество было необходимо очистить. Для этого, после фильтрации осадок промыли его 5 порциями воды объемом 20 мл, температура воды составляла порядка 50 °С. И после высыхания осадка под тягой в течении суток осадок был взвешен. Масса составили 4.97 г, соответственно, выход равен 99,4%. Такой выход считаем удовлетворительным для наших целей.

2.2 Бензоат кобальта

Из карт распределения элементов (рисунок 2.4, таблица 2.1) следует, что бензоат кобальта имеет в своем составе хлорид натрия, как загрязняющее вещество, содержание которого около 4% от массы образца.

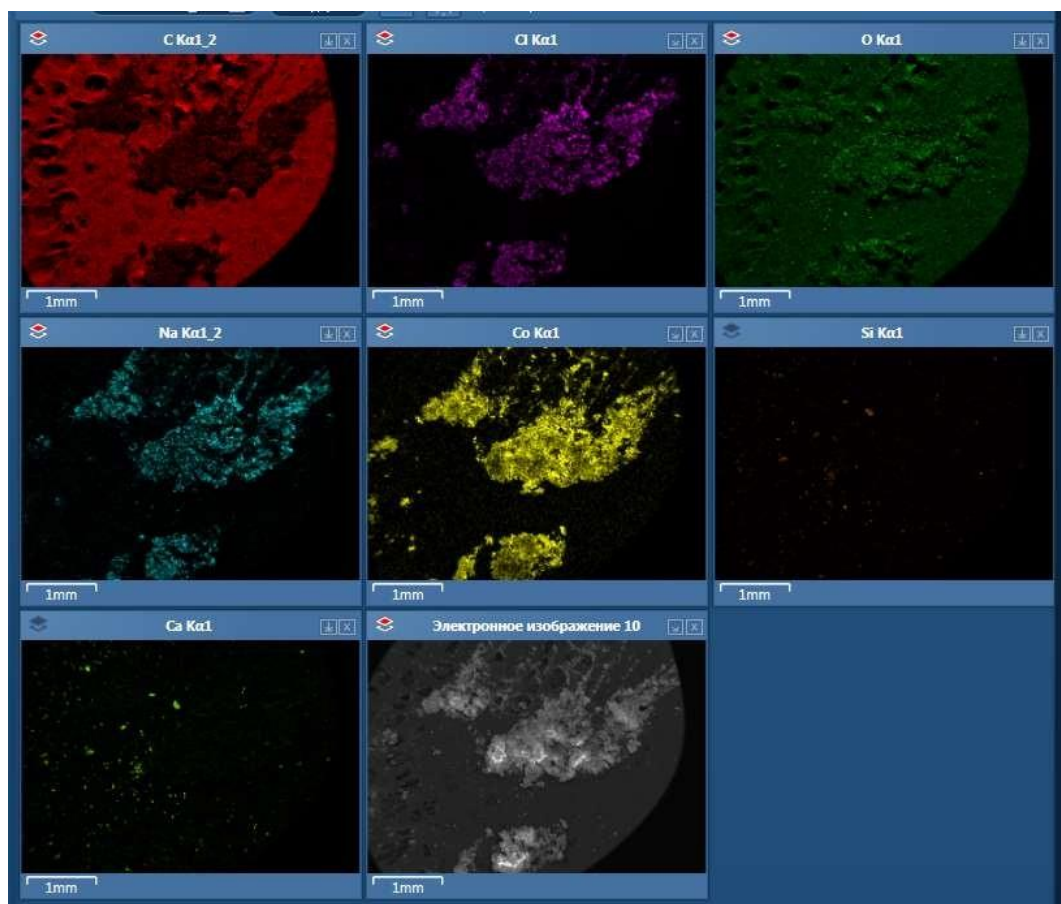


Рисунок 2.4 – Карта распределения элементов на участке, содержащем кристаллы бензоата кобальта

Порошковая рентгенограмма бензоата кобальта (рисунок 2.5) не совпадает с рентгенограммами из литературных источников, но она хорошо согласуется с рентгенограммой бензоата никеля, что может говорить о похожей структуре у этих соединений.

Таблица 2.1 – Средний состав по всему участку, содержащему кристаллы бензоата кобальта, масс. %

	C	O	Na	Si	S	Cl	Ca	Co	Cu	Сумма
Mass %	71,40	21,36	2,32	0,15	0,03	2,22	0,21	2,22	0,09	100,00

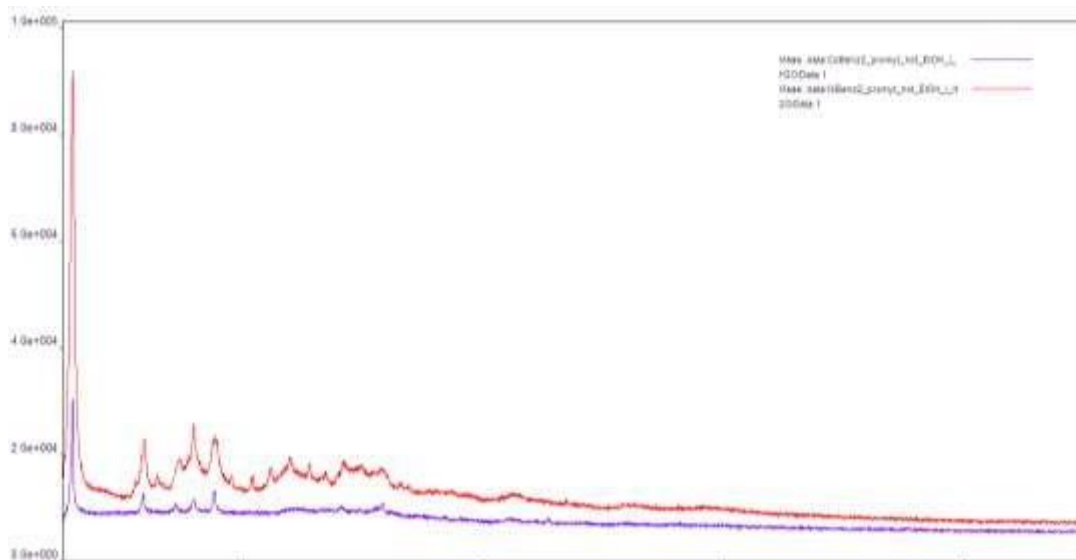


Рисунок 2.5 – Рентгенограммы бензоата кобальта и бензоата никеля

Термограмма бензоата кобальта при нагревании на воздухе приведена на рисунке 2.6, а оптические изображения его до и после термоанализа – на рисунке 2.7. Из рисунка 2.7б следует, что образец плавился в ходе нагревания до 900 °С.

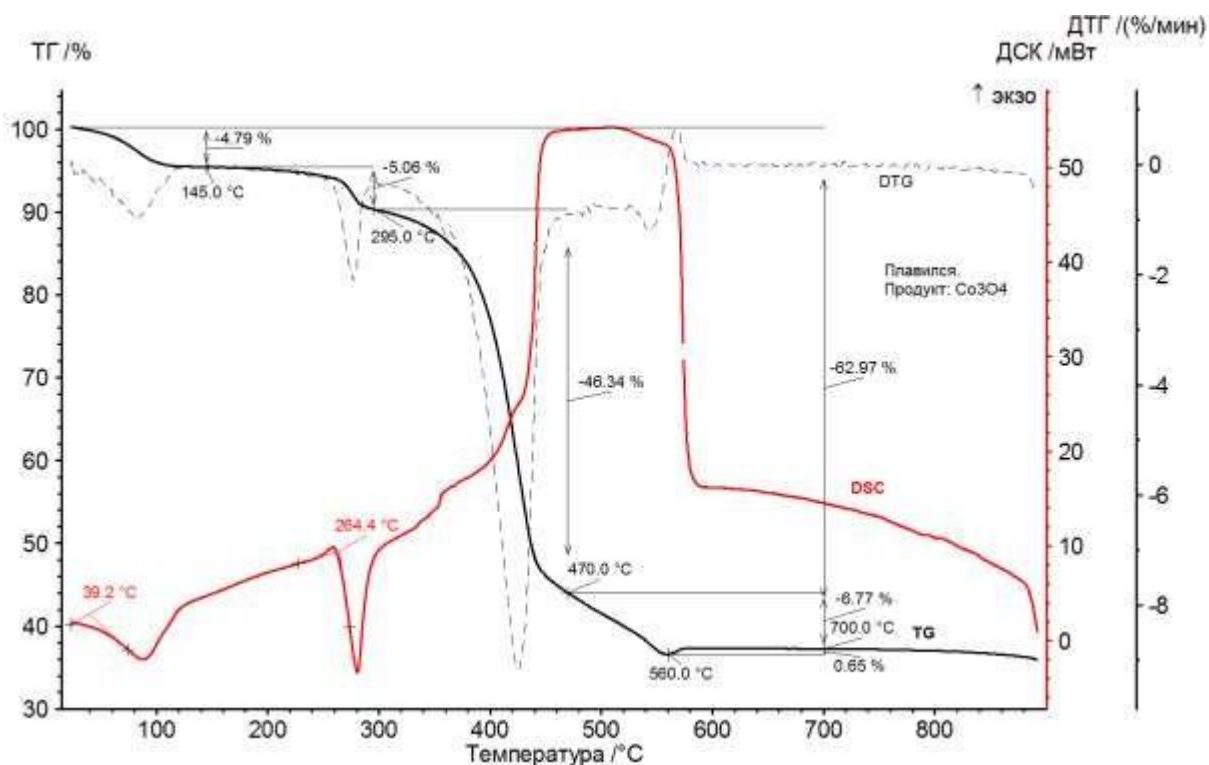


Рисунок 2.6 – Термограмма бензоата кобальта на воздухе:
— ТГ, - - - - ДТГ, — — ДСК



Рисунок 2.7 – Изображение бензоата кобальта до термоанализа (а) и после него (б) (размер фотографии а - 2х3 мм, б – 5х7 мм)

Термограмму бензоата кобальта можно разделить на четыре основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 145 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 4,8 масс. %, а также совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 39 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Так как дегидратация протекает с плавлением с этим возможно связать вторую ступень, протекающую в диапазоне температур 145 – 295 °С. Присутствует ступень четкой потери массы, составляющей 5,1 % (масс.). Изменение массы на 4,8 % (масс.) соответствует потере 1 молекулы кристаллизационной воды (теоретическая потеря составляет 4,1 %). Можно предположить, что на второй ступени протекает плавление, которое сопровождается потерей гидроксогруппы в исходном соединении, что позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{Co}(\text{OH})\text{Benz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Теоретическая потеря составляет 4,0% для реакции:

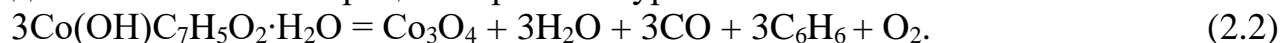


Третий этап термолиза протекает в сравнительно широком диапазоне температур 295 – 470 °С и сопровождается потерей 46,3 % (масс.). Можно предположить, что на этом этапе происходит деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, на порошковом дифрактометре и пр. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 % (масс.), а кислорода и водорода 10 %. Так же, основываясь на таком продукте, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Четвертый этап протекает при температуре 470 – 700 °С. На этом этапе

происходит потеря 6,7 % (масс.). В течение всего этого этапа наблюдается сильный экзотермический эффект. Наиболее вероятным объяснением этих особенностей является процесс окисления (горения) углеродистого остатка (кокса). После того, как сгорают последние следы углерода, резко прекращается потеря массы и выделение тепла, что служит подтверждением такой интерпретации четвертого этапа.

Итоговая потеря массы составляет 62,9 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термолиза уравнением:



Теоретическая потеря массы составляет 61,3 масс. %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата кобальта на воздухе (рисунок 2.8) позволила подтвердить образование фазы Co_3O_4 . Из карт распределения элементов (рисунок 2.9, таблица 2.2) следует, что образовавшийся Co_3O_4 имеет высокую чистоту, что согласуется с визуальной однородной морфологией образца.

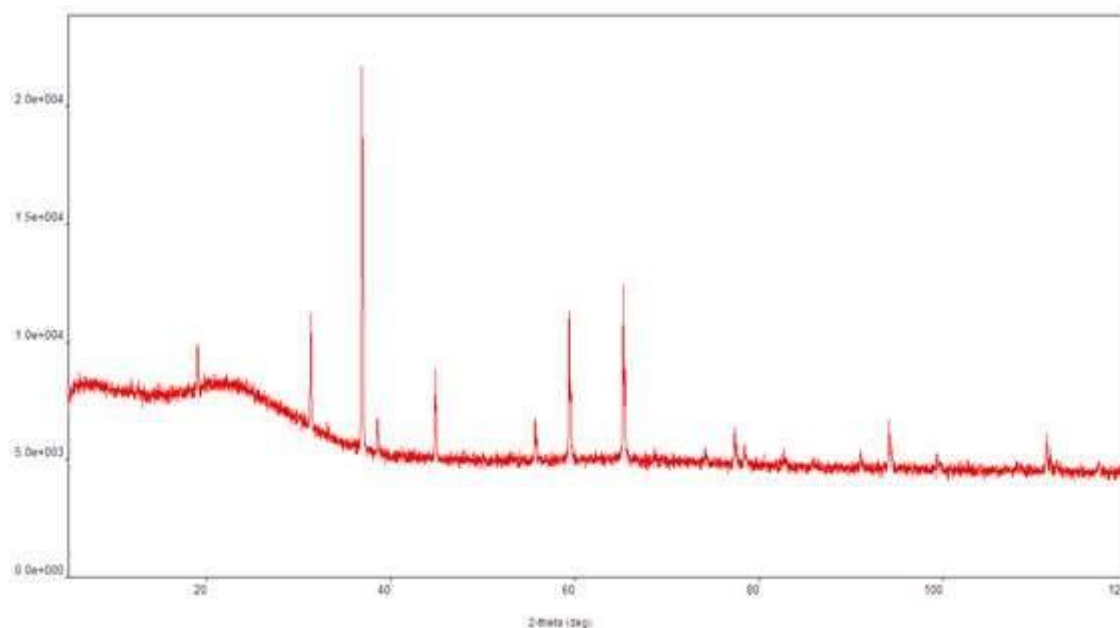


Рисунок 2.8 – Порошковая рентгенограмма продукта термолиза гидроксобензоата кобальта на воздухе (все пики относятся к Co_3O_4)

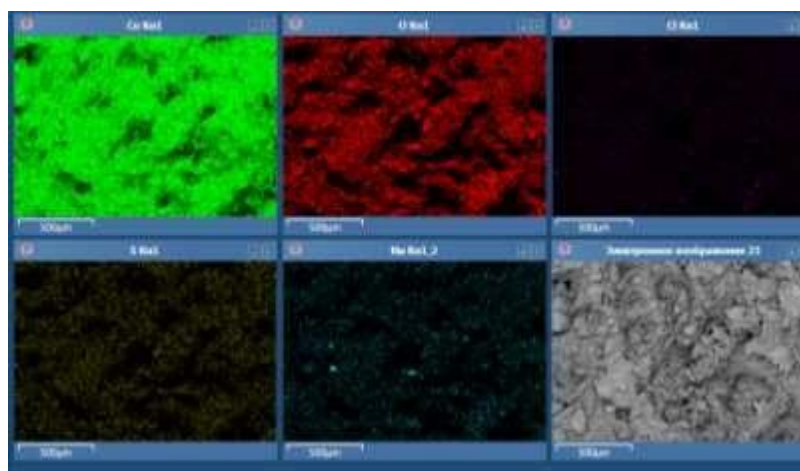


Рисунок 2.9 – Карта распределения элементов на участке, содержащем Co_3O_4

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термолиза бензоата кобальта был проведен термический анализ в атмосфере аргона, при неизменных остальных параметрах съемки. Это позволило лучше исследовать процесс, так как он не осложнялся эффектами, связанными с окислением кислородом воздуха. Так же в среде аргона возможно восстановление оксида до металла, что позволяет определить температуру этого процесса.

Таблица 2.2 – Средний состав по всему участку, содержащему Co_3O_4

	O	Na	S	Cl	Co	Сумма
Mass %	19,19	0,34	0,05	0,13	80,28	100,00

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Co_3O_4 имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 300–800 нм (рисунок 2.10).

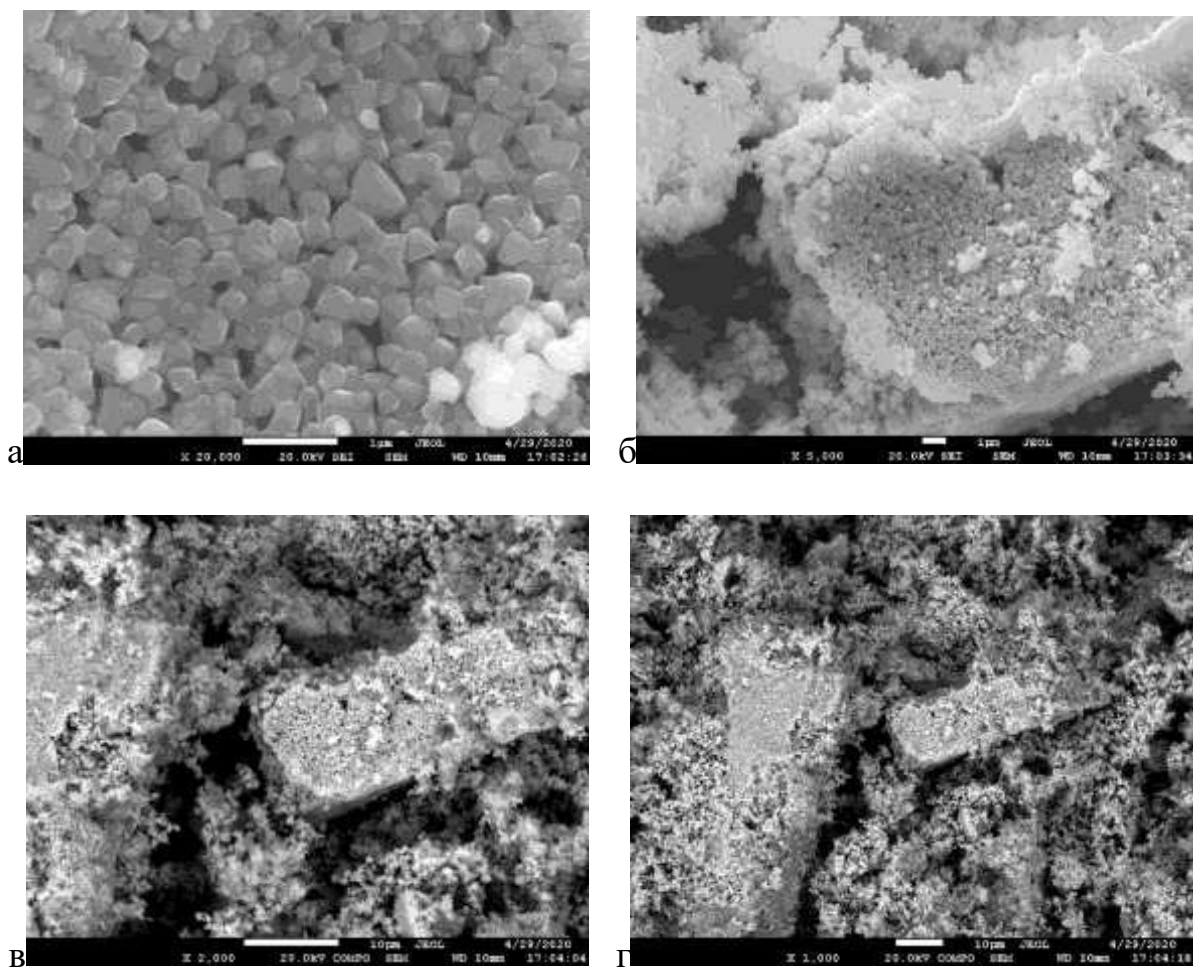


Рисунок 2.10 – Морфология Co_3O_4 , полученного после термолиза бензоата кобальта: а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; в – увеличение $\times 2000$ в отраженных электронах, г – увеличение $\times 1000$ в отраженных электронах

Термограмма бензоата кобальта при нагревании в аргоне приведена на рисунке 2.11, а оптические изображения на рисунке 2.12, из рисунка 2.12б следует, что образец плавился.

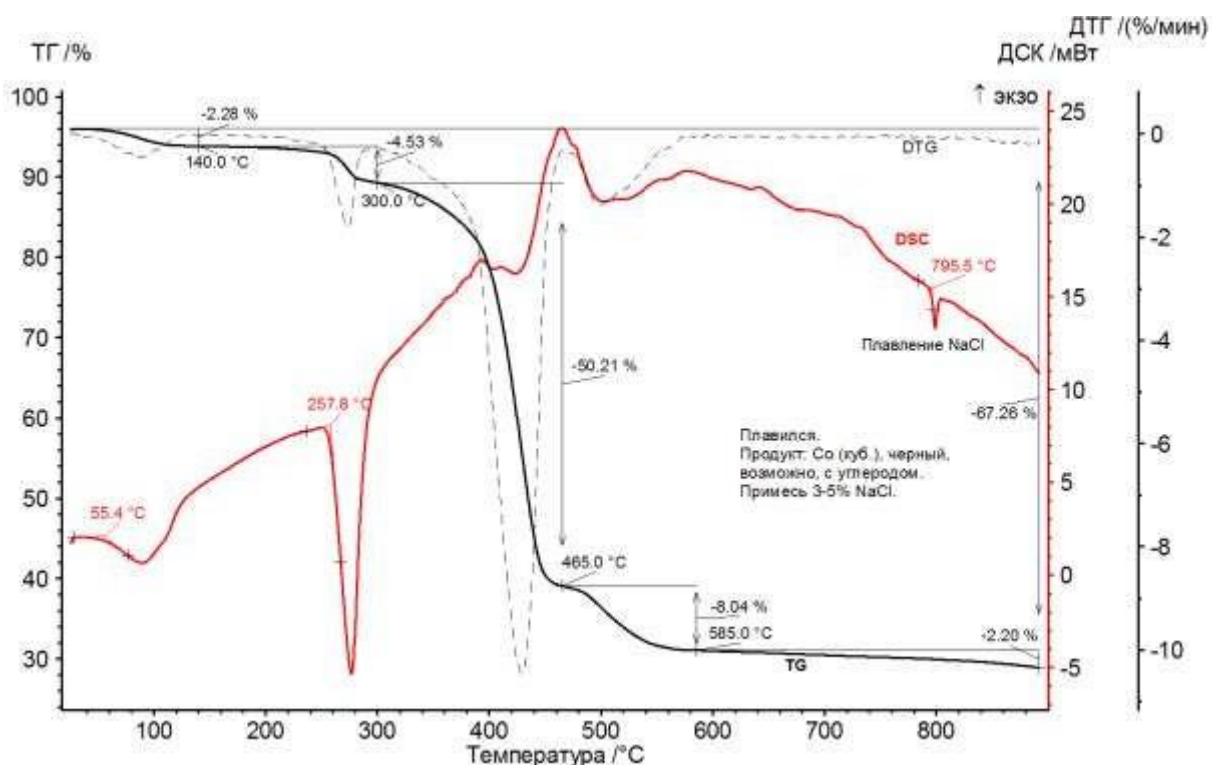


Рисунок 2.11 –Термограмма бензоата кобальта в аргоне:
 — —ТГ, - - - - ДТГ, — — ДСК

Термограмму бензоата кобальта можно разделить на четыре условные области, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 140 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 2,2 масс. %, а также совпадающий по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 55 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

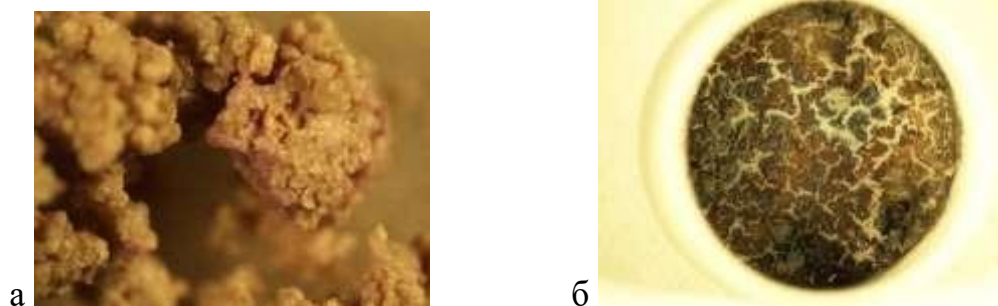


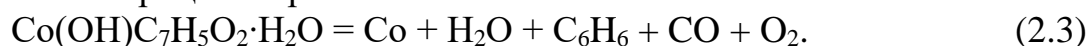
Рисунок 2.12 – Изображение бензоата кобальта до термоанализа (а) и после него (б) (размер фотографии а - 2х3 мм, б – 5х7 мм)

Вероятно, дегидратация протекает с плавлением на второй ступени, протекающей в диапазоне температур 140 – 300 °С. Присутствует ступень четкой потери массы, составляющей 4,53 % (масс.). Изменение массы на 2,3 % (масс.) соответствует потере части от 1 молекулы кристаллизационной воды (теоретическая потеря составляет 4,1 %). Можно предположить, что на второй ступени протекает плавление, которое сопровождается потерей гидроксогруппы в исходном соединении, что позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{Co}(\text{OH})\text{Benz}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Третий этап термолиза протекает в сравнительно широком диапазоне температур 300 – 465 °С и сопровождается потерей 50,2 % (масс.). Можно предположить, что на этом этапе происходит деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить о образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90, а кислорода и водорода 10 %.

Четвертый этап протекает при температуре 465 – 700 °С. На этом этапе происходит потеря 8,0 % (масс.).

Итоговая потеря массы составляет 65 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термолиза схемой:



Теоретическая потеря массы без образования кокса составляет 73 % (масс.), что согласуется с экспериментальными данными. Небольшую разницу (73 – 65) = 7 % (масс.) можно отнести на счет остатков кокса.

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата кобальта в аргоне (рисунок 2.13) позволила подтвердить образование фазы Co и CoO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как Co 85 % (масс.), CoO 15 % (масс.). Из карт распределения элементов (рисунок 2.14, таблица 2.3), следует, что образовавшиеся Co и CoO содержат углерод и 5 % (масс.) NaCl .

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Co имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен металла, имеющих размер 1 – 3 мкм.

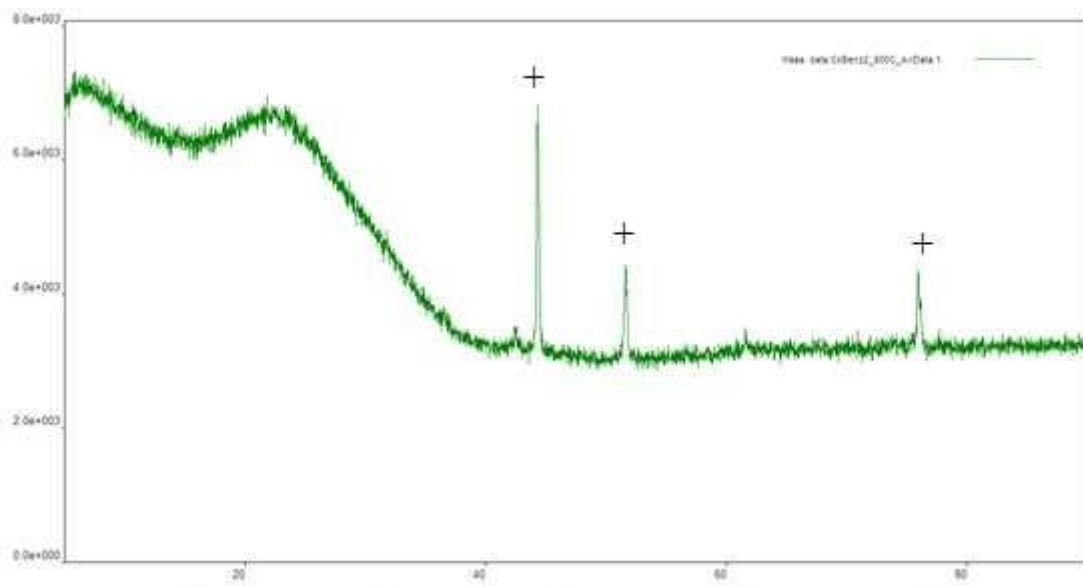


Рисунок 2.13 – Порошковая рентгенограмма продукта термолиза в аргоне гидроксобензоата кобальта: «+» – Co

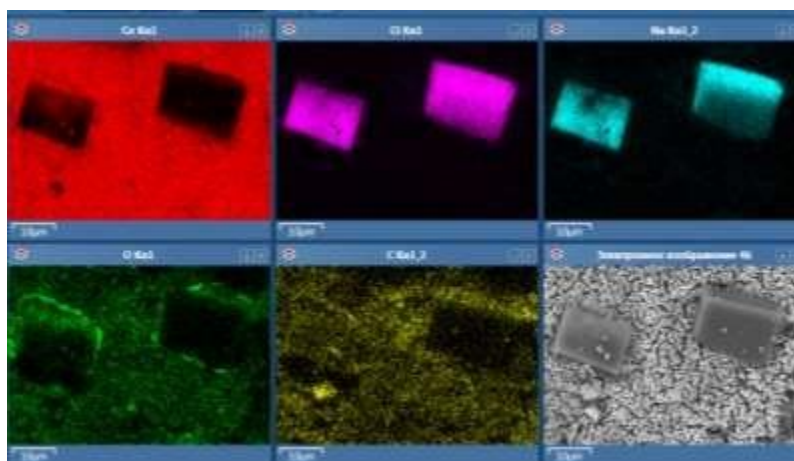


Рисунок 2.14 – Карта распределения элементов на участке, содержащем Co

Таблица 2.3 – Средний состав по всему участку, содержащему Co

	Na	S	Cl	Co	O	Сумма
Mass%	1,50	0,17	1,93	94,29	2,12	100,00

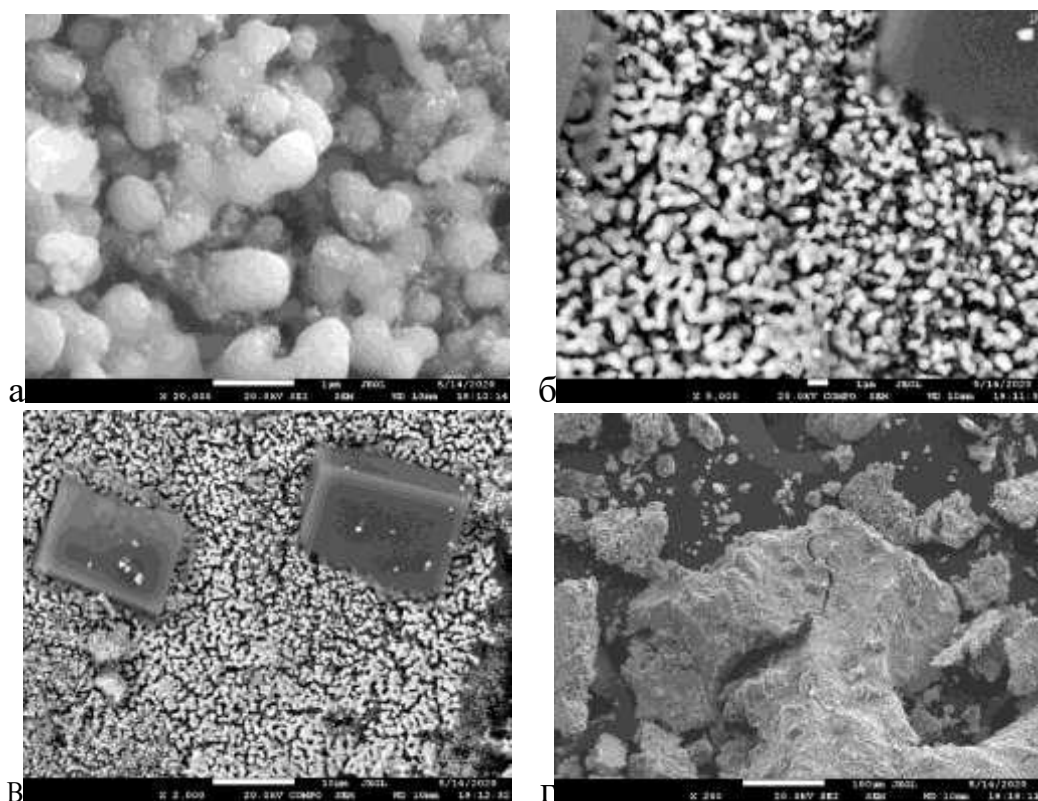


Рисунок 2.15 – Морфология Co, полученного после термолиза бензоата кобальта: а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в отраженных электронах; в – увеличение $\times 2000$ в отраженных электронах; г – увеличение $\times 200$ в вторичных электронах.

2.3 Бензоат никеля

Из карт распределения элементов (рисунок 2.16, таблица 2.4) следует, что бензоат никеля имеет в своем составе хлорид натрия, как загрязняющее вещество, содержание которого около 4 % от массы образца.

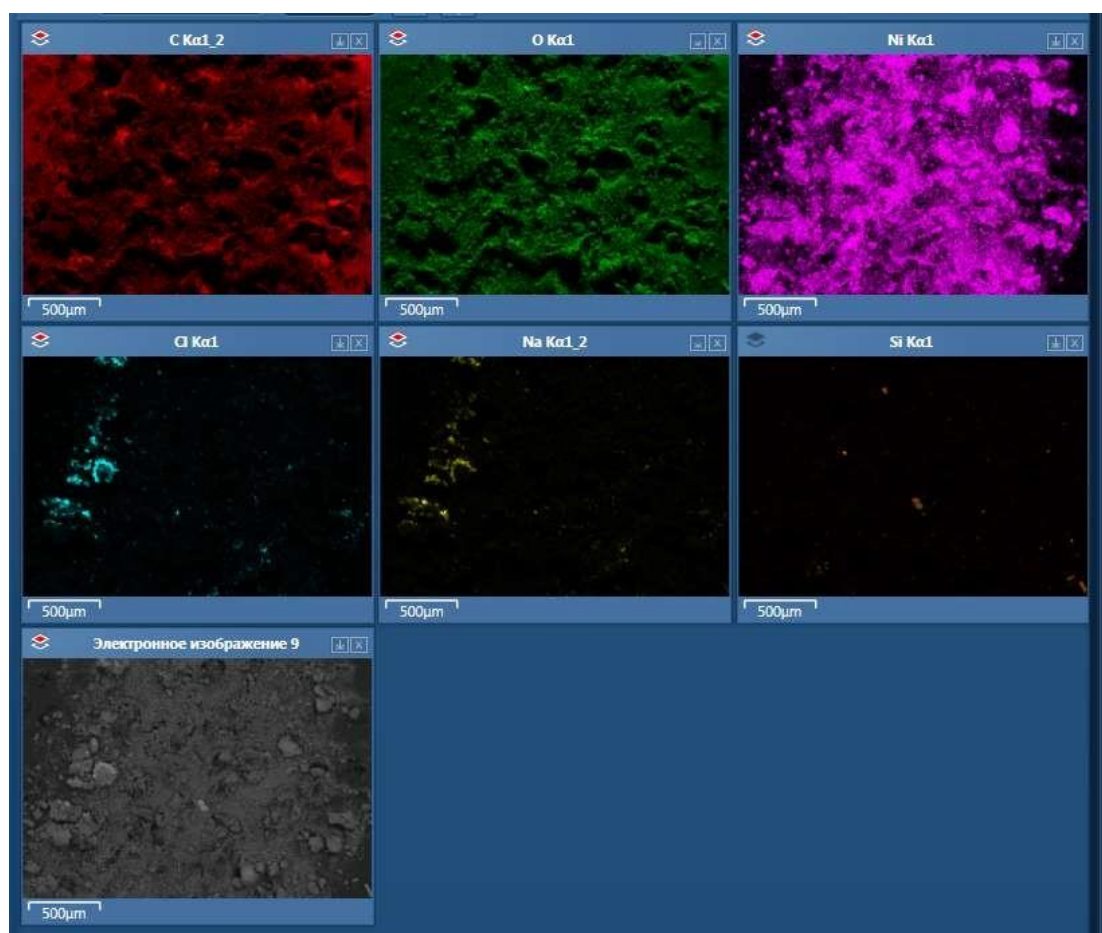


Рисунок 2.16 – Карта распределения элементов на участке, содержащем кристаллы бензоата никеля.

Таблица 2.4 – Средний состав по всему участку, содержащему кристаллы бензоата никеля, масс. %

	C	O	Na	Si	Cl	Ca	Fe	Ni	Cu	Сумма
Mass %	61,81	25,61	1,20	0,10	1,13	0,08	0,04	9,86	0,16	100,00

Порошковая рентгенограмма бензоата никеля не совпадает с рентгенограммами из литературных источников, но она хорошо согласуется с рентгенограммой бензоата кобальта, что может говорить о похожей структуре у этих соединений.

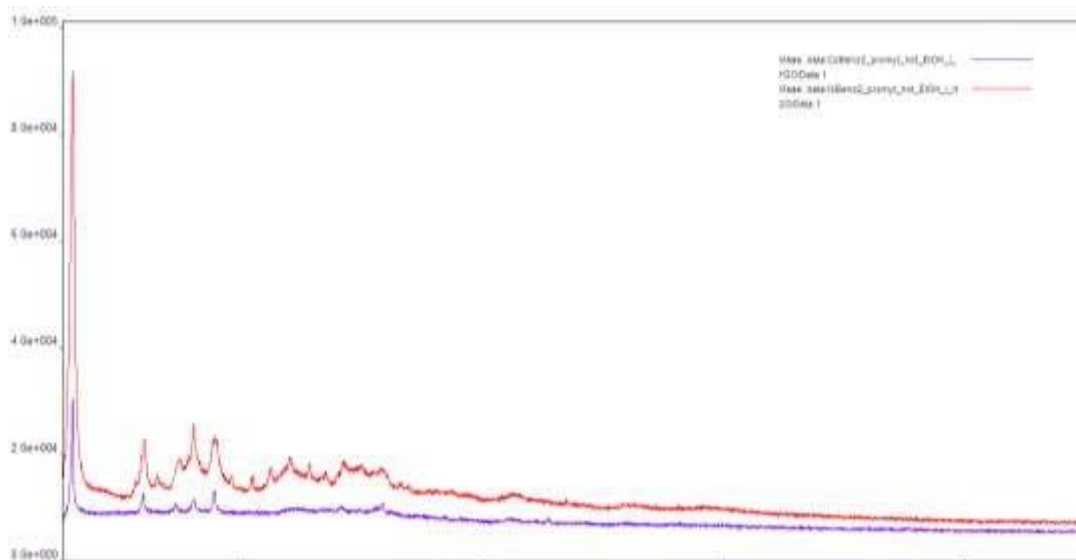


Рисунок 2.17 – Рентгенограммы бензоата кобальта и бензоата никеля.

Термограмма бензоата никеля при нагревании на воздухе приведена на рисунке 2.18, а оптические изображения его до и после термоанализа – на рисунке 2.19. Из рисунка 2.19б следует, что образец не плавился в ходе нагревания до 900 °С.

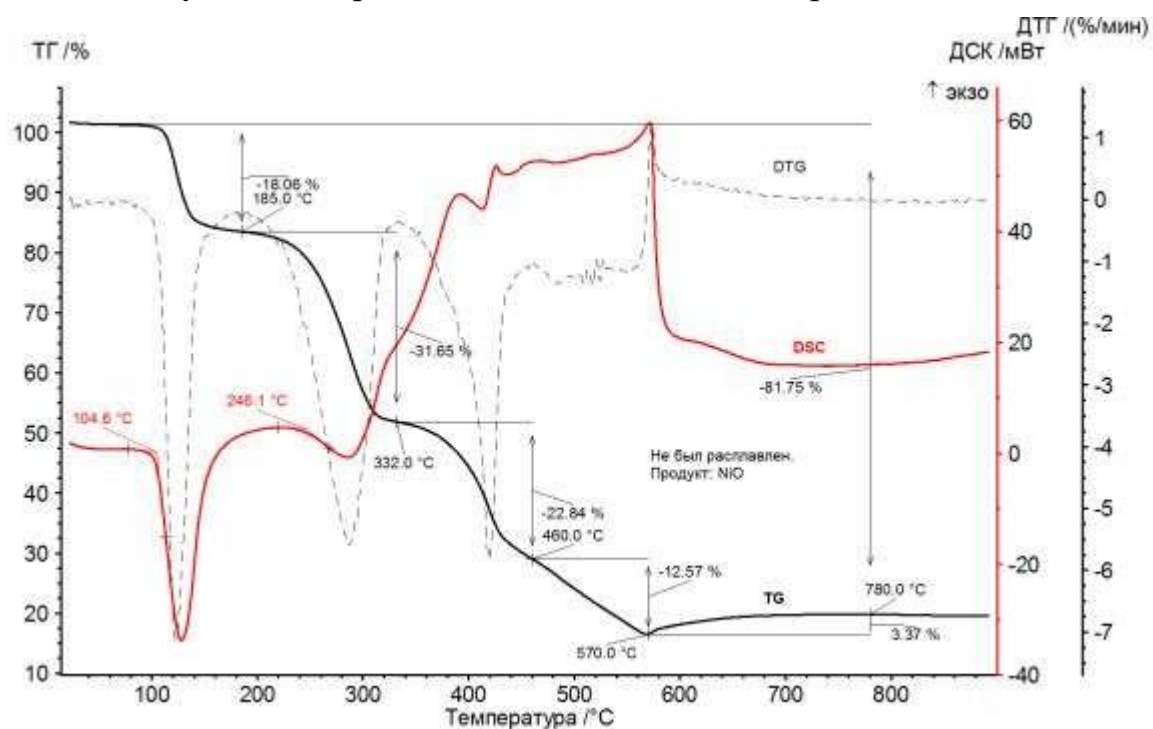


Рисунок 2.18 – Термограмма бензоата никеля на воздухе. — ТГ, ----- ДТГ, ——— ДСК

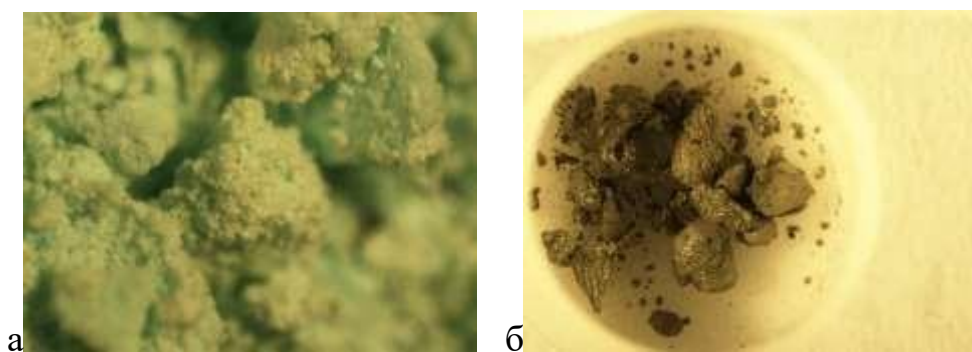
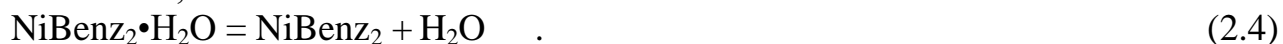


Рисунок 2.19 – Изображение бензоата никеля до термоанализа (а) и после него (б). Размер фотографии а - 2х3 мм, б – 5х7 мм

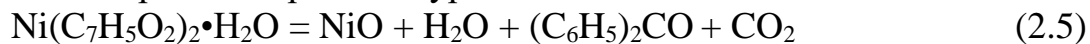
Термограмму бензоата никеля можно разделить на четыре основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 185 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 18,1 масс. %, а также совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 104 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{NiBenz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Именно для такого состава кристаллогидрата теоретическая потеря составляет 19,3 масс. %



Второй этап термолитиза протекает в диапазоне температур 180-330 °С и сопровождается потерей 31,6 масс. %. Третий этап протекает в диапазоне температур 330 – 460 °С. Можно предположить, что на этих этапах происходит деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, рентгенофазовый анализ твердых промежуточных продуктов и пр. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 масс. %, а кислорода и водорода 10 %. Так же, основываясь на таком продукте, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Четвертый этап протекает при температуре 460 – 700 °С на этом этапе происходит потеря 12,5 масс. %. В течение всего этого этапа наблюдается сильный экзотермический эффект. После того, как сгорают последние следы углерода, резко прекращается потеря массы и выделение тепла, что служит подтверждением такой интерпретации четвертого этапа.

Итоговая потеря массы составляет 81,7 масс. %. Формально можно представить итоговый процесс термоллиза уравнение:



Теоретическая потеря массы составляет 80,1 масс. %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата никеля на воздухе (Рисунок 2.20) позволила подтвердить образование фазы NiO. Из карт распределения элементов (Рисунок X) и таблицы X, следует, что образовавшийся NiO имеет высокую чистоту, что согласуется с визуалью однородной морфологией образца, сделанным по его визуалью однородной морфологии.

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся NiO имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 0,1 – 0,5 мкм .

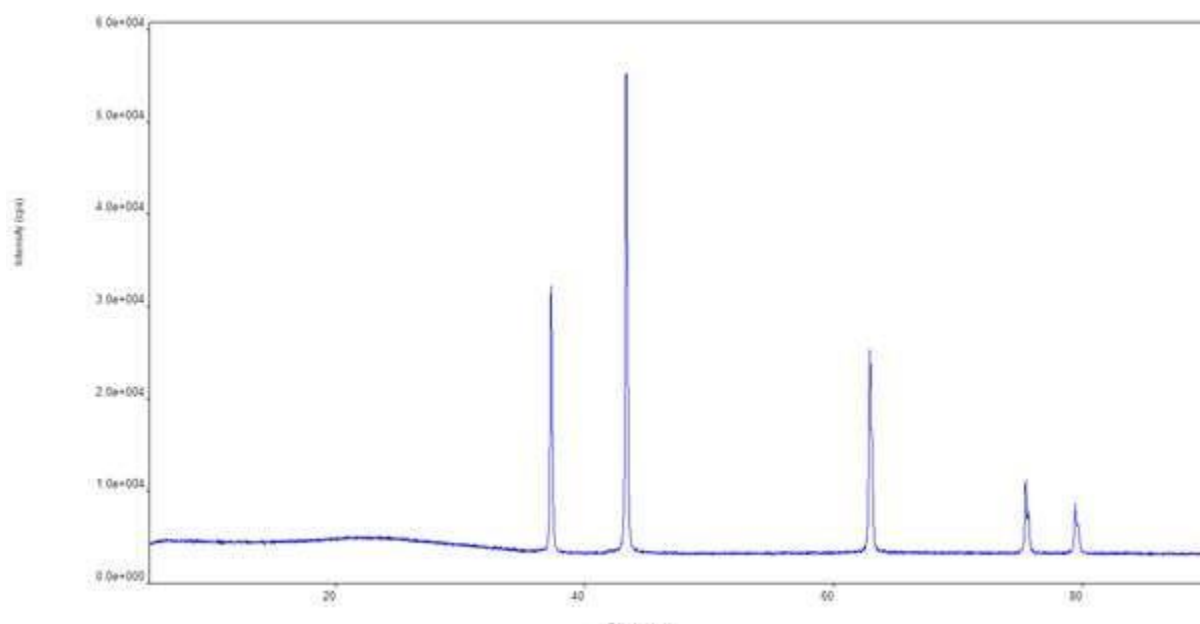


Рисунок 2.20 – порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата никеля, все пики относятся к NiO.

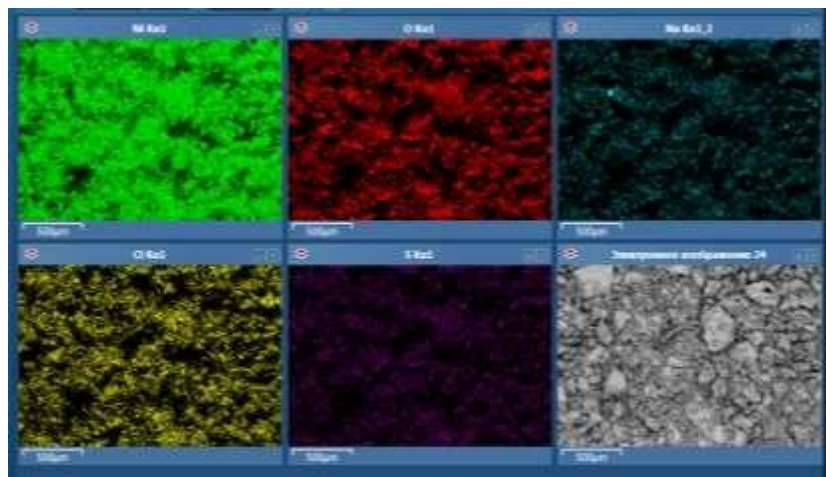


Рисунок 2.21 – Карта распределения элементов на участке, содержащем NiO

Таблица 2.5 – Средний состав по всему участку, содержащему NiO

Mass %	O	Na	S	Cl	Ni	Сумма
	14,87	0,00	0,02	0,01	85,10	100,00

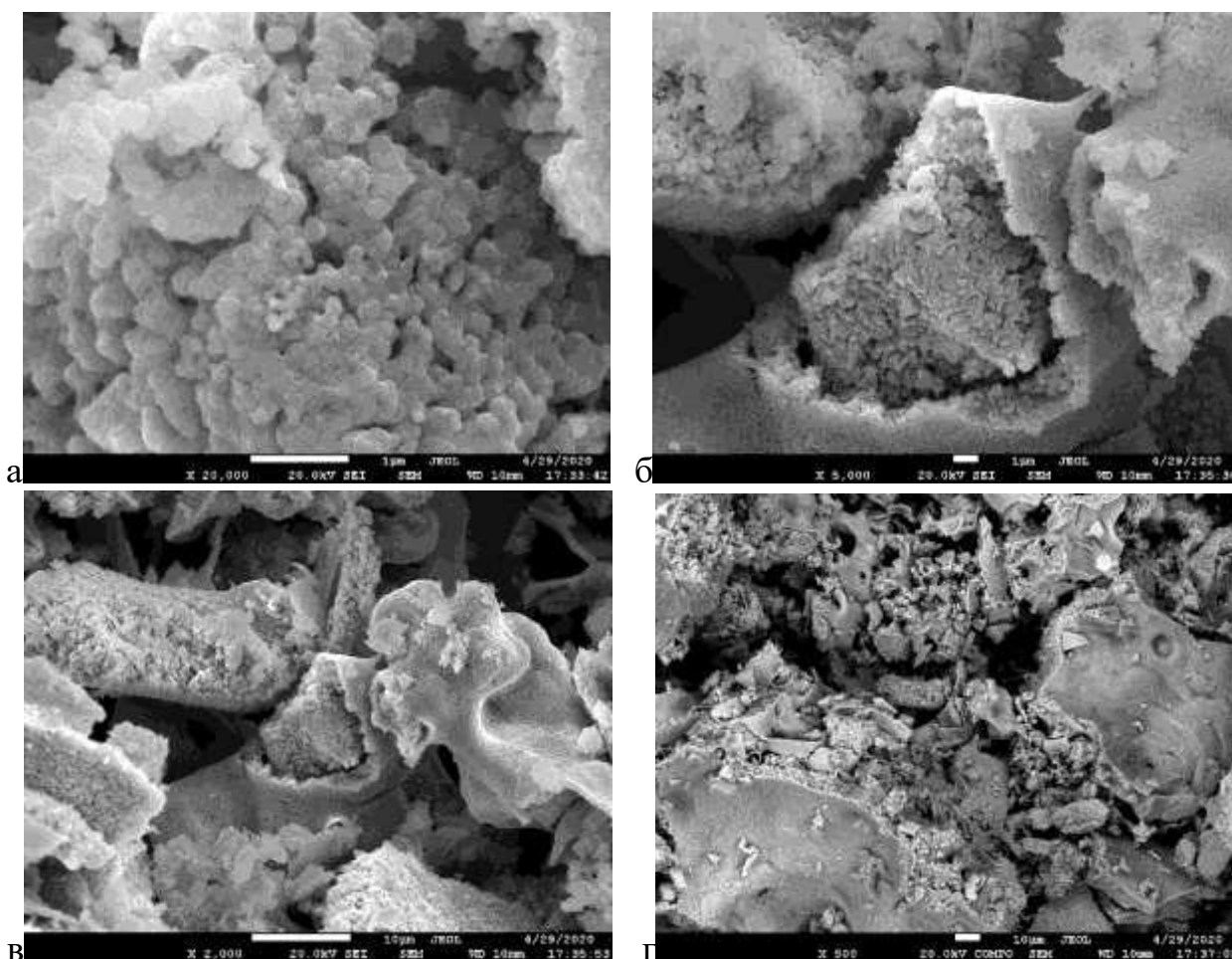


Рисунок 2.22 – Морфология NiO, полученного после термолиза бензоата никеля. а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; в – увеличение $\times 2000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 500$ в вторичных электронах

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термолиза бензоата никеля был проведен термический анализ в атмосфере аргона, при неизменных остальных параметрах съемки. Это позволило лучше исследовать процесс, так как он не осложнялся эффектами, связанными с окислением кислородом воздуха. Так же в среде аргона возможно восстановление оксида до металла, что позволяет определить температуру этого процесса.

Термограмма бензоата натрия при нагревании в аргоне приведена на рисунке 2.23, а оптические изображения на рисунке 2.24, из рисунка 2.24б следует, что образец не плавился.

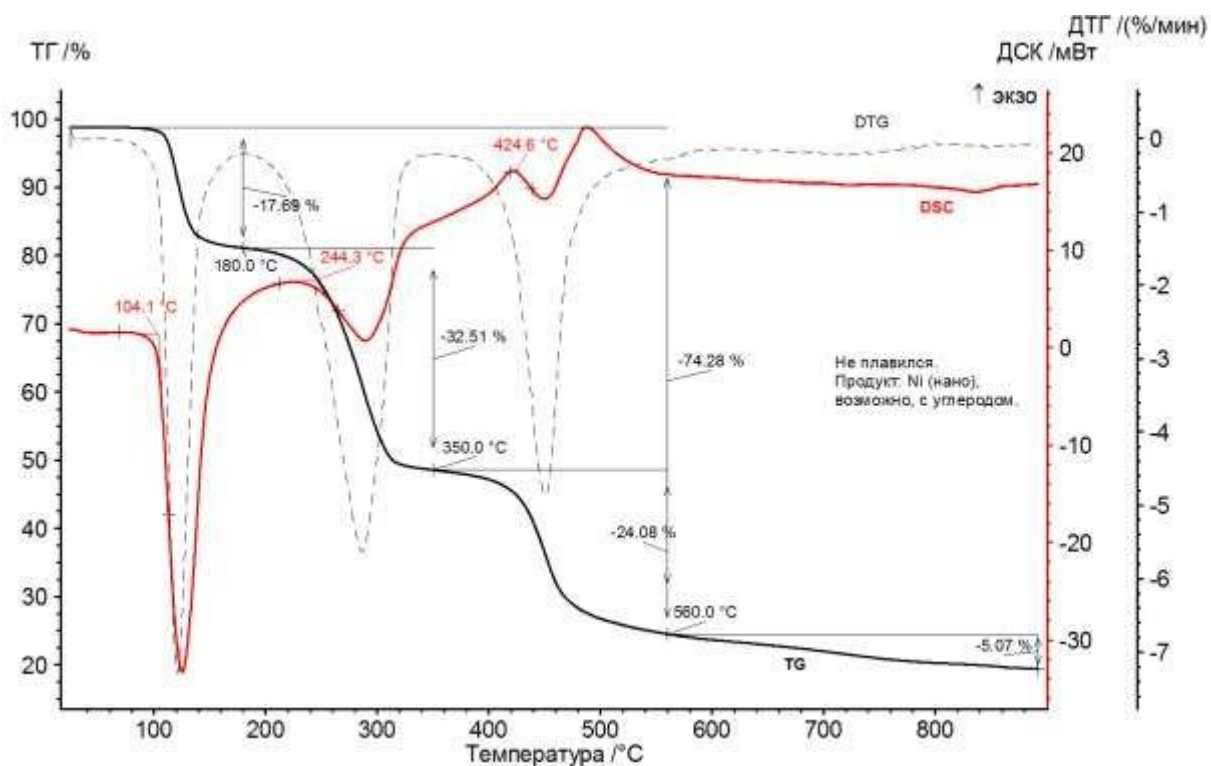


Рисунок 2.23 – Термограмма бензоата никеля в аргоне:
 — — ТГ, - - - - ДТГ, — — ДСК

Полученную в атмосфере аргона термограмму бензоата никеля можно разделить на четыре основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ.



Рисунок 2.24 – Изображение бензоата никеля до термоанализа (а) и после него (б). Размер фотографии а – 2х3 мм, б – 5х7 мм

Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 180 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 17,6 % (масс.) (теоретическая потеря составляет 19,3 % (масс.)), а также совпадающей по температурному

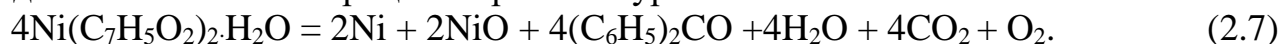
интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 104 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{NiBenz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Второй этап термолиза протекает в диапазоне температур 180 – 350 °С и сопровождается потерей 32,5 % (масс.). Третий этап протекает в диапазоне температур 350 – 560 °С. Можно предположить, что на этих этапах происходит деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, на порошковом дифрактометре и пр. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 % (масс.), а кислорода и водорода 10 %. Так же, основываясь на таком продукте, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Четвертый этап протекает при температуре 560 – 700 °С на этом этапе происходит потеря 24,1 % (масс.). В течение всего этого этапа наблюдается сильный экзотермический эффект.

Итоговая потеря массы составляет 74,2 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термолиза уравнением:



Теоретическая потеря массы составляет 78,8 масс. %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата никеля в аргоне (рисунок 2.25) позволила подтвердить образование Ni и NiO. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как Ni 82 % (масс.), NiO 12 % (масс.). Из карт распределения элементов (рисунок 2.26, таблица 2.6), следует, что образовавшийся Ni и NiO имеют высокую степень чистоты.

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Ni имеет морфологию композита, состоящего из зерен Ni и NiO, имеющих размер 0,3 – 0,5 мкм, и распределённых в углеродной матрице.

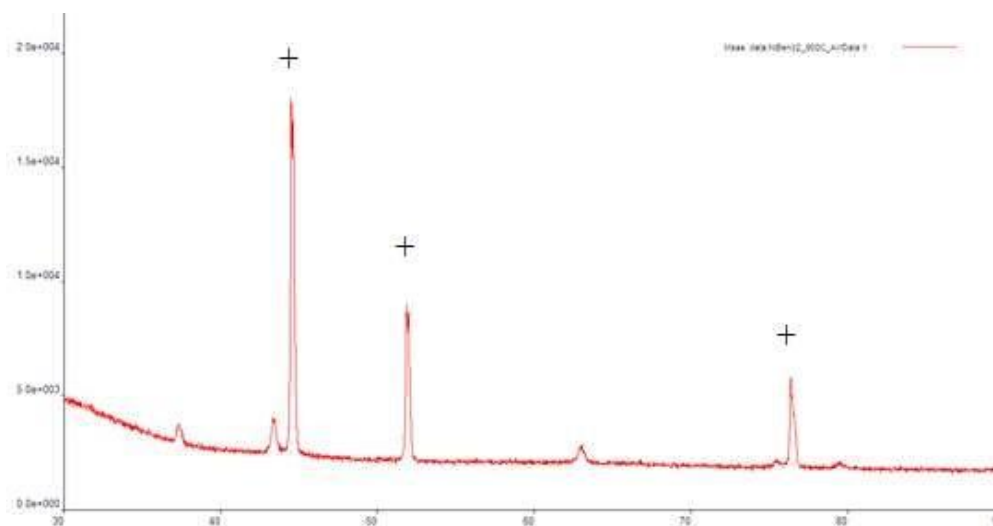


Рисунок 2.25 – Порошковая рентгенограмма продукта термолиза в аргоне бензоата никеля (пики относящиеся к Ni обозначены знаком +, а к NiO не обозначены)



Рисунок 2.26 – Карта распределения элементов на участке, содержащем Ni

Таблица 2.6 – Средний состав по всему участку, содержащему Ni

	O	Na	S	Cl	Ni	Сумма
Mass %	6,93	0,57	0,12	0,08	92,31	100,00

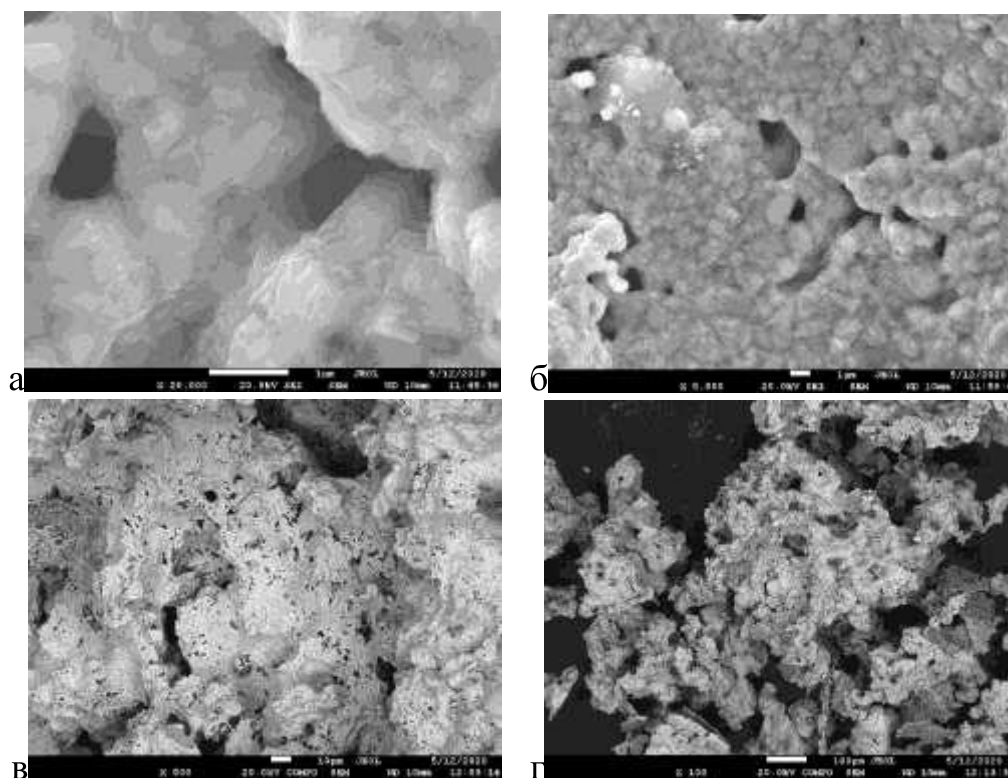


Рисунок 2.27 – Морфология Ni и NiO, полученного после термолиза бензоата никеля. а – увеличение x2000 в вторичных электронах; б – увеличение x5000 в вторичных электронах; в – увеличение x500 в отраженных электронах; г – увеличение x100 в отраженных электронах

2.4 Бензоат меди, промытый ДМФА

Из карт распределения элементов (рисунок 2.28, таблица 2.7) следует, что бензоат никеля имеет в своем составе хлорид натрия, как загрязняющее вещество, содержание которого около 3% массы образца.

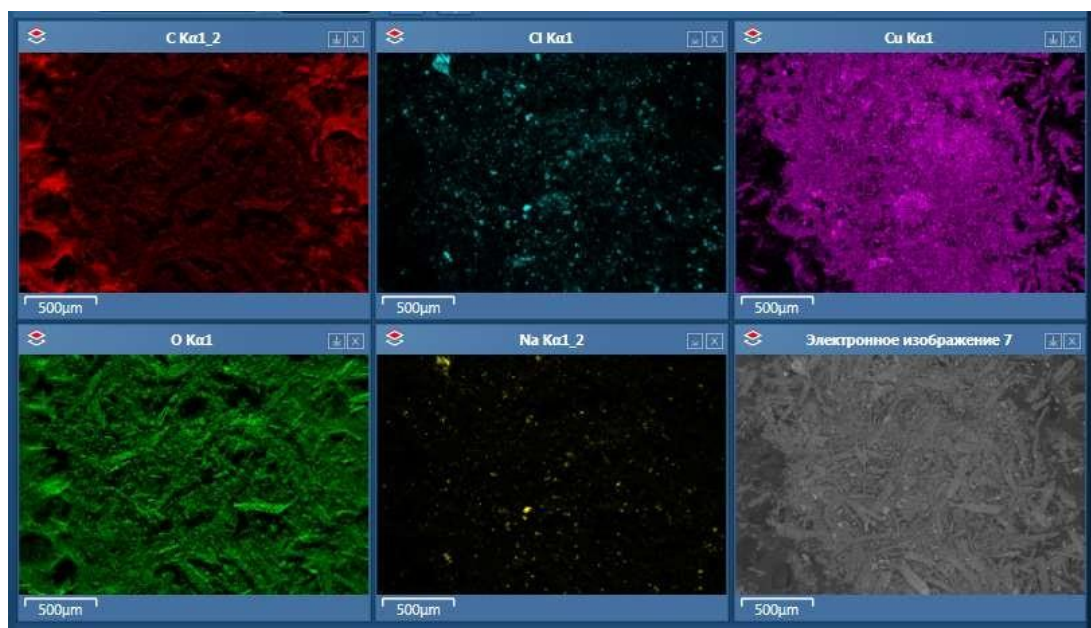


Рисунок 2.28 – Карта распределения элементов на участке, содержащем кристаллы бензоата меди

Таблица 2.7 – Средний состав по всему участку, содержащему кристаллы бензоата меди, % (масс.)

	C	O	Na	Cl	Ca	Cu	Сумма
Mass %	61,15	21,85	0,70	2,70	0,02	13,57	100,00

Порошковая рентгенограмма бензоата меди не совпадает с рентгенограммами из литературных источников.

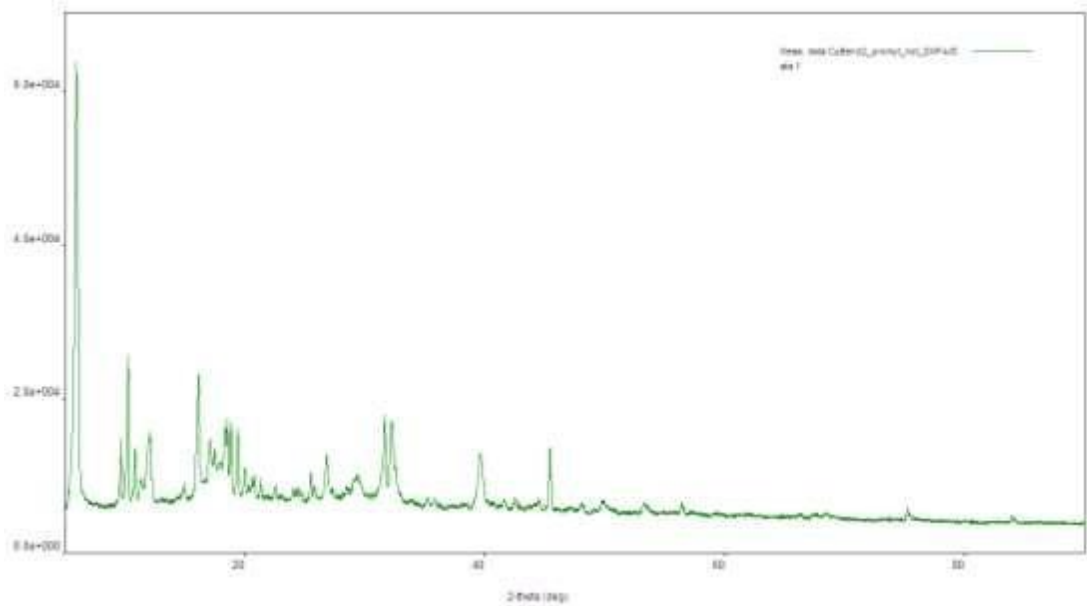


Рисунок 2.29 – Рентгенограмма бензоата меди, промытого ДМФА

Термограмма бензоата меди при нагревании на воздухе приведена на рисунке 2.30, а оптические изображения его до и после термоанализа – на рисунке 2.31. Из рисунка 2.31б следует, что образец плавился в ходе нагревания до 900 °С.

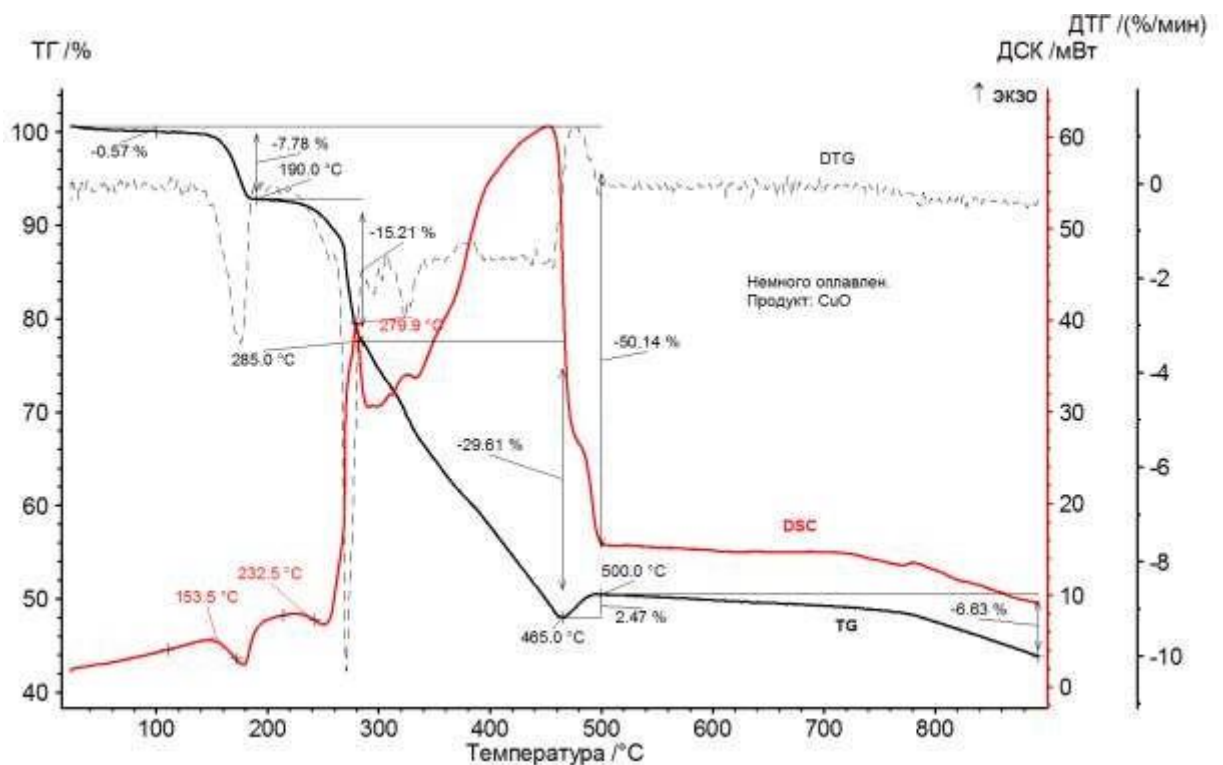


Рисунок 2.30 – Термограмма бензоата меди, промытого ДМФА:
 — — ТГ, ---- — ДТГ, — — — — ДСК

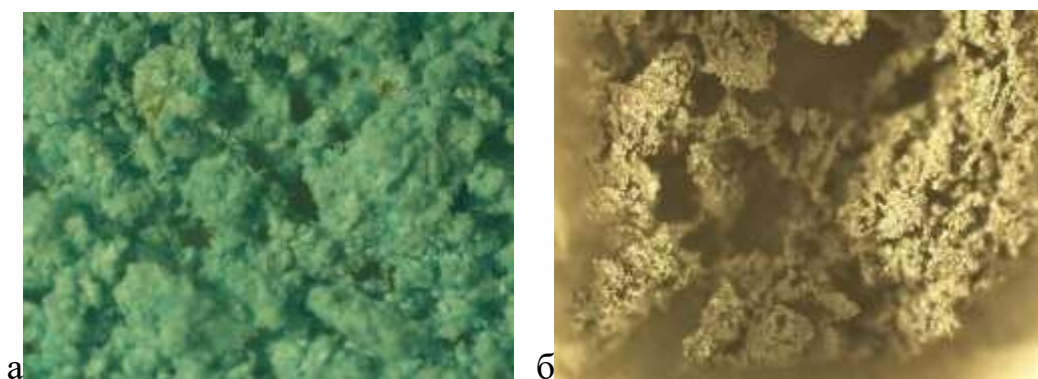


Рисунок 2.31 – Изображение бензоата меди до термолиза (а) и после него (б)
(размер фотографии 2x3 мм)

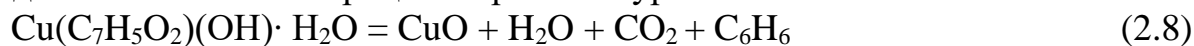
Термограмму бензоата меди можно разделить на три основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 190 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 7,8 % (масс.), а также совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 153 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{Cu}(\text{OH})\text{Benz} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Именно для такого состава кристалла кристаллогидрата потеря составляет 8,2 % (масс.).



Второй этап термолиза протекает в диапазоне температур 190 – 285 °С и сопровождается потерей 15,2 % (масс.). Можно предположить, что на этих этапах происходит деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, рентгенофазовый анализ твердых промежуточных продуктов и пр. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 масс. %, а кислорода и водорода 10 %. Так же, основываясь на таком продукте, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Третий этап протекает при температуре 285 – 465 °С на этом этапе происходит потеря 29,6 % (масс.). В течение всего этого этапа наблюдается сильный экзотермический эффект. После того, как сгорают последние следы углерода, резко прекращается потеря массы и выделение тепла, что служит подтверждением такой интерпретации третьего этапа.

Итоговая потеря массы составляет 50,1 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термоллиза уравнением:



Теоретическая потеря массы составляет 60,1 % (масс.), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата меди на воздухе (рисунок 2.32) позволила подтвердить образование фазы CuO. Из карт распределения элементов (рисунок 2.33, таблица 2.8), следует, что образовавшийся CuO имеет высокую чистоту, что согласуется выводом о чистоте исходного образца, сделанном по его визуальной однородной морфологии.

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся CuO имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 2 – 10 мкм.

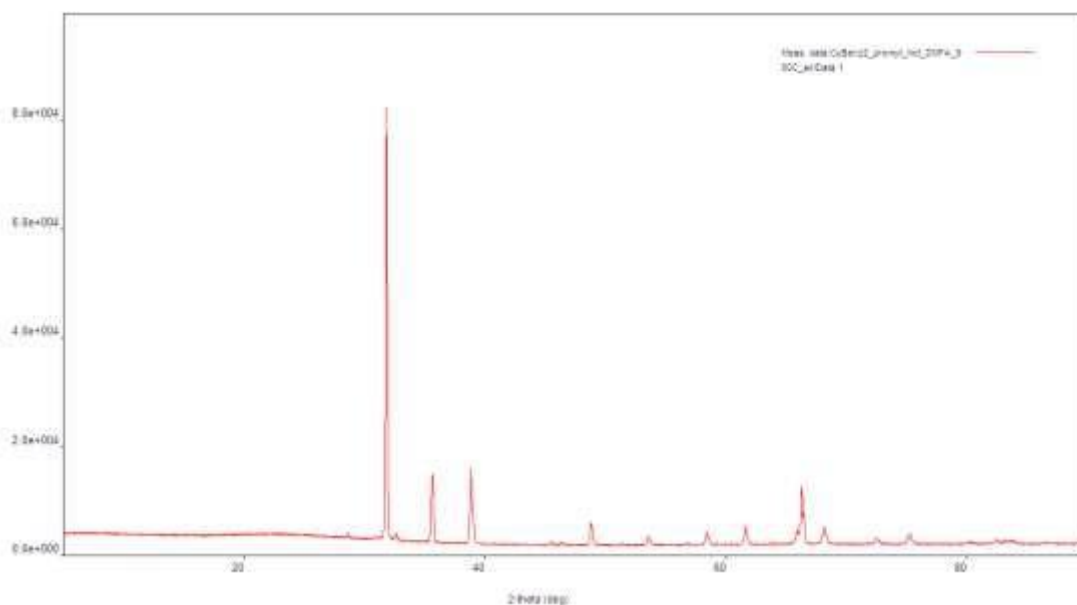


Рисунок 2.32 – Порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата меди, промытого ДМФА, на воздухе. Все пики относятся к CuO.

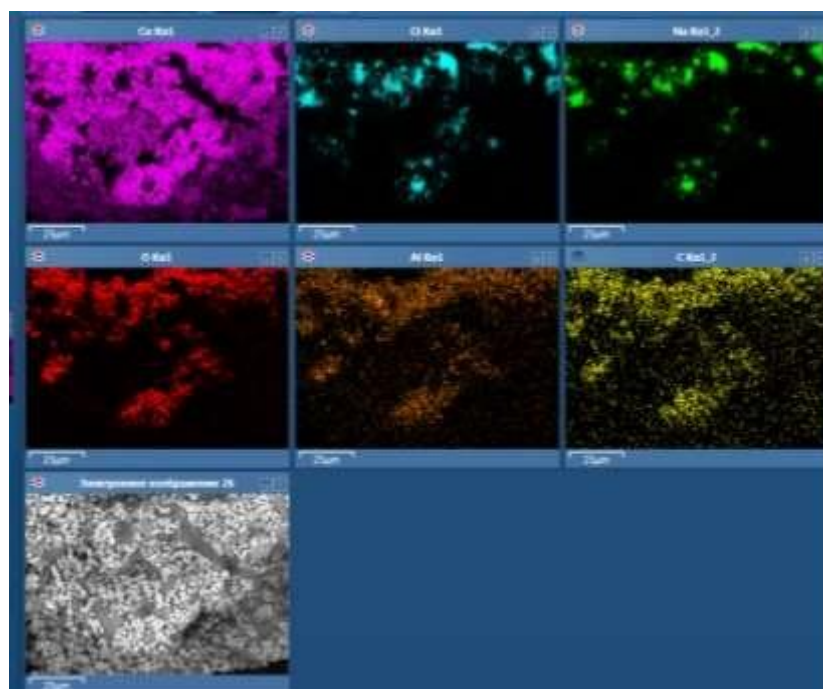


Рисунок 2.33 – Карта распределения элементов на участке, содержащем CuO

Таблица 2.8 – Средний состав по всем участку, содержащему CuO

	O	Na	Cl	Cu	Сумма
Mass %	9,66	13,92	8,22	68,20	100,00

В ходе анализа пики натрия и меди накладывались друг на друга, из-за чего значения натрия завышены.

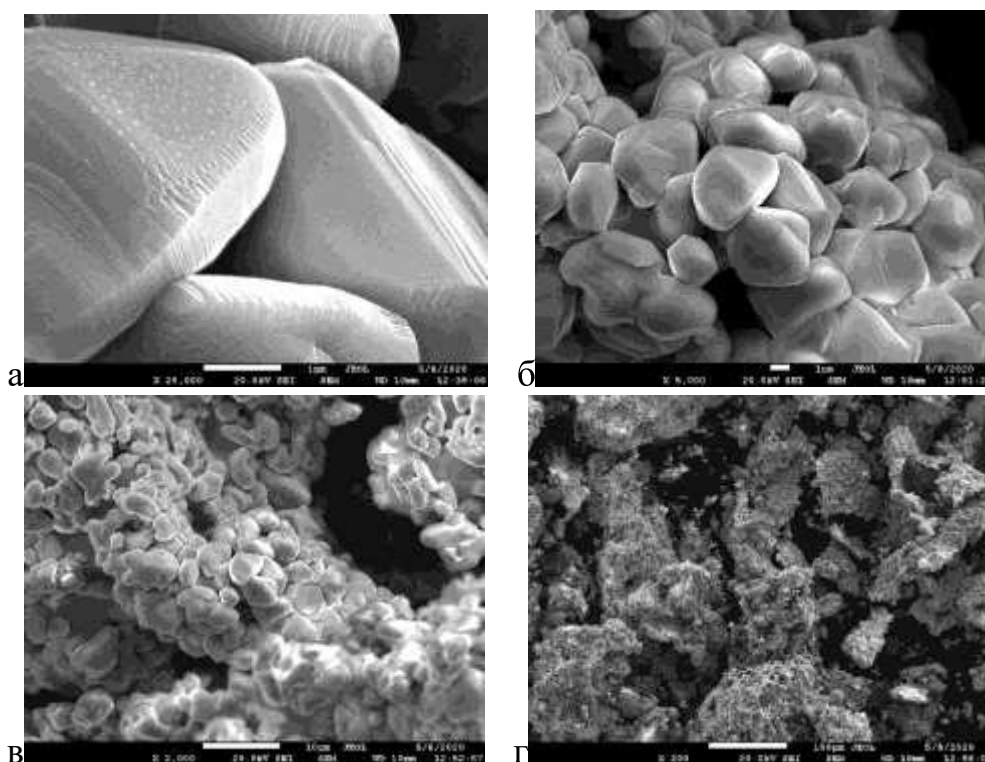


Рисунок 2.34 – Морфология CuO , полученного после термолиза бензоата меди, промытого ДМФА: а – увеличение $\times 2000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; в – увеличение $\times 2000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 200$ в вторичных электронах

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термолиза бензоата меди был проведен термический анализ в атмосфере аргона, при неизменных остальных параметрах съемки. Это позволило лучше исследовать процесс, так как он не осложнялся эффектами, связанными с окислением кислородом воздуха. Так же в среде аргона возможно восстановление оксида до металла, что позволяет определить температуру этого процесса.

Термограмма бензоата меди при нагревании в аргоне приведена на рисунке 2.35, а оптические изображения на рисунке 2.36, из рисунка 2.36б следует, что образец плавился.

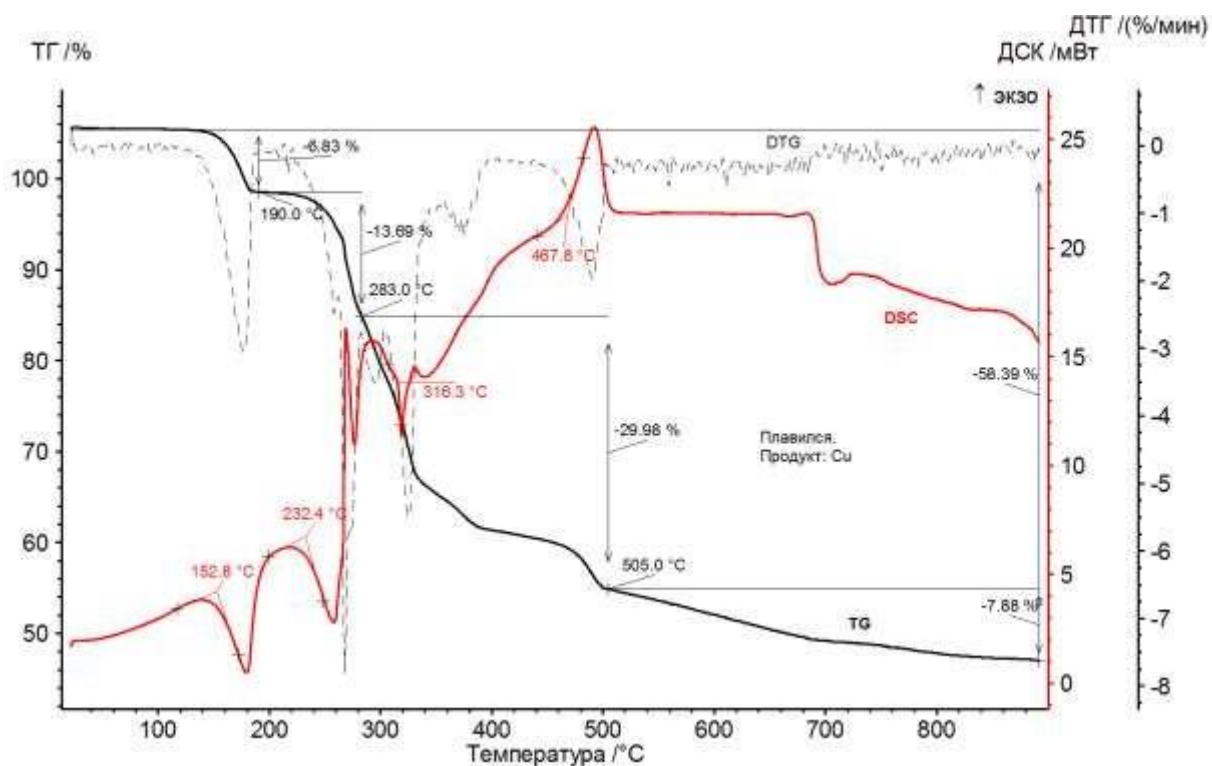


Рисунок 2.35 – Термограмма бензоата меди, промытого ДМФА, в аргоне:
 — — ТГ, ---- — ДТГ, — — — — ДСК

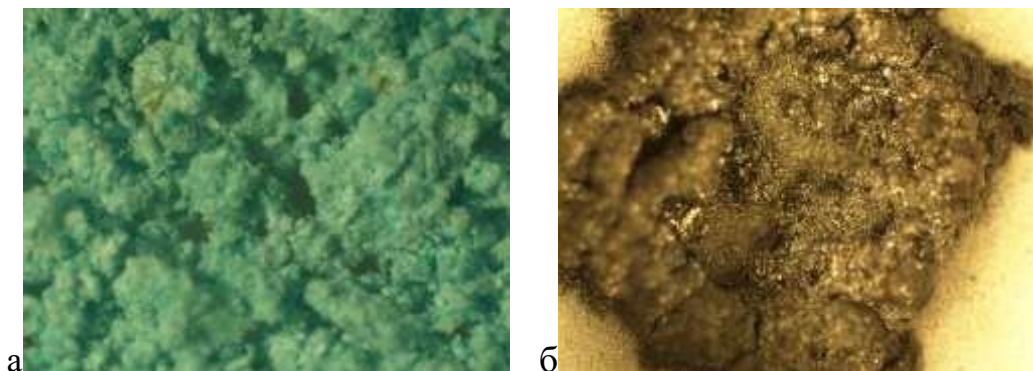
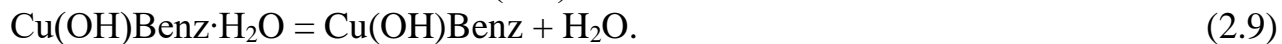


Рисунок 2.36 – Изображение бензоата меди до термоанализа (а)
 и после него (б)(размер фотографии 2х3 мм)

Термограмму бензоата меди можно разделить на четыре основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 190 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 6,8 % (масс.) (теоретическая потеря составляет 8,2 % (масс.)), а также совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 152,8 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях

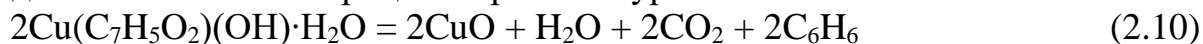
процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{Cu}(\text{OH})\text{Benz} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Второй этап термолiza протекает в диапазоне температур 190 – 285 °С и сопровождается потерей 13,7 % (масс.). Третий этап протекает в диапазоне температур 285 – 505 °С и сопровождается потерей 29,9 % (масс.). Можно предположить, что на этих этапах происходит плавление при 232 °С и деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: бензол, углекислый газ, дифенил, дифенилкетон, фенил бензоат. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, на порошковом дифрактометре и пр. Так же, возможно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 % (масс.), а кислорода и водорода 10 %. Так же, основываясь на таком продукте, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Четвертый этап протекает при температуре 505 – 900 °С на этом этапе происходит потеря 7,8 % (масс.). В течение всего этого этапа наблюдается сильный экзотермический эффект.

Итоговая потеря массы составляет 58,4 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термолiza уравнением:



Теоретическая потеря массы составляет 64,8 % (масс.), что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термолiza бензоата меди в аргоне (рисунок 2.37) позволила подтвердить образование фазы CuO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз как 18 % (масс.) CuO и 82 % (масс.) NaCl . Из карт распределения элементов (рисунок 2.38, таблица 2.9), следует, что образовавшийся CuO имеет высокую чистоту, что согласуется с визуальной однородной морфологией образца.

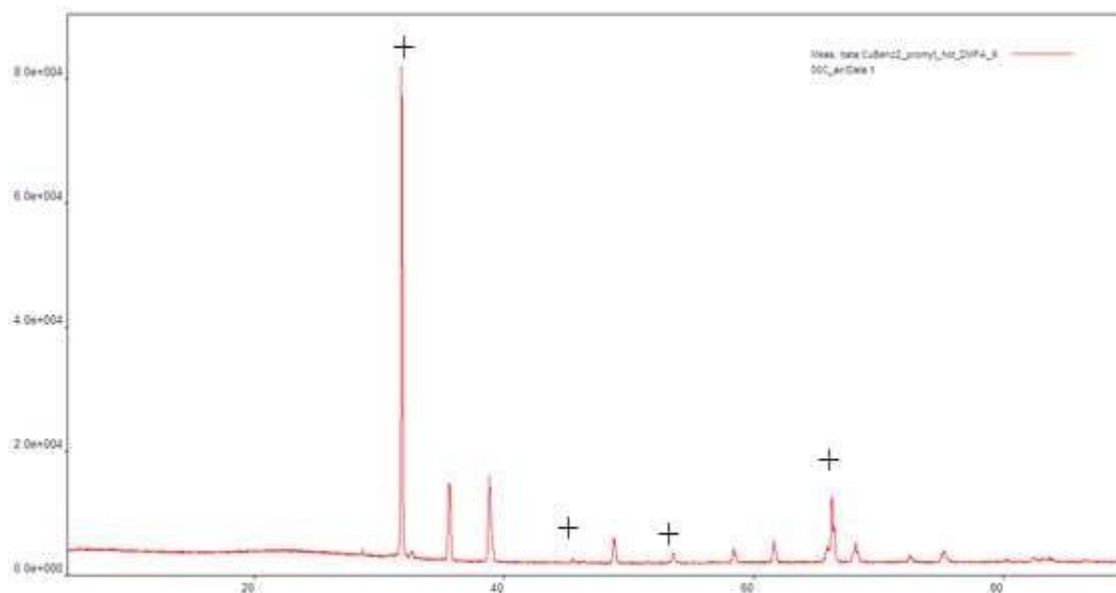


Рисунок 2.37 – порошковая рентгенограмма продукта термоллиза в аргоне бензоата меди, промытого ДМФА (пики относящиеся к NaCl обозначены знаком «+», а к CuO не обозначены)

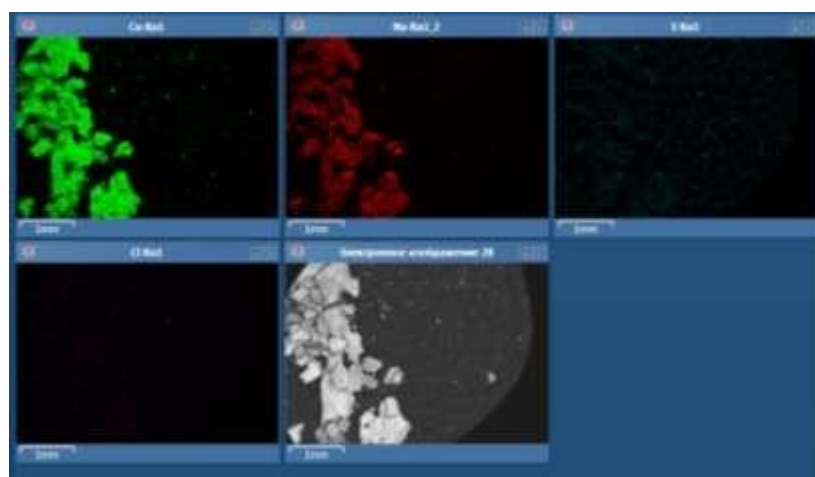


Рисунок 2.38 – Карта распределения элементов на участке, содержащем Cu

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Cu имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен металла, имеющих размер 3 – 7 мкм.

Таблица 2.9 – Средний состав по всему участку, содержащему Cu

	O	Na	S	Cl	Cu	Сумма
Mass %	7,17	6,05	0,06	0,09	86,63	100,00

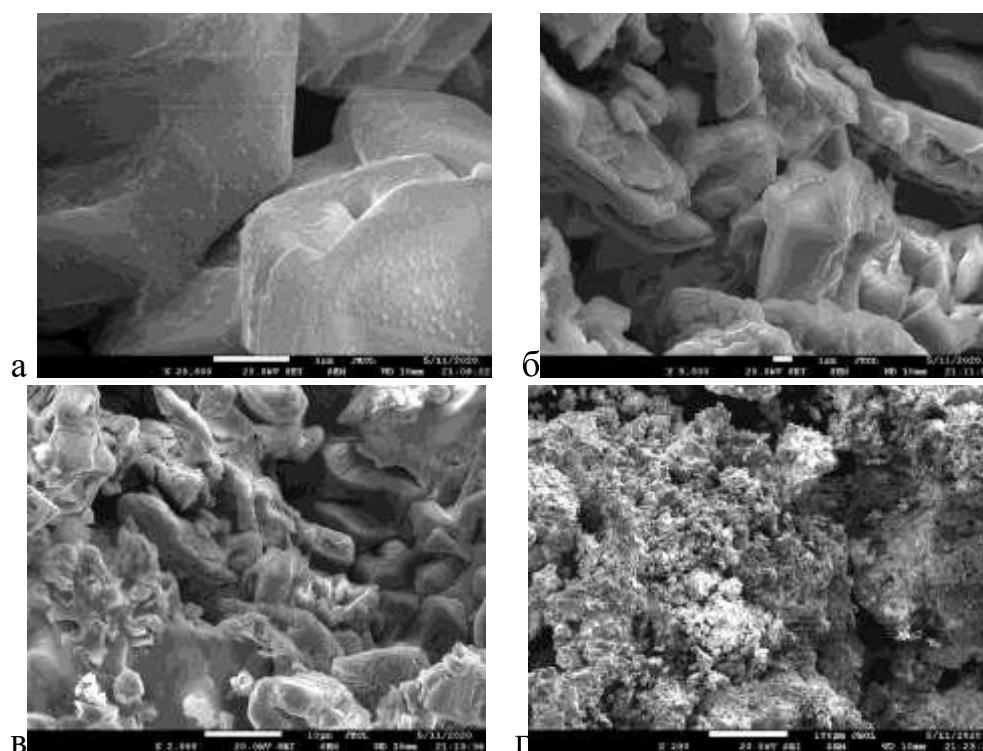


Рисунок 2.39 – Морфология Cu, полученного после термолиза бензоата меди, промытого ДМФА: а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; в – увеличение $\times 2000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 200$ в вторичных электронах

2.5 Бензоат меди, перекристаллизованный из ДМФА

Так как полученный путем перекристаллизации из ДМФА бензоат меди выглядел однородным изумрудно-зеленым кристаллическим порошком, сложенным из прозрачных кристаллов одинакового цвета и формы и не содержал бесцветных кристаллов возможных примесей (например, бензойной кислоты или хлорида натрия), то составление карт распределения элементов с целью установления чистоты и состава примесей не требовалось. Далее этот вывод был подтвержден по результатам элементного анализа продукта термолиза данного материала.

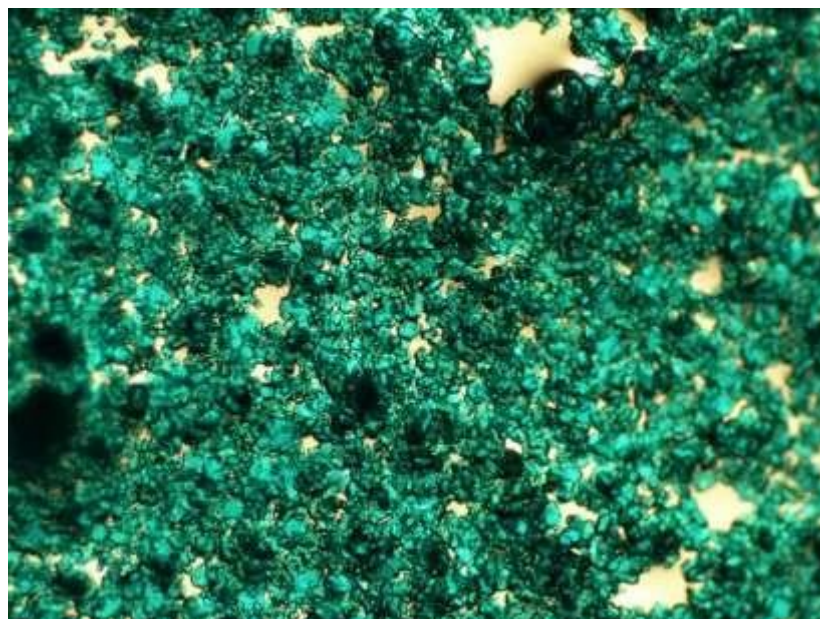


Рисунок 2.40 – Бензоат меди, полученный после перекристаллизации из ДМФА (размер фотографии 2х3 мм)

Порошковая рентгенограмма бензоата меди (рисунок 2.41) не совпадает с рентгенограммами, известными из литературных источников.

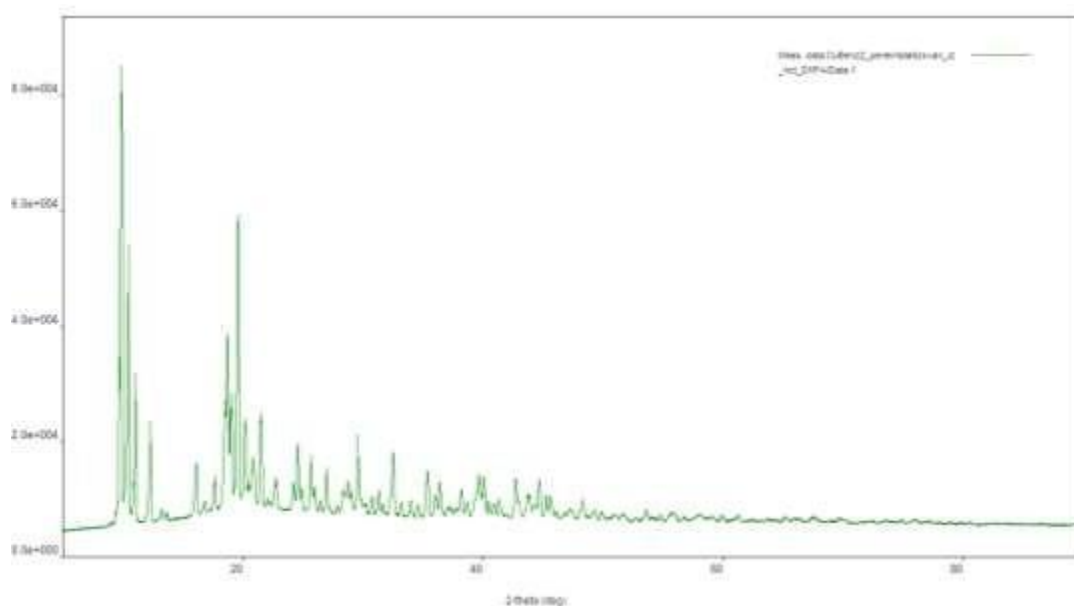


Рисунок 2.41 – Рентгенограмма бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА

Термограмма бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА, при нагревании на воздухе приведена на рисунке 2.42, а оптические изображения его до и после термоанализа – на рисунке 2.43. Из рисунка 2.43б следует, что образец плавился в ходе нагревания до 900 °С.

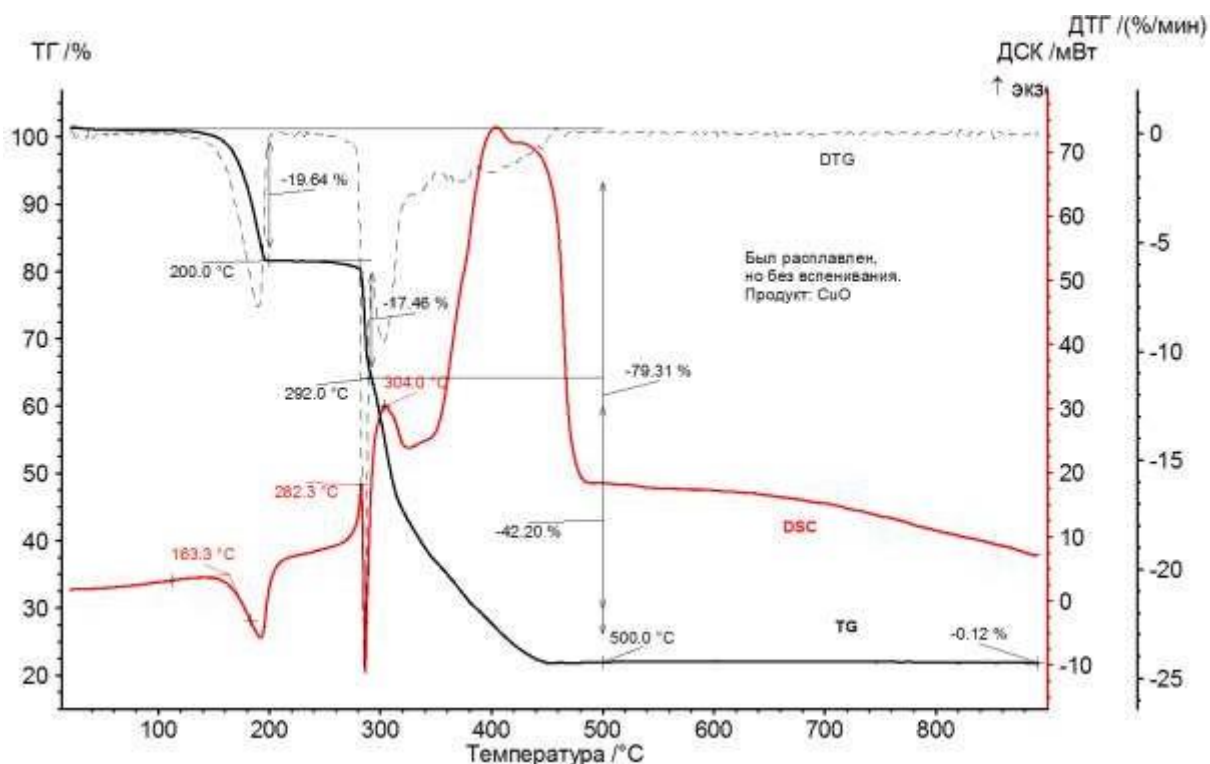


Рисунок 2.42 – Полученная в атмосфере воздуха термограмма бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА: — — ТГ, ----- ДТГ, — — ДСК

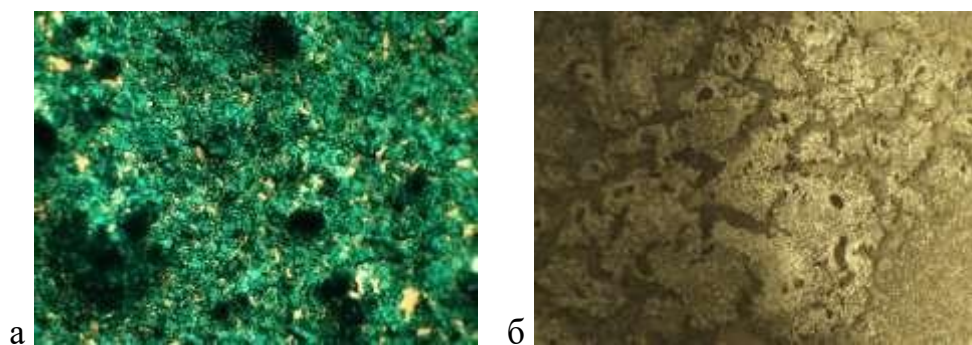
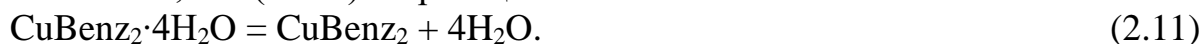


Рисунок 2.43 – Внешний вид бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА, до термолиза (а) и после него (б) (размер фотографий 2x3 мм)

Термограмму бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА, можно разделить на три основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ. Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 200 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 19,6 % (масс.) и совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится при 163 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения:

$\text{CuBenz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Именно для такого состава кристаллогидрата теоретическая потеря составляет 19,6 % (масс.) по реакции:



Второй этап термолиза протекает в диапазоне температур 200 – 290 °С и сопровождается потерей 17,5 % (масс.). Можно предположить, что на этом этапе происходит плавление (острый эндотермический пик при 282 °С) и деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: дифенилкетон, бензол, углекислый газ, дифенил, фенил бензоат и кокс. Для того, чтобы с уверенностью говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделившихся газов, остановка процесса термического разложения на температурах, соответствующих промежуточным ступеням на термограмме и анализ продуктов на элементы, рентгенофазовый анализ твердых промежуточных продуктов и пр. На этом и в начале следующего этапа можно предположить образование кокса, в котором процентное содержание углерода около 90 % (масс.), а кислорода и водорода в сумме около 10 %. Так же, основываясь на предположении об образовании кокса, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление из него кислорода и водорода в форме воды и водорода.

Третий этап протекает при температуре 290 – 500 °С на этом этапе происходит потеря 42,2 % (масс.). В интервале 350 – 500 °С наблюдается сильный экзотермический эффект, сопровождаемый потерей массы и соответствующий горению кокса. После того, как сгорают последние следы углерода, резко прекращается потеря массы и выделение тепла, что служит подтверждением такой интерпретации третьего этапа.

Итоговая потеря массы составляет 79,3 % (масс.). Можно представить суммарный процесс термолиза уравнением:



Теоретическая потеря массы для реакции (2.12) составляет 79,0 % (масс.), что отлично согласуется с экспериментальными данными.

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза на воздухе бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА (рисунок 2.44), позволила подтвердить образование фазы CuO . Из карт распределения элементов (рисунок 2.45, таблица 2.10), следует, что образовавшийся CuO имеет высокую чистоту, что согласуется выводом о чистоте исходного образца, сделанном по его визуальной однородной морфологии. Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что CuO имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 1 – 3 мкм.

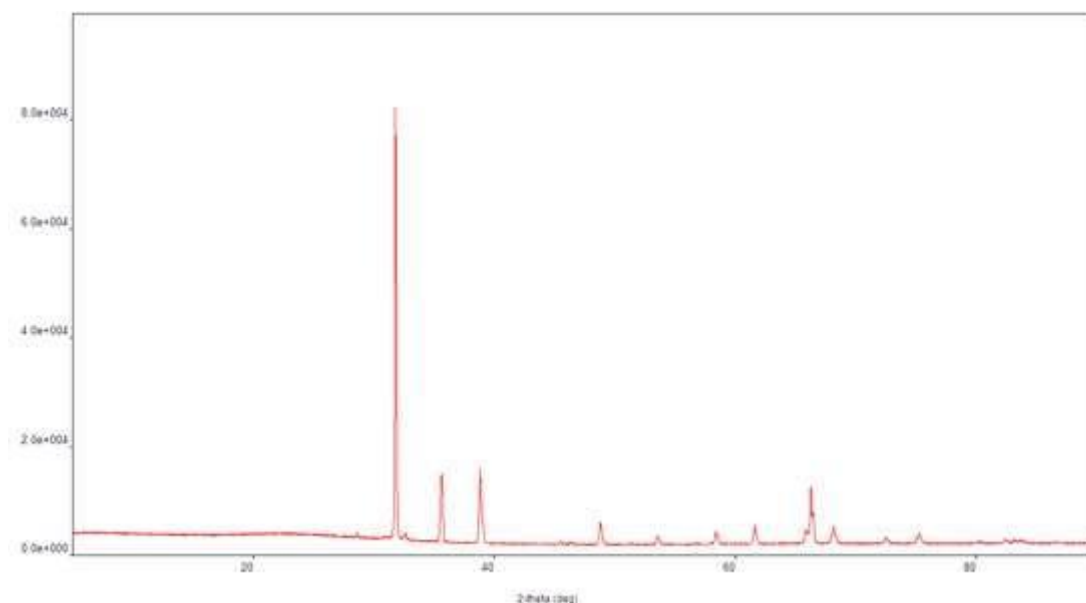


Рисунок 2.44 – Порошковая рентгенограмма продукта термолитза на воздухе бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА (все пики относятся к фазе CuO)

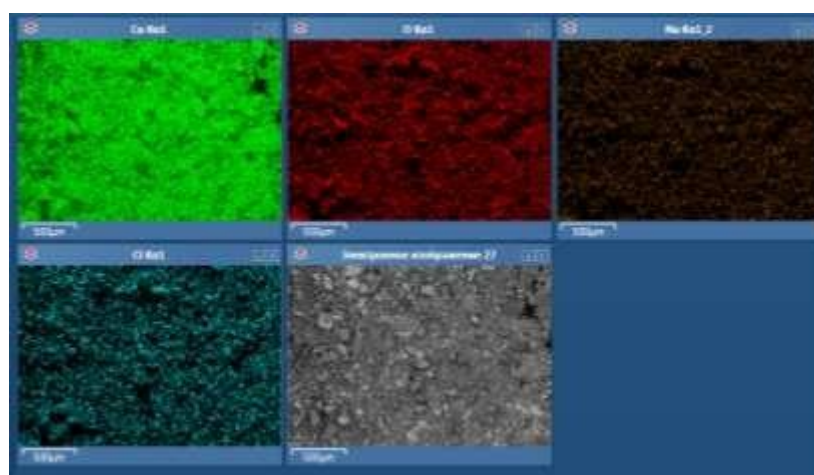


Рисунок 2.45 – Карта распределения элементов на участке, содержащем CuO – продукт термолитза на воздухе бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА.

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термолитза бензоата меди был проведен термический анализ в атмосфере аргона, при неизменных остальных параметрах съемки. Это позволило лучше исследовать процесс, так как он не осложнялся эффектами, связанными с окислением кислородом воздуха. Так же в среде аргона возможно восстановление оксида до металла, что позволяет определить температуру этого процесса.

Таблица 2.10 – Средний состав по всему участку, содержащему CuO

	O	Na	S	Cl	Cu	Сумма
Mass %	12,23	0,00	0,06	0,02	87,69	100,00

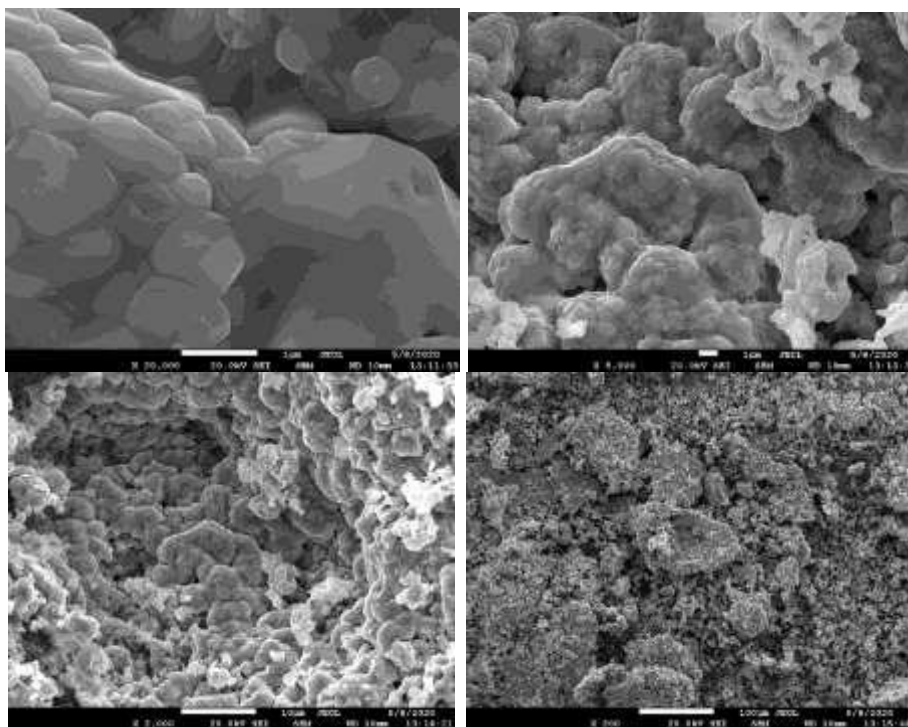


Рисунок 2.46 – Морфология CuO, полученного после термолиза бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА: а – увеличение x20000 в вторичных электронах; б – увеличение x5000 в вторичных электронах; в – увеличение x2000 в вторичных электронах; г – увеличение x200 в вторичных электронах

Термограмма бензоата меди при нагревании в аргоне приведена на рисунке 2.47, а оптические изображения на рисунке 2.48, из рисунка 2.48б следует, что образец плавился.

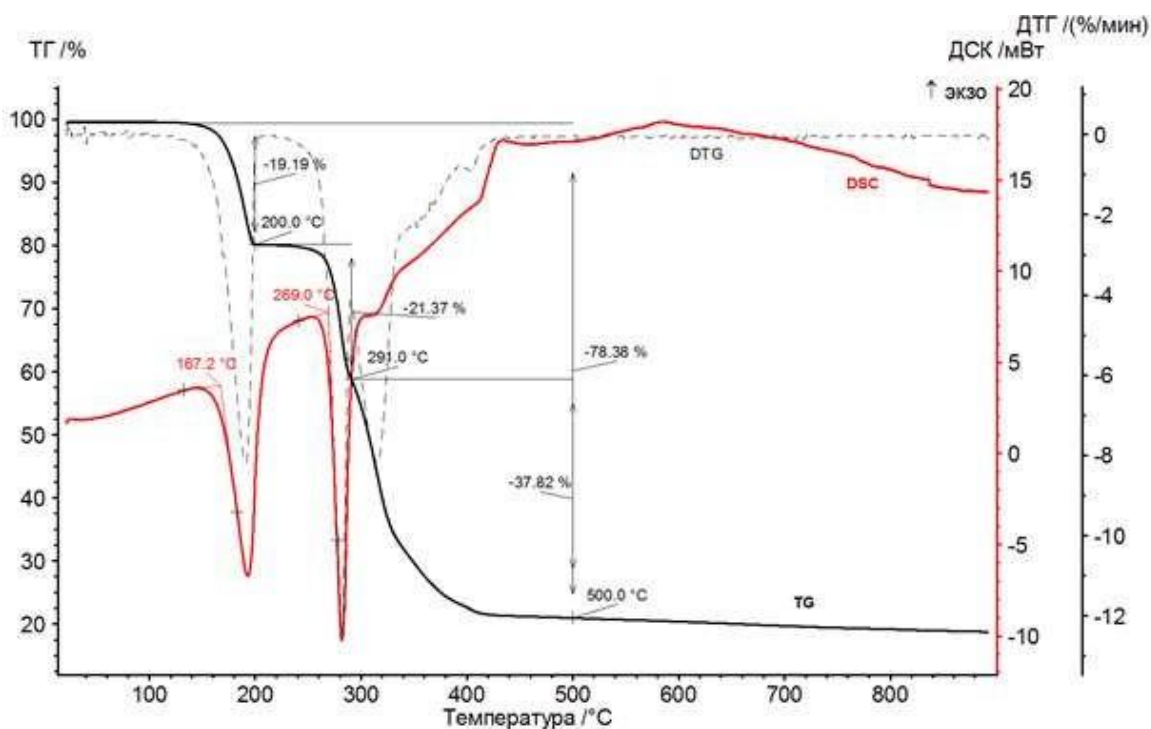


Рисунок 2.47 – Полученная в атмосфере аргона термограмма бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА: — — ТГ, ---- — ДТГ, — — ДСК

Полученную в атмосфере аргона термограмму бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА, можно разделить на три основных этапа, температурные границы которых определены как точки с наименьшей скоростью потери массы, хорошо выявляемые по кривой ДТГ.

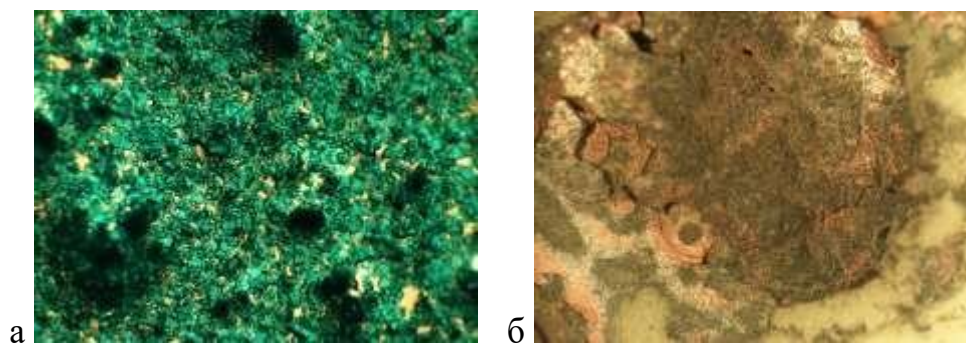


Рисунок 2.48 - Изображение бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА, до термоанализа в аргоне (а) и после него (б). Размер фотографии 2x3 мм

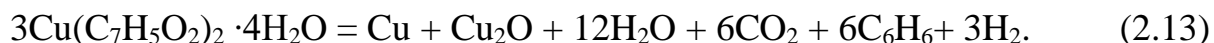
Первый этап протекает в диапазоне температур 25 – 200 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 19,2 % (масс.) (аналогичная потеря при нагревании на воздухе практически такая же, 19,6 % (масс.) и совпадающей по температурному интервалу с эндотермическим пиком, начало которого находится

при 167 °С (аналогичный эффект при нагревании на воздухе практически такой же, 163 °С). Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{CuBenz} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Второй этап термолита в аргоне протекает в диапазоне температур 200 – 290 °С (аналогично процессам при нагревании на воздухе) и сопровождается потерей 21,3 % (масс.) (на воздухе 17,5 % (масс.)). Можно предположить, что на этом этапе происходит плавление при 269 °С (аналогичный острый эндотермический пик при нагревании на воздухе наблюдался при 282 °С) и деструкция органической части молекул. Продуктами, которые образуются в результате деструкции, могут являться: дифенилкетон, бензол, углекислый газ, дифенил, фенил бензоат и кокс. Для того, чтобы с уверенностью можно было говорить об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования, например, масс- и ИК-спектроскопия выделенных газов, анализ твердых продуктов термического разложения на температурах, соответствующих промежуточным ступеням на термограмме. Предполагая образование кокса, можно предположить, что при повышении температуры будет происходить удаление кислорода и водорода в форме воды и водорода, а также реакция кокса с CuO с образованием меди и угарного газа.

Третий этап протекает при температуре 290 – 500 °С с потерей 37,8 % (масс.). В течение всего этого этапа наблюдаются лишь слабые тепловые эффекты. После 420 °С резко прекращается потеря массы, что служит подтверждением завершением восстановления Cu_2O коксом с образованием меди и угарного газа. Далее слабая потеря массы вплоть до 900 °С может быть объяснена удалением кислорода и водорода в форме воды и водорода из кокса, а также незначительным окислением кокса следами кислорода, присутствующего в аргоне.

Итоговая потеря массы составляет 78,4 % (масс.) (что близко к % (масс.) на воздухе). Формально можно представить суммарный процесс термолита в аргоне уравнением:



Теоретическая потеря массы для этого уравнения составляет 85,9 % (масс.), что хорошо согласуется с экспериментом. Небольшую разницу 85,9 – 78,4 = 7,5 % (масс.) можно отнести на счет остатков кокса.

Порошковая рентгенограмма продукта термолита бензоата меди в аргоне (рисунок 2.49) позволила подтвердить образование Cu и Cu_2O . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз как 62 % (масс.) Cu и 38 % (масс.) Cu_2O . Из карт распределения элементов (рисунок 2.50, таблица 2.11), следует, что образовавшиеся Cu и Cu_2O имеют высокую чистоту.

Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Cu имеет морфологию композита, состоящего из зерен Cu и Cu_2O , имеющих размер 0,07 – 3 мкм и распределенных в углеродной (коксовой) матрице.

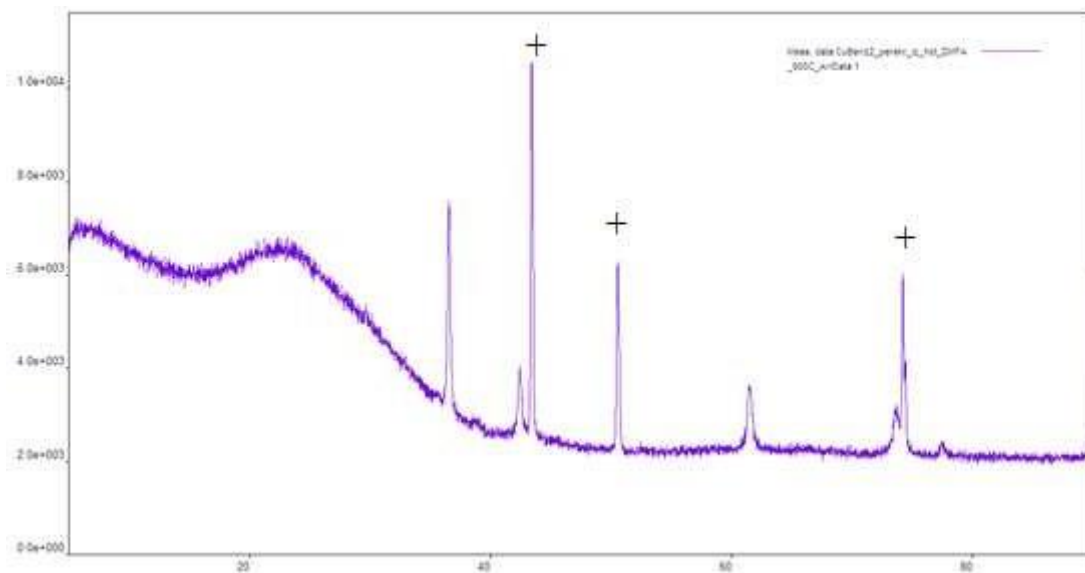


Рисунок 2.49 – порошковая рентгенограмма продукта термолитза в аргоне бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА (пики относящиеся к Cu обозначены знаком +, а к Cu₂O не обозначены)

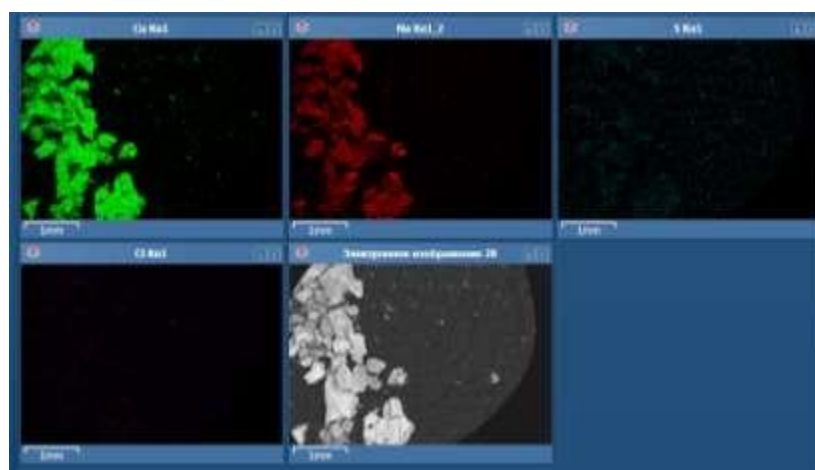


Рисунок 2.50 – Карта распределения элементов на участке, содержащем Cu и Cu₂O

Таблица 2.11 – Средний состав по всему участку, содержащему Cu и Cu₂O

	O	Na	S	Cl	Cu	Сумма
Mass %	7,17	0,05	0,06	0,09	92,63	100,00

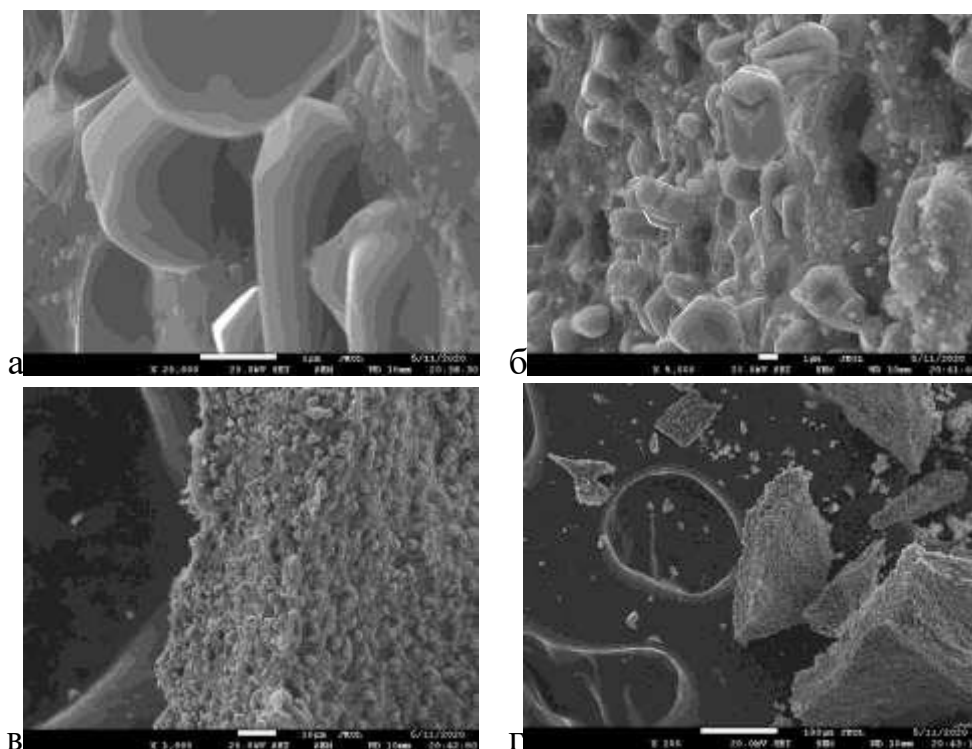


Рисунок 2.51 – Морфология Cu, полученного после термолиза бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА: а – увеличение x20000 в вторичных электронах; б – увеличение x5000 в вторичных электронах; в – увеличение x1000 в вторичных электронах; г – увеличение x200 в вторичных электронах

2.6 Композиты

Финальным этапом изучения процессов термолиза бензоатов кобальта, никеля, меди стал процесс создания композитов вышеназванных металлов с фенолформальдегидной смолой.

Методика синтеза заключалась в следующем.

1. В пенициллиновый флакон вносится навеска массой 2 грамма фенолформальдегидной смолы и 0,2 грамма навеска соли. Исключения составил бензоат меди, полученный путем перекристаллизации из горячего раствора ДМФА. Навеска соли для этого бензоата составил 0,08 грамма. Связанно это с небольшим количеством полученной соли.

2. Пенициллиновые флаконы заполняются спиртом и закрываются резиновыми крышками. Далее флаконы помещались в струбцину, чтобы избежать выбивания крышки. В течении нескольких часов производился нагрев при температуре 70 °С. После извлечения струбцины с флаконами было обнаружено, что растворилось около 40 – 50% вещества. Нагревание было продолжено при температуре 70 °С еще в течении суток.

3. По прошествии этого времени пенициллиновые флаконы были извлечены. Растворы представляли собой две жидкости: жидкая фаза фенолформальдегидной смолы, представляющая собой вязки капли и фаза этилового спирта. С

пенициллиновых флаконов были сняты крышки и заменены на медную фольгу. Флаконы помещались в стальной ящик и засыпались мелко перетёртым древесным углем.

4. В дальнейшем, флаконы подверглись нагреванию до температуры 800 °С. Процесс остывания происходил одновременно с процессом остывания печи.

После окончания процесса из пенициллиновых флаконов были извлечены образцы. Были взяты образцы нижней части и верхней от каждого образца. Предположительно, в нижней части содержания металла должно быть выше. Нижняя часть использовались для рентгенофазового анализа, а верхняя – для электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ для бензоата кобальта позволил определить содержание в нем следующих фаз: CoO , Co_3O_4 , Co и графит. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как 27 % (масс.) графит, 17 % (масс.) Co , 29 % (масс.) CoO , 28 % (масс.) Co_3O_4 , что подтверждается анализом карт распределения элемент (рисунок 2.53), которые позволяют увидеть связь кислорода с кобальтом.

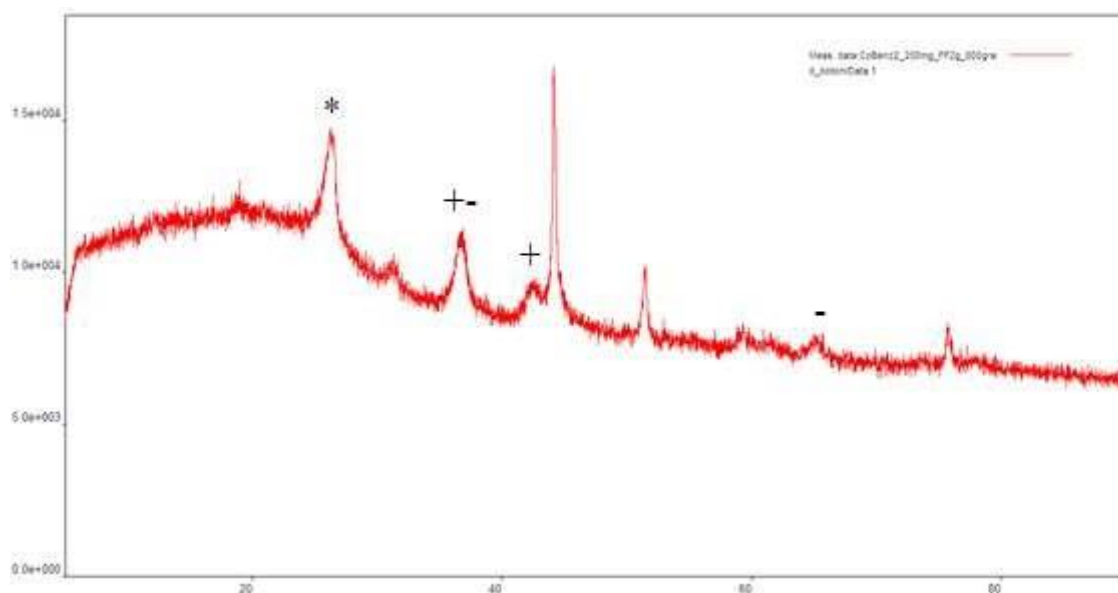


Рисунок 2.52 – Рентгенограмма композита, полученного термолизом СФПР и бензоата кобальта (рефлексы характерные для CoO отмечены значком «+», для Co_3O_4 значком «-», для графита значком «*», а для Co не обозначены)

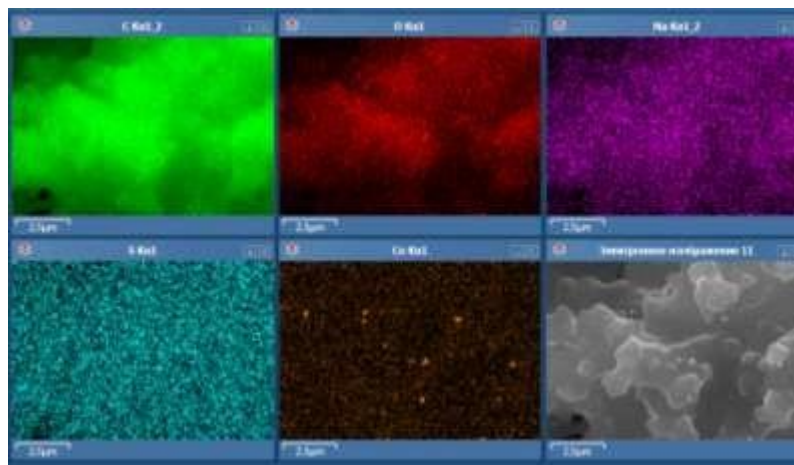


Рисунок 2.53 – Карта распределения элементов композита, полученного термолизом СФПР и бензоата кобальта.

Морфология образца была рассмотрена с помощью электронной микроскопии. На изображениях, полученных с помощью отраженных электронов яркие точки – частицы металла, размер которых 0,05 – 0,5 мкм, а более темные участки – углерод.

Таблица 2.12 – Средний состав по всему участку, содержащему образце композита, полученного термолизом СФПР и бензоата кобальта, % (масс.)

	C	O	Na	S	Cl	Co	Сумма
Mass %	96,82	2,48	0,00	0,02	0,01	0,67	100,00

Рентгенофазовый анализ для бензоата никеля позволил определить содержание в нем следующих фаз: NiO И Ni. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как 1 % (масс.) NiO, 99 % (масс.) Ni. Это подтверждается картами распределения элементов (рисунок 2.56, таблица 2.13).

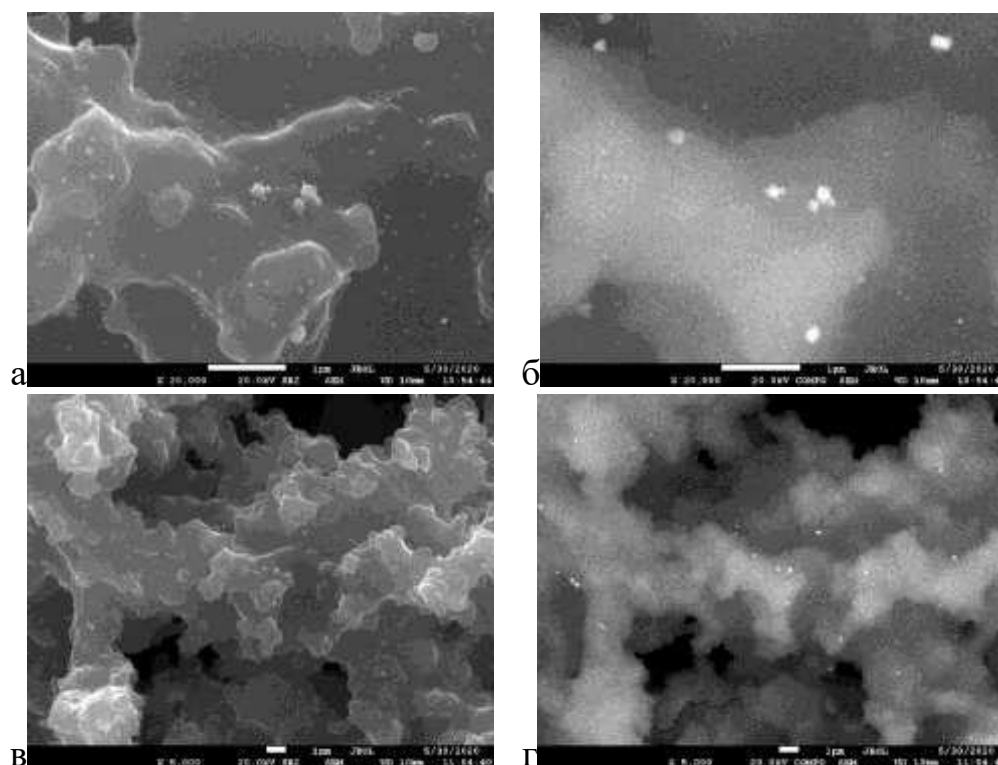


Рисунок 2.54 – Морфология образца композита, полученного термолизом СФПР и бензоата кобальта. а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 20000$ в отраженных электронах; в – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 5000$ в отраженных электронах

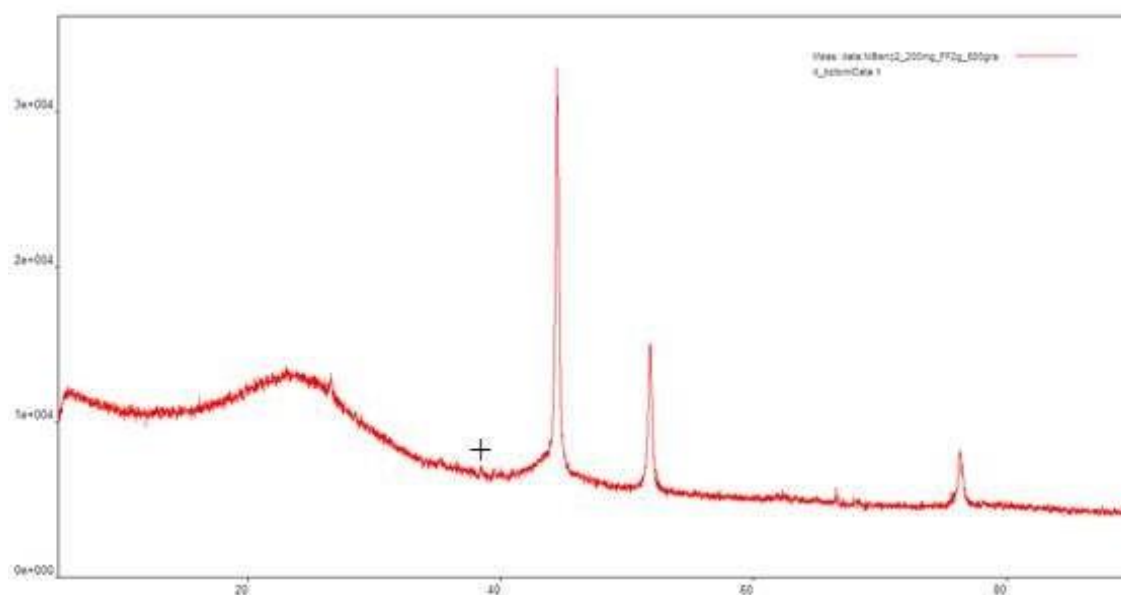


Рисунок 2.55 – Рентгенограмма композита, полученного термолизом СФПР и бензоата никеля. Рефлексы характерные для NiO обозначены значком «+», а для Ni не обозначены

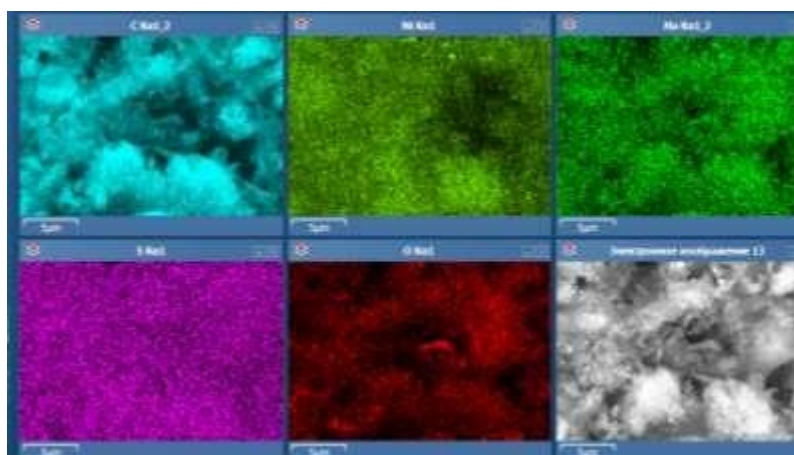


Рисунок 2.56 – Карта распределения элементов композита, полученного термолизом СФПР и бензоата никеля.

Таблица 2.13 – Средний состав по всему участку, содержащему образцу композита, полученного термолизом СФПР и бензоата кобальта, % (масс.)

	C	O	Na	S	Cl	Ni	Сумма
Mass%	79,09	9,03	0,23	0,11	0,12	11,43	100,00

Морфология образца была рассмотрена с помощью электронной микроскопии. На изображениях, полученных с помощью отраженных электронов яркие точки – частицы металла, размер которых не превышает 0,1 – 0,3 мкм, а более темные участки – углерод.

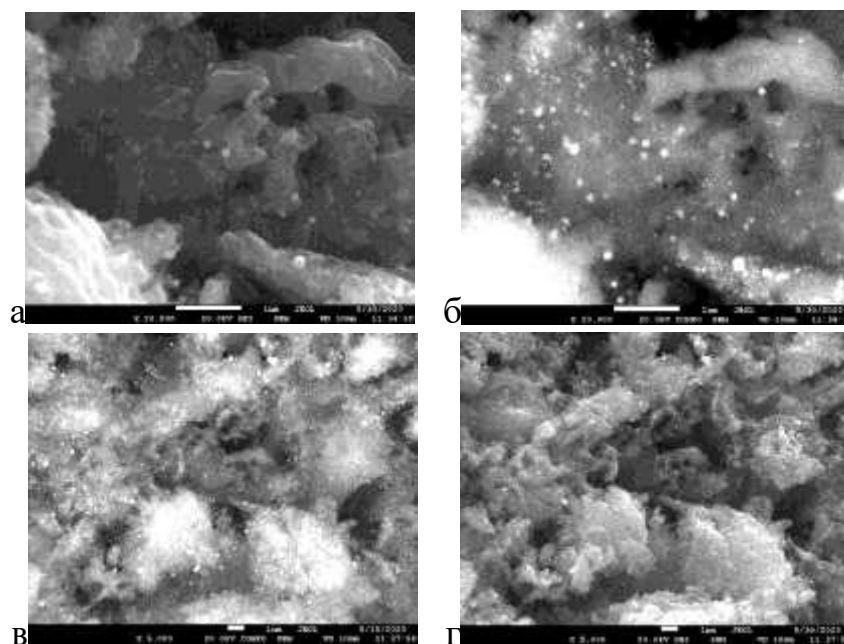


Рисунок 2.57 – Морфология образца композита, полученного термолизом СФПР и бензоата никеля. а – увеличение x20000 в вторичных электронах; б – увеличение x20000 в отраженных электронах; в – увеличение x5000 в вторичных электронах; г – увеличение x5000 в отраженных электронах

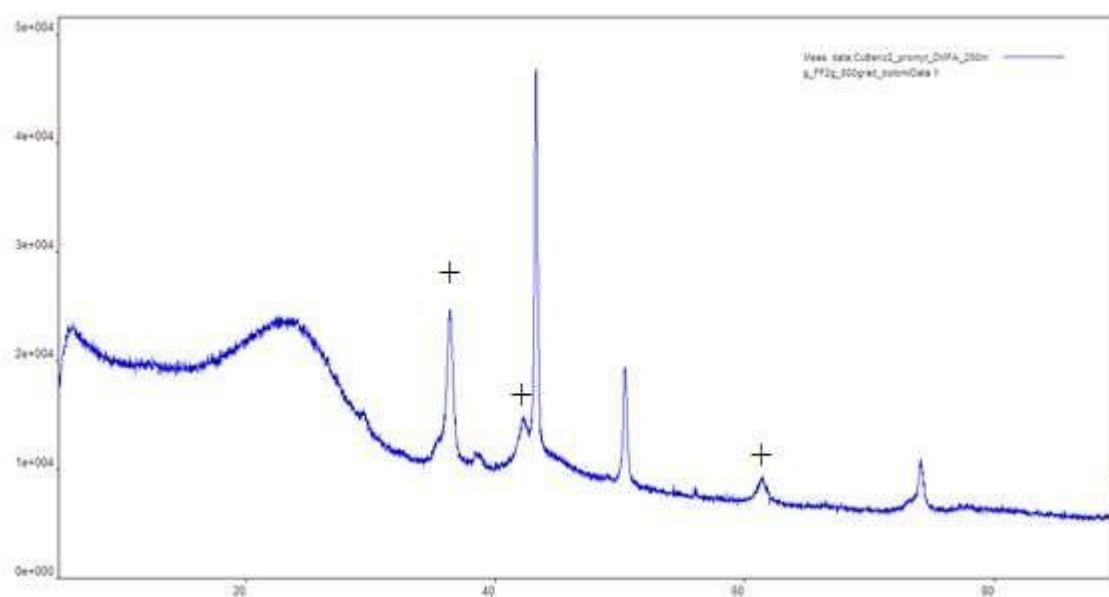


Рисунок 2.58 – Рентгенограмма композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, полученного после промывки ДМФА. Рефлексы характерные для Cu_2O обозначены значком «+», а для Si не обозначены.

Рентгенофазовый анализ для бензоата меди, промытого ДМФА позволил определить содержание в нем следующих фаз: Cu_2O , Cu . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как 42 % (масс.) Cu , 58 % (масс.) Cu_2O , что подтверждается картами распределения элементов (рисунок 2.59, таблица 2.14).

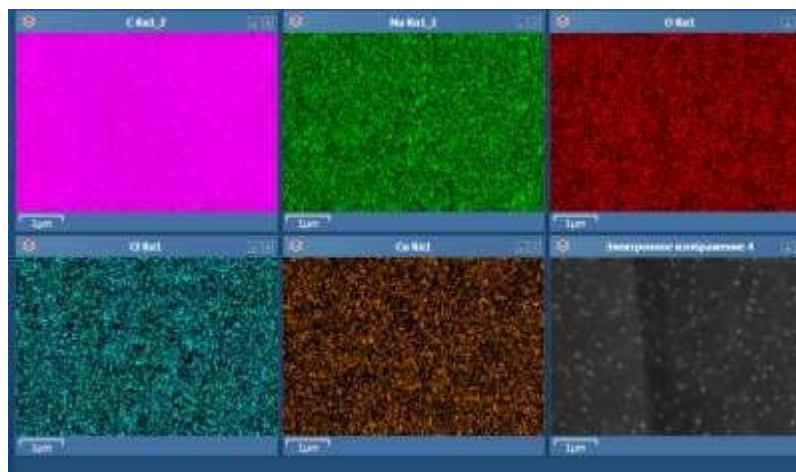


Рисунок 2.59 – Карта распределения элементов композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, промытого ДМФА.

Таблица 2.14 – Средний состав по всему участку, содержащему образце композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, промытого ДМФА масс. %.

Mass %	C	O	Na	S	Cl	Cu	Сумма
	92,96	5,65	0,14	0,01	0,00	1,24	100,00

Морфология образца была рассмотрена с помощью электронной микроскопии. На изображениях, полученных с помощью отраженных электронов яркие точки – частицы металла, размер которых 0,3 – 0,5 мкм, а более темные участки – углерод.

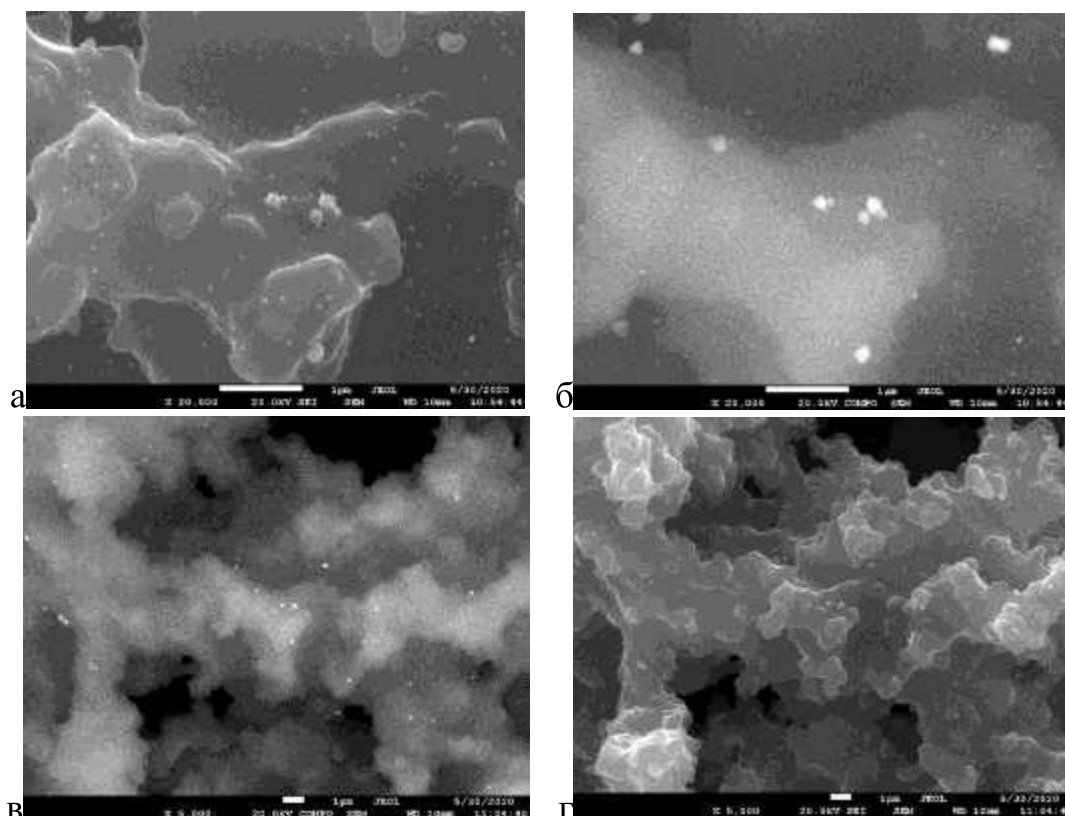


Рисунок 2.60 – Морфология образца композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, промытого ДМФА. а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 20000$ в отраженных электронах; в – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 5000$ в отраженных электронах

Рентгенофазовый анализ для бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА позволил определить содержание в нем следующих фаз: Cu_2O , Cu , CuO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как 37 % (масс.) Cu , 56 % (масс.) Cu_2O , 7 % (масс.) CuO , что подтверждается картами распределения элементов (рисунок 2.62, таблица 2.14).

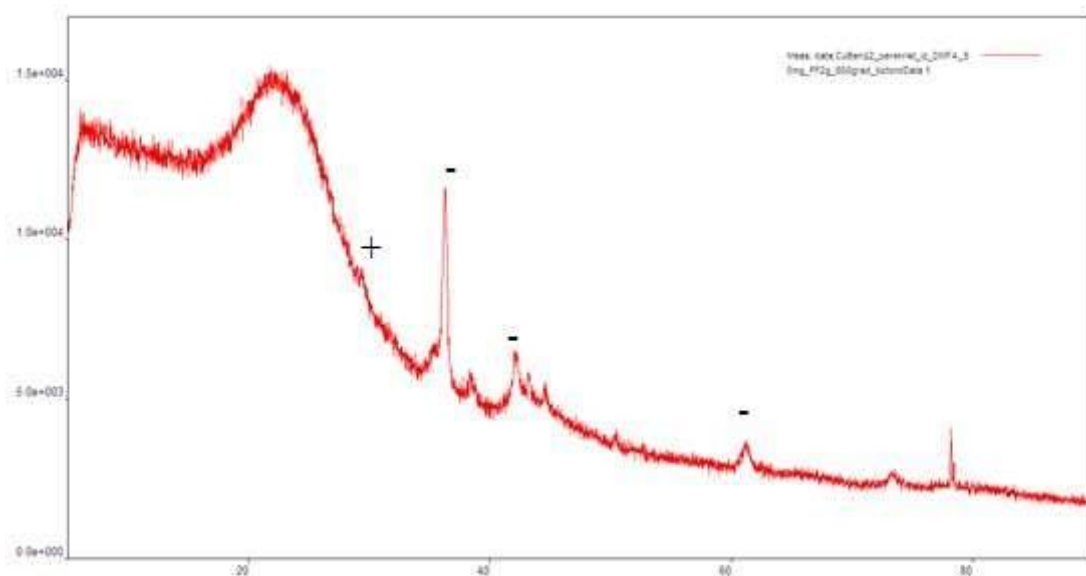


Рисунок 2.61 – Рентгенограмма композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, полученного после перекристаллизации из ДМФА (рефлексы характерные для CuO обозначены значком «+», для Cu_2O «-», а для Cu не обозначены)

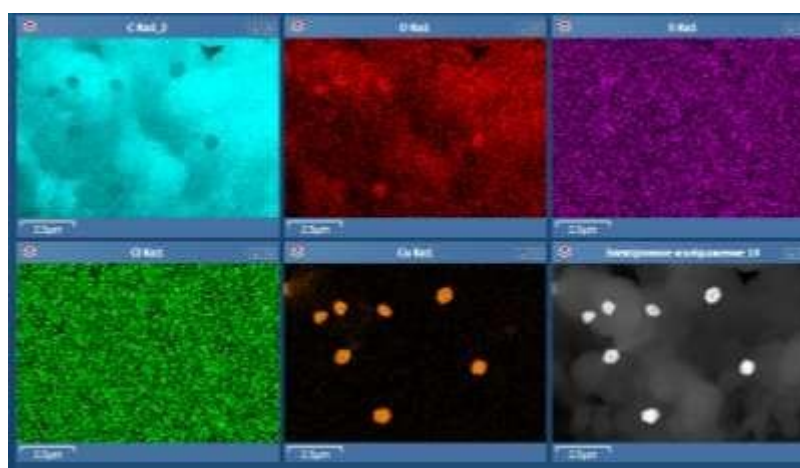


Рисунок 2.62 – Карта распределения элементов композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА.

Таблица 2.15 – Средний состав по всему участку, содержащему образце композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА масс. %.

Mass %	C	O	Na	S	Cl	Cu	Сумма
	96,12	3,01	0,09	0,02	0,01	0,76	100,00

Морфология образца была рассмотрена с помощью электронной микроскопии (рисунок 2.63). На изображениях, полученных с помощью отраженных электронов яркие точки – частицы металла, размер которых 0,7 – 1 мкм, а более темные участки – углерод.

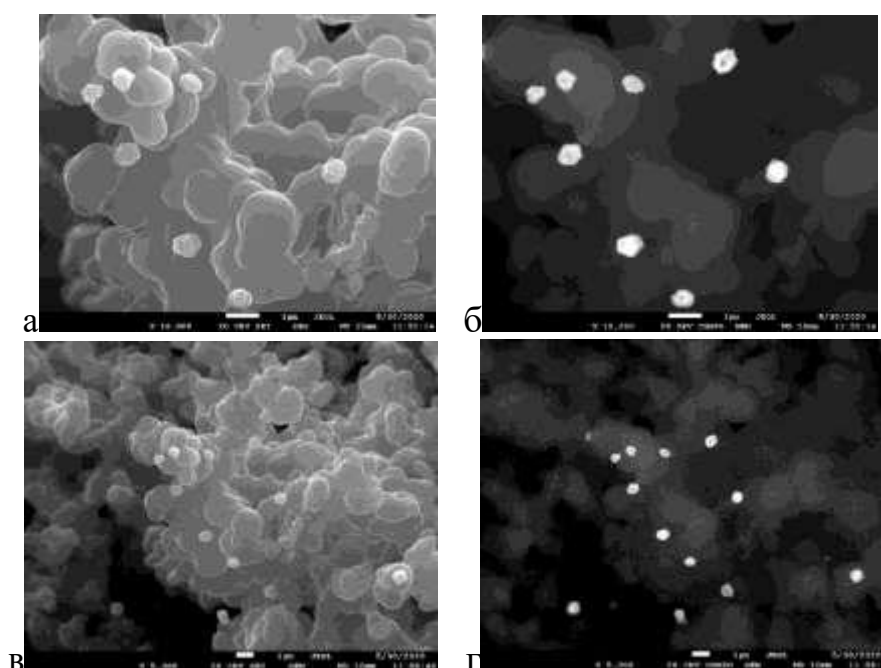


Рисунок 2.63 – Морфология образца композита, полученного термолизом СФПР и бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 20000$ в отраженных электронах; в – увеличение $\times 5000$ в вторичных электронах; г – увеличение $\times 5000$ в отраженных электронах

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ термограмм, рентгенограмм и карт распределения элементов, а также изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, показал, что бензоат кобальта на воздухе в диапазоне температур 25 – 145 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды. В диапазоне 145 – 295 °С происходит плавление, которое связано с потерей у соединения гидроксогруппы, что позволило предположить состав исходного соединения, как $\text{Co}(\text{OH})\text{Benz} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В диапазоне 295 – 470 °С происходит деструкция органической части молекул. В диапазоне 470 – 700 °С наиболее вероятно происходит процесс окисления углеродистого остатка. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование Co_3O_4 .

В среде аргона бензоат кобальта в диапазоне температур 25 – 140 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды. При температуре 140 – 300 °С происходит плавление, связанное с потерей у соединения гидроксогруппы. В диапазоне температур 300 – 465 °С происходит деструкция органической части молекулы. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование фаз Co и CoO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как Co 85 % (масс.), CoO 15 % (масс.).

Анализ термограмм, рентгенограмм и карт распределения элементов, а также изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, показал, что бензоат меди, перекристаллизованный из ДМФА, на воздухе в диапазоне температур 25 – 200 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды, что позволило предположить состав исходного соединения, как $\text{CuBenz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В диапазоне 200 – 290 °С происходит плавление и деструкция органической части молекулы. В диапазоне 290 – 500 °С происходит горение кокса. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование CuO .

В среде аргона бензоат меди, перекристаллизованный из ДМФА, в диапазоне температур 25 – 200 °С сопровождается потерей перекристаллизационной воды. В диапазоне температур 200 – 290 °С происходит деструкция органической части молекулы. В температурном диапазоне 290 – 500 °С происходит образование Cu_2O и удаление кислорода и водорода из кокса. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование фаз Cu и Cu_2O . А полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз, как 62 % (масс.) Cu и 38 % (масс.) Cu_2O .

Анализ термограмм, рентгенограмм и карт распределения элементов, а также изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, показал, что бензоат меди, промытый ДМФА, на воздухе в диапазоне температур 25 – 190 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды, что позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{Cu}(\text{OH})\text{Benz} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В диапазоне температур 190 – 285 °С происходит деструкция органической части молекулы и образование кокса. В диапазоне температур 285 – 465 °С происходит сгорание углерода. Рентгенограмма и карта δ_1 распределения элементов позволяют

подтвердить образование CuO .

В среде аргона бензоат меди, промытый ДМФА, в диапазоне температур 25 – 190 °С происходит потеря перекристаллизационной воды. В диапазоне температур 190 – 505 °С происходит деструкция органической части молекулы. В диапазоне температур 505 – 900 °С происходит удаление кислорода и водорода из кокса в форме воды, а также незначительное окисление кокса следами кислорода, присутствующими в аргоне. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз как 18 % (масс.) CuO и 82 % (масс.) NaCl

Анализ термограмм, рентгенограмм и карт распределения элементов, а также изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, показал, что бензоат никеля на воздухе в диапазоне температур 25 – 185 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды, что позволяет предположить состав исходного соединения: $\text{NiBenz}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В диапазоне температур 180 – 460 °С происходит деструкция органической части молекулы. При температуре 460 – 700 °С происходит последняя ступень потери массы. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование NiO .

В среде аргона бензоат никеля в диапазоне температур 25 – 180 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды. В диапазоне температур 180 – 560 °С происходит деструкция органической части молекулы. В диапазоне температур 560 – 700 °С происходит последняя ступень потери массы. Рентгенограмма, в совокупности с картой распределения элементов показала образование фаз Ni и NiO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволит оценить соотношение фаз, как Ni – 82 % (масс.), NiO – 18 % (масс.).

Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в образце композита, в состав которого входил бензоат кобальта, образование CoO , Co_3O_4 , Co и графит. Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволил оценить соотношение фаз, как 27 % (масс.) – графит, 17 % (масс.) – Co , 29 % (масс.) – CoO , 28 % (масс.) – Co_3O_4 . На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, были обнаружены частицы металла, размер которых 0,05 – 0,5 мкм.

Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в образце композита, в состав которого входил бензоат никеля, образование NiO и Ni . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволил оценить соотношение фаз, как 1 % (масс.) NiO , 99 % (масс.) Ni . На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, были обнаружены частицы металла размер которых 0,1 – 0,3 мкм.

Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в образце композита, в состав которого входил бензоат меди, промытый ДМФА, образование фаз Cu_2O , Cu . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволил оценить соотношение фаз, как 42 % (масс.) Cu , 58 % (масс.) Cu_2O . На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, были обнаружены частицы металла размер которых 0,3 – 0,5 мкм.

Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в образце композита, в состав которого входил бензоат меди, перепристаллизованного из ДМФА, образование фаз Cu_2O , Cu , CuO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволил

оценить соотношение фаз, как 37 % (масс.) Cu, 56 % (масс.) Cu₂O, 7 % (масс.) CuO. На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, были обнаружены частицы металла размер которых 0,7 – 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы.

1. Установлено, что наиболее эффективным методом синтеза бензоатов кобальта, никеля и меди является смешение истинных растворов при температуре около 70 °С.

2. Установлено, что бензоаты кобальта и меди, при промывании их горячей водой, склонны переходить из средних бензоатов в основные.

3. Исследованы процессы термолиза бензоатов кобальта, никеля и меди, установлены интервалы температур характерные для потери перекристаллизационной воды при термолизе в воздушной среде: для бензоата кобальта 25 – 145 °С, для бензоата никеля 25 – 185 °С, для бензоата меди, промытого ДМФА 25 – 190 °С, для бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА 25 – 190 °С. Установлены температуры при которых вещества переходят в оксиды при термолизе в воздушной среде: для бензоата кобальта 470 – 700 °С, для бензоата никеля 460 – 780 °С, для бензоата меди, промытого ДМФА 465 – 700 °С, для бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА 300 – 500 °С. Установлены интервалы температур характерные для потери перекристаллизационной воды при термолизе в атмосфере аргона: для бензоата кобальта 25 – 145 °С, для бензоата никеля 25 – 180 °С, для бензоата меди, промытого ДМФА 25 – 190 °С, для бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА 25 – 200 °С. Установлены интервалы температур характерные для перехода вещества в металл и оксид: для бензоата кобальта 465 – 585 °С, для бензоата никеля 350 – 560 °С, для бензоата меди, промытого ДМФА 285 – 505 °С, для бензоата меди, перекристаллизованного из ДМФА 295 – 500 °С. Установлено, что бензоаты кобальта, никеля и меди склонны переходить как в металлы, так и в оксиды в атмосфере аргона.

4. Синтезированы принципиально новые наноконпозиты на основе фенолформальдегидной смолы и бензоатов переходных металлов. В составе наноконпозита, допированного бензоатом кобальта, установлено соотношение фаз: 27 % (масс.) графит, 17 % (масс.) Со, 29 % (масс.) СоО, 28 % (масс.) Со₃О₄. В составе наноконпозита, допированного бензоатом никеля установлено соотношение фаз 1 % (масс.) NiО, 99 % (масс.) Ni. В составе наноконпозита, допированного бензоатом меди, промытого ДМФА, установлено соотношение фаз 42 % (масс.) Си, 58 % (масс.) Си₂О. В составе наноконпозита, допированного бензоатом меди, перекристаллизированным из ДМФА, установлено соотношение фаз 37 % (масс.) Си, 56 % (масс.) Си₂О, 7 % (масс.) СиО.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Кобрин, В.С. Опасные органические отходы (технология управления) / В.С. Кобрин, Л.И. Кузубова // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 1995. – № 35. – С. 1–103.
- 2 Ауэр, С. Оценка и классификация химических отходов. – https://www.oc-praktikum.de/nop/ru/articles/pdf/WasteClassification_ru.pdf.
- 3 Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 5: Триптофан–Ятрохимия / под ред. Н.С. Зефинова. – М.: БРЭ, 1998. – 783 с.
- 4 Меликян, А. Фенольные дома серии П-49. – <https://pik.media/magazine/tech/fenolnye-doma/>.
- 5 National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Pocket Guide to Chemical Hazards. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention. Cincinnati, OH. 1997.
- 6 Термодистилляционные опреснительные установки для энерготехнологических комплексов / В.И. Аксенов, С.Е. Щеклеин, В.Л. Подберезный и др. // Водное хозяйство промышленных предприятий: Справочное издание. Книга 4. – М.: Теплотехник, 2007. – 240 с.
- 7 ГН 2.1.5.1315–03 – 2003. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» – М.: Нефтяник, 2003. – 12 с.
- 8 Кагасов, В.М. Очистка сточных вод коксохимических предприятий / В.М. Кагасов, Е.К. Дербышева. – М.: Полиграфист, 2003. – 189 с.
- 9 Козлова, И.В. Биохимическая очистка сточных вод коксохимических предприятий / И.В. Козлова, К.А. Боголюбов // Сборник трудов II Всероссийской молодежной научно-практической конференции. – 2017. – С. 313.
- 10 Шанцер, И.А. Растения средней полосы Европейской России / И.А. Шанцер. – М.: Москва, 2017. – 390 с.
- 11 Голубовская, Э.К. Биологические основы очистки воды / Э.К. Голубовская. – М.: Высшая школа, 1978. – 268 с.
- 12 Электрохимическое окисление фенола на оксидно-рутениево-титановом аноде с добавлением активных форм кислорода, *in situ* генерированных из молекулярного кислорода, пероксида водорода и воды. / Г.В. Корниенко, Е.А. Орлина, Н.В. Чаенко и др. // Журнал Сибирского федерального университета. – 2014, Т.7. – С. 200–208.
- 13 Очистка и использование сточных вод промышленного водоснабжения / А.М. Когановский, Н.А. Клеменко, Т.М. Левченко и др. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
- 14 Dragica Manojlović, Efficiency of homely synthesized magnetite: carbon composite anode toward decolorization of reactive textile dyes / Dragica Manojlović, G. Roglić, Dmitry Zharebtsov et al. // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2020. – V. 17. – P. 2455–2462.
- 15 Hall, C.E. Introduction to Electron Microscopy / C.E. Hall. – New York: McGraw-Hill, 1966. – 397 p.
- 16 Hearle, J.W.S. The Use of the Scanning Electron Microscope / J.W.S. Hearle, J.T.

- Sparrow, P.M. Cross. – Oxford: Pergamon Press, 1972. – 278 p.
- 17 Locquin, M.V. Handbook of Microscopy / M.V. Locquin, M. Langeron, H. Hillman. – London: Butterworths & Co Ltd, 1983. – 334 p.
- 18 Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
- 19 Рентгенография. Спецпрактикум / В.М. Авдюхина, В.В. Зубенко, С.С. Квитко и др. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 1986. – 240 с.
- 20 Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэдландт; пер. с англ. В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
- 21 Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Metallurgia, 1982. – 631 с.
- 22 Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. / Е.К. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – Новосибирск: Наука, 1970. – 366 с.
- 23 Васильев, Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.
- 24 Хеммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене; пер. с англ. О. Б. Саламатиной. – М.: Химия, 1989. – 175 с.
- 25 Erdey, L. Atlas of Thermoanalytical Curves / L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik. – Budapest: Akademiai Kiado, 1973. – 278 p.
- 26 Чеканова, В.Д. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение / В.Д. Чеканова, А.С. Фиалков. – М.: Успехи химии, 1971. – 29 с.
- 27 Кольцов, С.Н. Практическая химия твердых веществ / С.Н. Кольцов, В.Г. Корсаков, В.М. Смирнов. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1985. – 224 с.

ABSTRACT

D. D. Pizhanchikov. Investigation of cobalt, copper, nickel benzoates thermolysis process as promising materials for glass-carbon composites production. – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2020. – 80 p., 66 img., 17 tables, references – 27 titles.

Key words: electrochemical methods of purification, phenol, composites, phenol-formaldehyde resin, glass-carbon, cobalt, copper, nickel, benzoate compounds, synthesis, thermal analysis, thermograms, X-ray phase analysis.

Objects of research are cobalt, copper and nickel benzoates as supplements to composite materials.

The purpose of this work is to investigate the peculiarities of synthesis of cobalt, nickel, copper benzoates, to research the process of thermolysis of glass-carbon materials with benzoate supplements of 3d elements.

The following tasks have been accomplished to achieve the research objective:

- the synthesis reactions of cobalt, nickel, copper benzoates were performed;
- The composition and structure of the obtained synthesis products were investigated: element distribution maps, powder X-ray diagrams, thermograms were obtained;
- The composition and structure of glass composite materials were investigated: element distribution maps, powder X-ray diagrams were obtained.

As a result of the work performed, completely new composite materials based on phenol-formaldehyde resin with addition of benzoates of 3d elements (cobalt, nickel and copper) were obtained. These materials are proposed to be used for manufacturing of electrodes in units for electrochemical purification of waste water using electrochemical methods.