

Литература

1. Курин Н.П., Лапин П.В., Баландин А.П., Востриков П.Н., Жерин И.И. Сб. Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного цикла. – Томск: ТПУ, 1999 С. 30-34, С. 39-42, С. 43-47.
2. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И., Усов В.Ф., Лазарчук В. В. Фторирование диоксида урана трифторидом хлора в газовой фазе и растворителями ClF_3 и HF . // Физика. 2000. №5. С 51-56.
3. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И., Усов В.Ф., Лазарчук В.В. Фторирование U_3O_8 газообразным трифторидом хлора. // Физика. 2000. №5. С 63-66.
4. *Переработка* облученного топлива методом летучести фторидов. – М.: Атомиздат, 1971.
5. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
6. Курин Н.П., Тушин П.П., Савицкий А.Н., Жерин И.И. Сб. Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного топливного цикла. – Томск: ТПУ, 1999. С. 35-39.
7. Гистлинг А.М., Фроткина Г.П. // ЖПХ. 1952. Т.25
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976.
9. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974.
10. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. и др. Химия галоидных соединений фтора. – М.: Наука, 1965.
11. Ярым-Агаев Н.Л., Коган Е.А. // Химия и химическая технология. 1960. Т.3. В.4. С.625-6229.
12. Курин Н.П., Тушин П.П., Усов В.Ф. // Ж.ФХ. АН СССР. Т.47. 1973.

PHYSICOCHEMICAL ABILITIES OF SYSTEMS ON THE BASIS OF HALOGEN FLUORINE

N.P. Kurin, P.V. Lapin*, A.P. Balandin*, P.N. Vostrikov*, P.P. Tushin, V.F. Usov,
I.I. Zherin, G.N. Amelina, A.Yu. Vodyankin, V.V. Lazarchuk*,
A.N. Savicky*, B.N. Trofimov*.

*Tomsk polytechnic university,
FSUE "Siberian chemical combine"

The experimental data on synthesis fluoride of halogen from element fluorine, chlorine, bromine and iodine is represented in this paper. The technological parameters for designing of industrial devices are specified on the basis of thermodynamic and kinetic researches of halogen fluorides synthesis. Fluoridation kinetics of U_3O_8 and UO_2 by gaseous chlorine trifluoride and solutions of ClF_3 - HF and BrF_3 - HF was investigated. It is shown, that fluoridation of nuclear fuel by halogen fluorides needs of considerably smaller temperatures than using element fluorine. The thermodynamics phase balances in double and threefold systems containing UF_6 , BrF_3 , IF_5 , ClF_3 and HF is represented in this paper.

УДК 546.682.81.832.54-131

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СООБРАЗОВАНИЯ ГИДРООКИСЕЙ ИНДИЯ И ОЛОВА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{In} - \text{Sn} - \text{O}$

Ю.П. Егоров, Т.Д. Малиновская, Е.Н. Найден, В.И. Сачков*, Е.И. Сачкова*

*Сибирский физико-технический институт,
Томский политехнический университет

В работе представлены результаты рентгенофазового, термогравиметрического, ИК-спектроскопического исследования процессов фазообразования в системе $\text{In} - \text{Sn} - \text{O}$ в зависимости от условий проведения гидролитического синтеза. Показано существенное влияние природы исходных растворов, порядка приливания реагентов, температуры прокалывания продуктов гидролиза на фазовый состав и размер кристаллитов синтезируемых индийоловооксидных материалов.

Индийоловооксидные материалы находят широкое применение в качестве катализаторов окисления углеводородов, в газочувствительных элементах химических сенсоров, токопроводящих пленках, солнечных элементах [1].

Для создания этих материалов с требуемыми функциональными характеристиками необходимо изучение влияния условий синтеза, природы исходных реагентов, температуры обработки на их физико-химические свойства и, прежде всего, фазовый состав и структуру [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования фазообразования индийоловооксидных материалов, полученных при совместном осаждении гидроксидов индия и олова из азотно- и солянокислых растворов щелочным реагентом (гидролитический синтез) и последующей термообработкой продуктов соосаждения.

Гидролитический синтез индийоловооксидных материалов осуществляли следующим образом. Азотнокислые растворы получали растворением оксида индия в 7-молярной азотной кислоте (квалификации О.С.Ч. 27-4) с последующим добавлением соли $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$. Солянокислые – растворением оксида индия в 7-молярной соляной кислоте (О.С.Ч. 20-4) с последующим добавлением $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (квалификации «ч»). Количества исходных веществ соответствовали содержанию олова в конечных продуктах 10 ат. %. Осаждение гидроксидов индия и олова осуществляли водным раствором щелочного реагента (6 М NH_4OH) при температуре 25°C до установления значений pH 10. При этом был использован «прямой» (реакция нейтрализации кислых растворов щелочным реагентом) (I) и «обратный» (реакция нейтрализации щелочного реагента кислыми растворами) (II) гидролитический способ.

Для анализа исходных образцов, промежуточных и конечных продуктов использован метод рентгенофазового анализа (РФА). РФА проводили на дифрактометре Дрон-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Оценка размеров кристаллитов проводилась по величине уширения дифракционных пиков (рис. 1, 2) с использованием формулы Шерера [3]. Ошибка в оценке размеров кристаллитов составляла не более 10 нм. Термический анализ (ТА) проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град мин^{-1} (навеска 0,1 – 0,5 г, тигли платиновые, точность измерения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$). ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре Specord 75 IR в области частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с прокаленным КВг.

На основании рентгеноструктурных исследований было установлено, что в индийоловосодержащих оксидных материалах, полученных из соляно- и азотнокислых растворов и термообработанных при температурах 240°C и выше образуется дефектная структура In_2O_3 кубической модификации с увеличенными по сравнению со стандартными значениями межплоскостными расстояниями либо двухфазная смесь этой фазы и оксида олова тетрагональной модификации (рис. 1, 2). При этом, чем выше температура, тем крупнее размер кристаллитов (рис. 3), однако частицы фазы SnO_2 остаются более мелкими, чем In_2O_3 (рис. 2).

Например, после термообработки продуктов при 1000°C , полученных из солянокислых растворов «прямым» способом, размер кристаллитов $\text{In}_2\text{O}_3 \sim 220 \text{ нм}$, а SnO_2 не более 100 нм. На рентгенограммах таких продуктов слабовыраженные рефлексы кристаллической фазы SnO_2 появляются лишь при 1000°C . При использовании обратного гидролитического способа следы кристаллической фазы SnO_2 в термообработанных продуктах соосаждения из солянокислых растворов наблюдаются при 600°C (рис. 2, б – II), при использовании прямого – при 1000°C (рис. 2, а – I), что также связано с фактом формирования при термообработке выше 600°C продук-

тов обратного гидrolитического осаждения более крупных по размеру кристаллитов, чем в случае применения прямого осаждения (рис. 3).

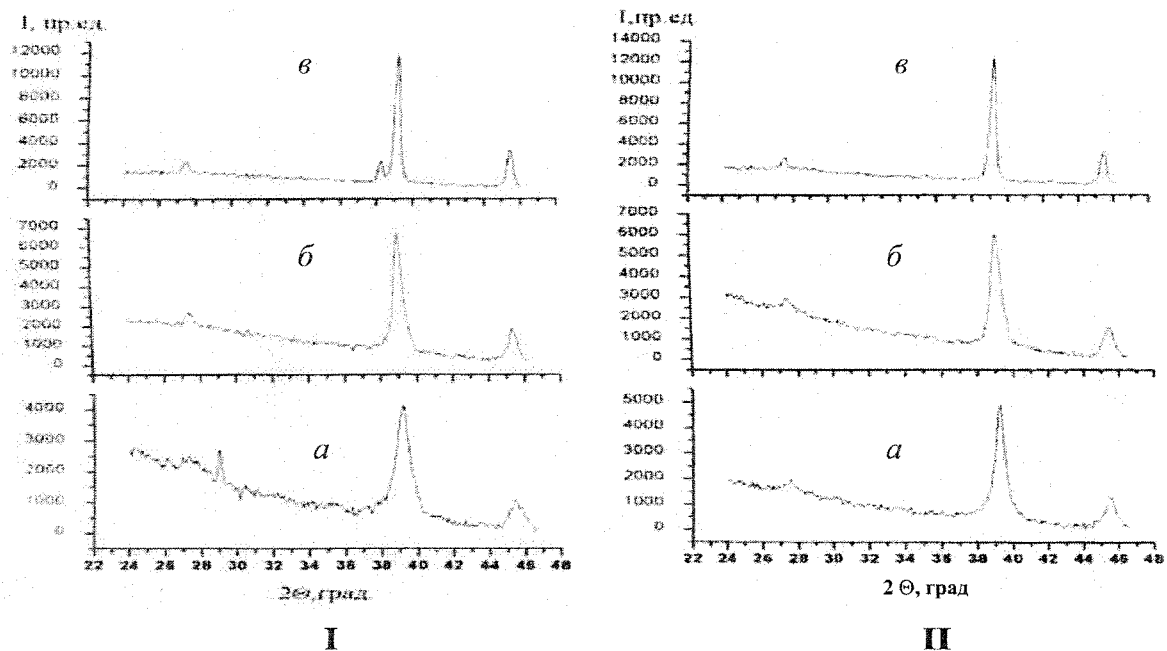


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм продуктов гидrolитического осаждения из азотнокислых растворов
 I – прямым, II – обратным способом. *a* – 240 °C, *б* – 600 °C, *в* – 1000 °C

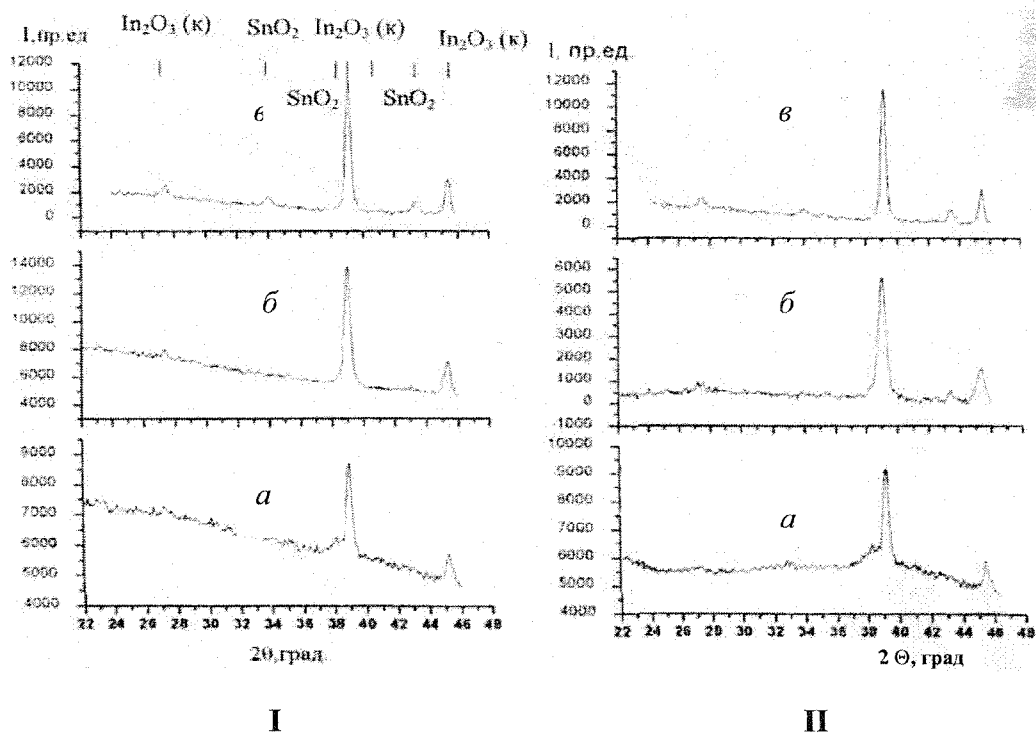


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм продуктов гидrolитического осаждения из солянокислых растворов
 I – прямым способом, II – обратным способом. *a* – 240 °C, *б* – 600 °C, *в* – 1000 °C.

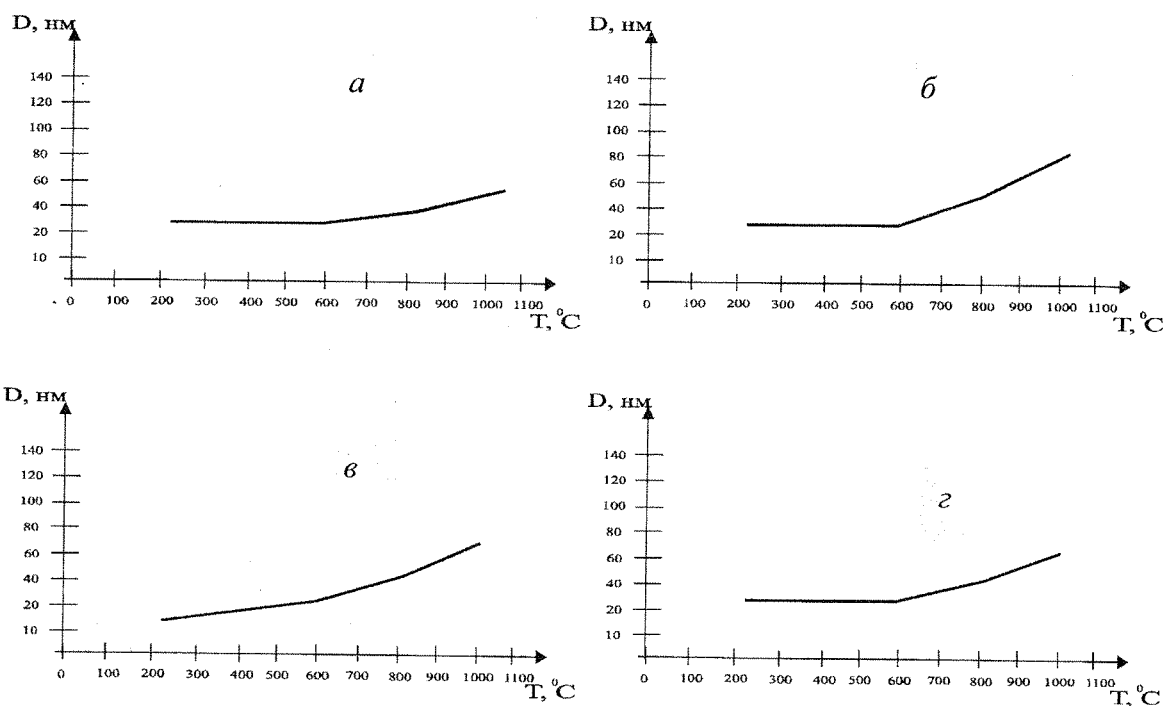


Рис. 3. Зависимость кажущегося размера кристаллитов продуктов гидролитического осаждения из солянокислых растворов от температуры отжига (а – прямой и б – обратный способ осаждения) и из азотнокислых растворов (в – прямой, з – обратный способ осаждения)

Формирование при термообработке продуктов прямого гидролитического синтеза более мелких кристаллитов может быть обусловлено особенностями процесса гелеобразования. Осадки соосаждения гидрогелей состоят в основном из смешанных агрегатов первичных частиц гидроксидов и продуктов неполного гидролиза, вероятно в большем количестве образующихся при прямом способе синтеза. Внедрение последних в гидрогели вызывает замедление процесса их кристаллизации и тем самым обуславливает уменьшение размера полученных частиц.

Данные ДТА (рис. 4), ИК-спектроскопии (рис. 5) и РФА (рис. 6) продуктов соосаждения до термообработок подтверждают это предположение. На дериватограммах продуктов, полученных прямым способом как из соляно- так и из азотнокислых растворов присутствуют экзо- и эндотермические пики при температуре выше 600°C (рис. 4), связанные, вероятно, с разложением этих продуктов. При обратном способе соосаждения на дериватограммах отсутствуют указанные пики и наблюдается картина, характерная для дегидратации гидроксида индия с эндоэффектами [4] при 150 и $\sim 260^{\circ}\text{C}$, обусловленными удалением адсорбированной воды и превращением $\text{In}(\text{OH})_3$ до In_2O_3 .

На рис. 5 представлены ИК-спектры поглощения продуктов, полученных при совместном прямом осаждении индия и олова из солянокислых и азотнокислых растворов, взятых в различных мольных отношениях. На спектрах наблюдаются широкая полоса поглощения в области $2500 - 3600\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп и молекул воды и полоса деформационных колебаний молекул воды с максимумом при 1630 см^{-1} [5]. К деформационным колебаниям OH^- групп в $\text{In}(\text{OH})_3$ относятся полосы $1150, 857$ и 780 см^{-1} , а полосы $3300, 2600$ и 500 см^{-1} приписываются воде, находящейся в $\text{In}(\text{OH})_3$ [6]. Кроме того, в спектрах зафиксированы полоса поглощения NO_3^- иона – 1380 см^{-1} у продукта 3 и полоса поглощения 1400 см^{-1} иона NH_4^+ . На рис. 6 представлены дифрактограммы продуктов

совместного осаждения In(III) и Sn (IV) из азотнокислых растворов при синтезе (I) и (II).

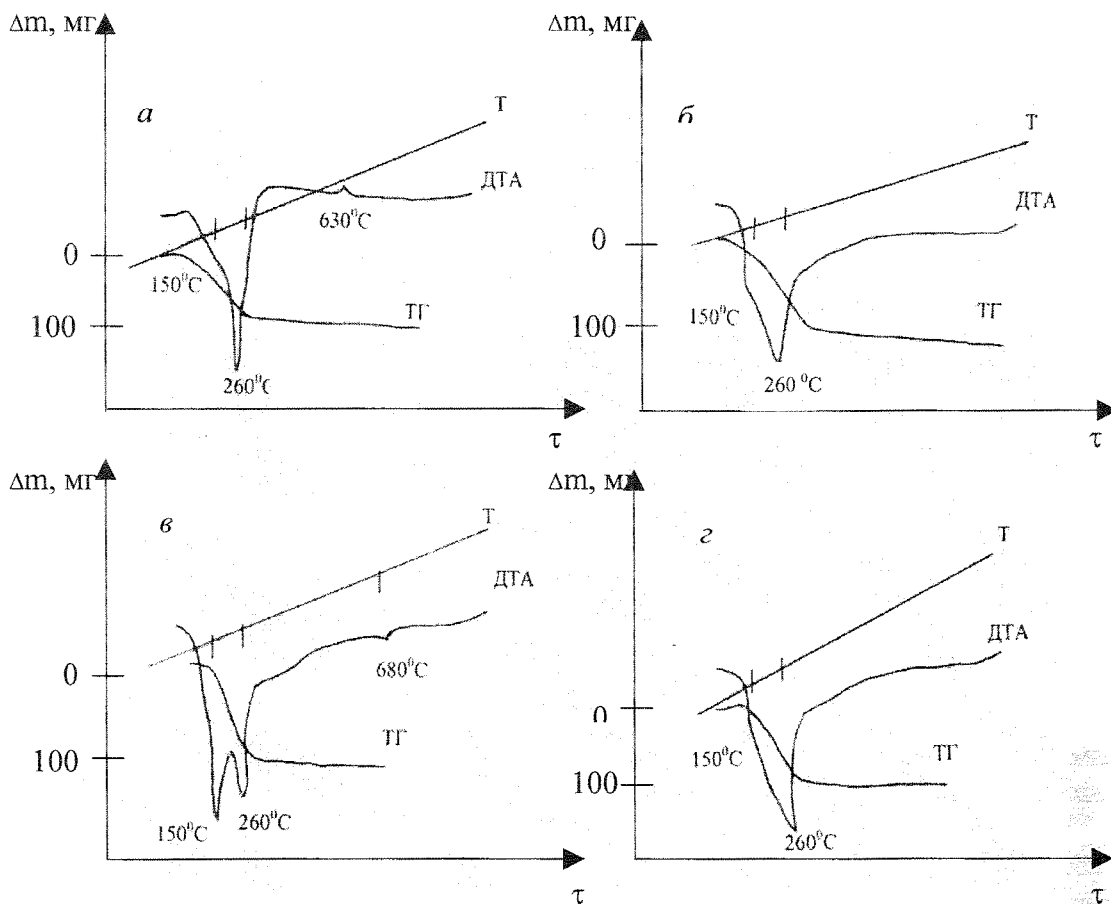


Рис. 4. Термограммы образцов, полученных при совместном осаждении индия и олова.
 а – осадок из солянокислого раствора при прямом осаждении;
 б – осадок из солянокислого раствора при обратном осаждении;
 в – осадок из азотнокислого раствора при прямом осаждении;
 г – осадок из азотнокислого раствора при обратном осаждении.

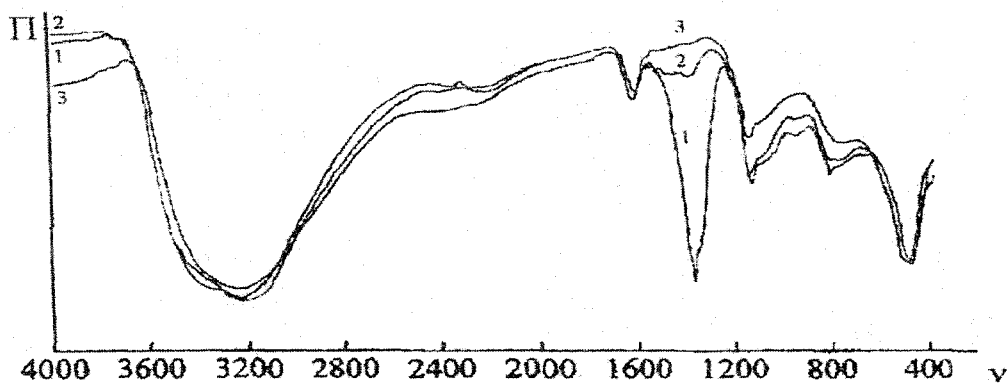


Рис. 5. ИК-спектры поглощения продуктов прямого совместного осаждения индия и олова из азотнокислых (1) и солянокислых (2; 3) растворов при pH 7.
 Исходное содержание Sn 2 ат. % (1; 2) и 50 ат. % (3)

Видно, что на дифрактограмме 1 (рис. 6) наблюдается уширение подошв дифракционных пиков $\text{In}(\text{OH})_3$, свидетельствующее о возможности присутствия неко-

торой второй ультрадисперсной фазы, тогда как на дифрактограмме 2 (рис. 6) этой картины не наблюдается, а увеличение интенсивности рефлексов $\text{In}(\text{OH})_3$ и их заметное сужение свидетельствуют о формировании более крупных кристаллитов гидроксида индия. Для продуктов, дифрактограммы которых приведены на рис. 6, химический анализ, проведенный методом вольтамперометрии нитрат-иона на медном обновляемом электроде [7], показал, что мольное отношение NO_3^-/In равно 0,074 для кривой 1 и 0,003 для кривой 2 (рис. 6).

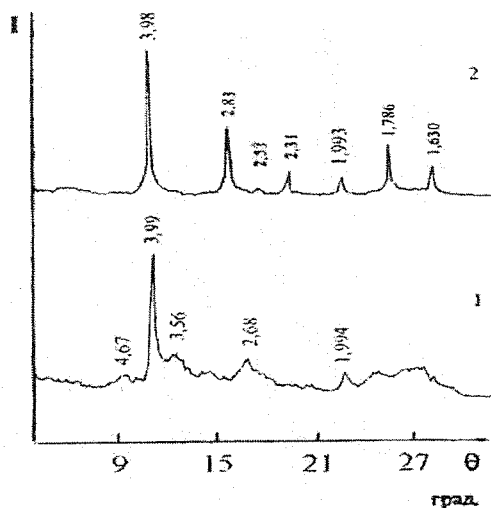


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов совместного осаждения In (III) и Sn (IV) из азотнокислых растворов при прямом способе (1) и обратном (2), при $\text{pH} = 10$, $T_{\text{ос.}} = 2$

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что при твердофазном синтезе индийоловооксидных материалов из продуктов совместного гидролитического осаждения индия и олова образуется структура In_2O_3 кубической модификации с увеличенными по сравнению со стандартными значениями межплоскостными расстояниями либо двухфазная смесь этой фазы и оксид олова SnO_2 тетрагональной модификации. Показано, что при использовании прямого гидролитического синтеза термическая обработка продуктов соосаждения приводит к удалению встроенных из матричного раствора в структуру исходного геля продуктов неполного гидролиза. При обратном гидролитическом осаждении образуются продукты, свободные от присутствия примесей. Указанные особенности синтеза приводят к формированию в

термообработанных выше 600°C продуктах «прямого» соосаждения более мелких кристаллитов, чем в продуктах «обратного» соосаждения, а также различию в размерах кристаллитов индийоловооксидных материалов, полученных из солянокислых и азотнокислых растворов.

Литература

1. Chopra K. L., Major S., Panda D. K. / Transparent conductors. – a status Review // Thin Solid Films. 1983. V. 102. P. 1-46.
2. Alam M. J., Gameron D. C. / Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process // Thin Solid Films. 2000. V. 377-378. P. 455-459.
3. Китайгородский А.И. / Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.: Госгиздат, 1952. 588с.
4. Трофименко Н.Е., Ратко А.И., Комаров В.С. и др. / Адсорбционные свойства гидроксида и оксида индия в зависимости от условий получения // Докл. АН Белорусии. Химия. Т. 36. № 9-10. 1992. С 811-814.
5. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Изд. ЛГУ, 1983. 117с.
6. Чалый В.П. / Гидроокиси металлов. – Киев: Наук. думка, 1979. 164с.
7. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А., Бек Р.Ю. / Вольтамперометрия нитрата на медном обновляемом электроде. // ЖАХ. 1987. Т. XLII. Вып. 5. С. 891-896.

INFLUENCE OF INDIUM AND TIN HYDROXIDE CO-PRECIPIATION CONDITIONS TO PHASE-FORMATION IN IN-SN-O SYSTEM

Yu.P. Egorov, T.D. Malinovskaya, E.N. Nayden, V.I. Sachkov*, E.I. Sachkova*

In work the results of X-rays and thermographic and IR-spectroscopy analysis of phase-formation processes in In - Sn - O system are submitted depending on conditions of realization hydrolytic synthesis. The essential influence of initial solutions nature, about reagent mixing, incandescence temperatures of hydrolyze products on phase structure and crystallite size synthesized of ITO materials is shown.

УДК 546.16; 546.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ С ЖЕЛЕЗОМ

А.Л. Калашников, В.А. Матюха, О.С. Ушаков

ФГУП "Сибирский химический комбинат"

В результате проведённых исследований установлено, что при 693К железо начинает реагировать с гексафторидом серы с образованием сульфида и фторида железа в соотношении, близком к 1:3



а при более высоких температурах (853К) – с образованием только фторида железа, а сера выделяется в элементарном виде, что подтверждается данными химического и рентгенографического анализов.

Отличительной особенностью гексафторида серы от всех других гексафторидов (а их известно восемнадцать) является его химическая инертность в нормальных условиях. В основном в литературе [1-3] приводится описание химических свойств, данное еще в начале XIX века Муассаном, который впервые выделил этот газ и описал его свойства. SF₆ не взаимодействует при температуре красного каления с галогенами, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, бором, медью, серебром. SF₆ не взаимодействует также с HCl и NH₃, и только кипящий натрий быстро и количественно реагирует с SF₆ [4]. До 573К (300 °С) SF₆ по химической активности приравнивался к азоту. В ряду химической активности известных фторидов металлоидов SF₆ – SeF₆ – TeF₆ гексафторид серы инертен к гидролизу водяным паром вплоть до 773К (500 °С), в то время как TeF₆ быстро гидролизует водой с саморазогревом.

Но в то же время уже простое нагревание обеспечивает возможность использовать SF₆ как чрезвычайно удобный фторирующий агент, преимущества которого заключаются, во-первых, в большом содержании фтора и, во-вторых, в простоте аппаратного оформления (за счёт высокой химической инертности SF₆ в обычных условиях).

Детально изучая методом дифференциального термического анализа (ДТА) условия взаимодействия SF₆ с металлами и оксидами, авторы [5] пришли к выводу, что большинство металлов начинают реагировать с SF₆ в интервале температур 773-873К (500-600 °С); титан и редкоземельные элементы реагируют с воспламенением. Известны результаты изучения взаимодействия SF₆ со многими металлами и металлоидами (K, Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, B, Al, Cr, In, La, Pr, Tb, Tm, Yb, C, Si, Sn, Ti, Zr, Sb, W, Re) и оксидами упомянутых металлов. Однако взаимодействие SF₆ с элементарным железом мало изучено, несмотря на то, что железо по своим физико-химическим свойствам и дешевизне очень удобный в промышленной химической технологии реагент.