

ТЕРМОЛИЗ БЕНЗОАТОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, МЕДИ, НИКЕЛЯ

О.Н. Груба¹, Н.А. Векессер²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» в г. Челябинске, г. Челябинск, Россия

Широкое использование токсичных ароматических органических соединений в промышленности вызывает необходимость очистки сточных вод от этих загрязнителей. В настоящее время нанокomпозиты применяются в качестве материалов для изготовления анодов для процесса электрохимического окисления трудноокисляемых органических соединений, например, фенолов. Объектом исследования являются органические соли переходных металлов: бензоаты кобальта, никеля и меди как возможные допирующие добавки к композиционным материалам. Бензоаты кобальта, никеля и меди представляют собой неорганические соединения с общей формулой $Me(C_6H_5COO)_2 \cdot nH_2O$. Целью работы явилось изучение особенностей синтеза бензоатов кобальта, никеля, меди, а также исследование процесса термолиза стеклоуглеродных 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. Для изучения полученных образцов использовался комплекс физико-химических методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ. В ходе исследования процессов термолиза бензоатов кобальта, никеля и меди установлены интервалы температур, характерные для потери перекристаллизационной воды, перехода вещества в оксид при термолизе в воздушной среде и в атмосфере аргона. Полученные композиционные материалы предполагается использовать в качестве электродов в установках для электрохимической очистки сточных вод от токсичных ароматических органических соединений.

Ключевые слова: соединения кобальта, меди, никеля, бензоаты, термический анализ, термограммы, рентгенофазовый анализ

Введение

Широкое использование токсичных ароматических органических соединений в промышленности вызывает необходимость очистки сточных вод от этих загрязнителей [1]. В настоящее время нанокomпозиты применяются в качестве материалов для изготовления анодов для процесса электрохимического окисления трудноокисляемых органических соединений, например, фенолов [2–4]. В представленной работе рассмотрены способы получения нанодисперсных частиц оксидов переходных металлов в матрице из электропроводящего материала – стеклоуглерода [5].

Бензоаты кобальта, никеля и меди представляют собой неорганические соединения с общей формулой $Me(C_6H_5COO)_2 \cdot nH_2O$. Бензоат никеля применяется в качестве катализатора для реакции получения ацетофенона при окислении этилбензола в жидкой фазе.

Для изучения полученных образцов использовался комплекс физико-химических методов исследования: сканирующая электронная микроскопия (для установления элементного состава полученных продуктов) [6–8], рентгенофазовый анализ (для идентификации кристаллов и определения фаз) [9–12], дифференциально-термический анализ (для изучения процессов, протекающих в образце при нагревании) [13–15].

Экспериментальная часть

Бензоаты кобальта, никеля и меди получали по обменной реакции, протекающей в стехиометрическом соотношении между бензоатом натрия и растворимой солью, содержащей нужный катион [16–21].

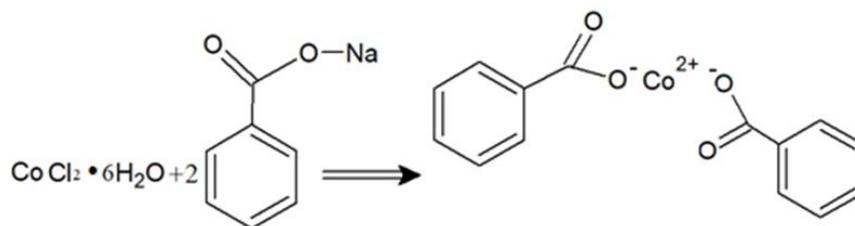


Схема 1. Схема взаимодействия хлорида кобальта с бензоатом натрия

Для отработки наиболее эффективной методики синтеза была проведена серия экспериментов. Смешивались подогретые до 70 °С растворы исходных веществ при постоянном контроле рН, для чего вносились небольшие навески гидроксида натрия. Оптимальным значением водородного показателя для образования осадков бензоатов является рН = 7. Меньшее значение рН приводит к образованию кислых солей вместо целевого продукта. Для удаления загрязняющей примеси хлорида натрия полученный осадок промывали 5 порциями воды, нагретой до 50 °С, затем сушили под тягой в течение суток, взвешивали. Выход продуктов синтеза для бензоата кобальта, никеля и меди составил 93,4, 99,4 и 94,2 % соответственно. Все полученные продукты содержали в качестве загрязняющего вещества хлорид натрия (около 4 % от массы образца). Снятые порошковые рентгенограммы бензоатов кобальта и бензоата никеля (рис. 1) хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о похожей структуре соединений.

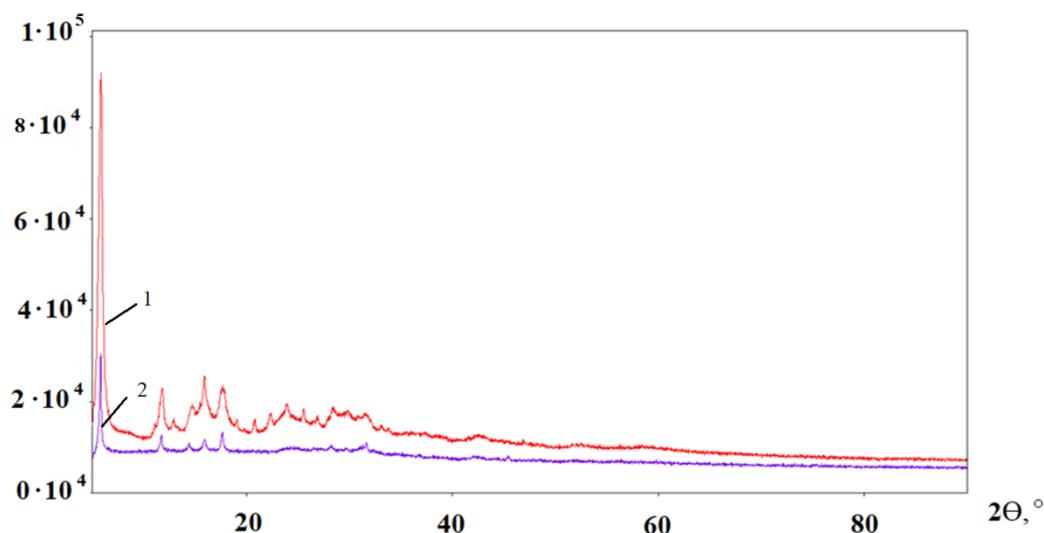


Рис. 1. Рентгенограммы бензоата никеля (1) и бензоата кобальта (2)

Термограмма бензоата кобальта при нагревании на воздухе приведена на рис. 2.

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 гидроксигруппы в исходном соединении, что позволяет предположить состав исходного соединения – $Co(OH)Benz \cdot H_2O$. Теоретическая потеря составляет 4,0 % для реакции $2Co(OH)Benz \cdot H_2O = Co_2(Benz)_2O + 2H_2O$.

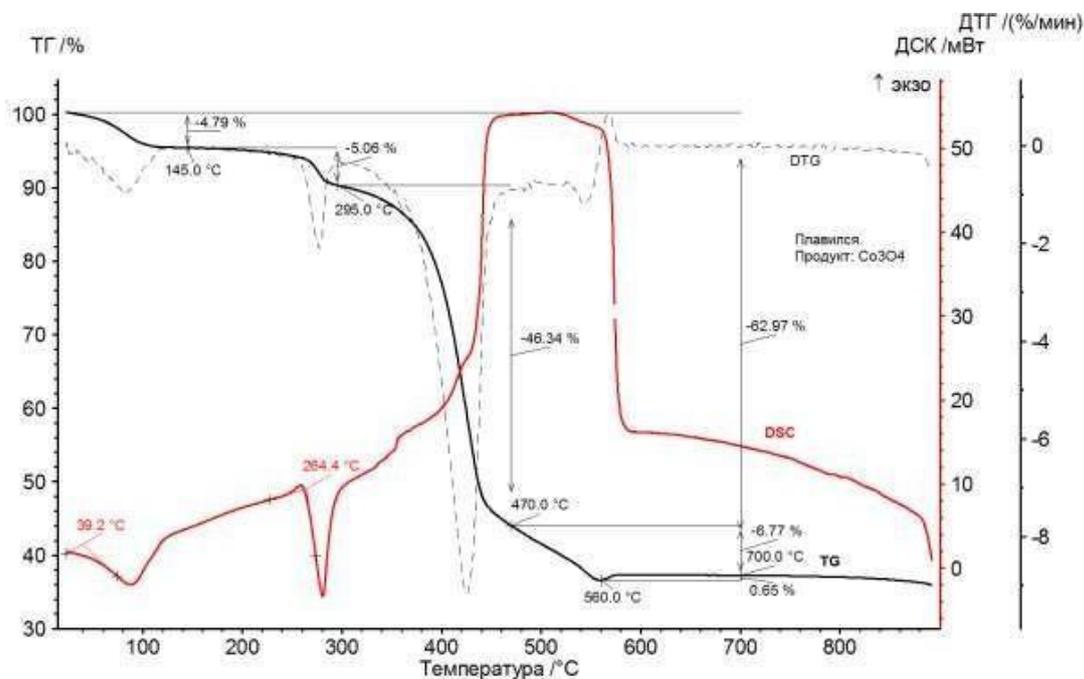


Рис. 2. Термограмма бензоата кобальта на воздухе: — — ТГ, - - - - ДТГ, — — ДСК

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. Также возможно предположить образование кокса, в котором содержание углерода составляет около 90 % (масс.), а кислорода и водорода – 10 %. 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 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: $3Co(OH)C_7H_5O_2 \cdot H_2O = Co_3O_4 + 3H_2O + 3CO + 3C_6H_6 + O_2$.

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

Термограмма бензоата никеля при нагревании на воздухе приведена на рис. 3. Она носит аналогичный характер.

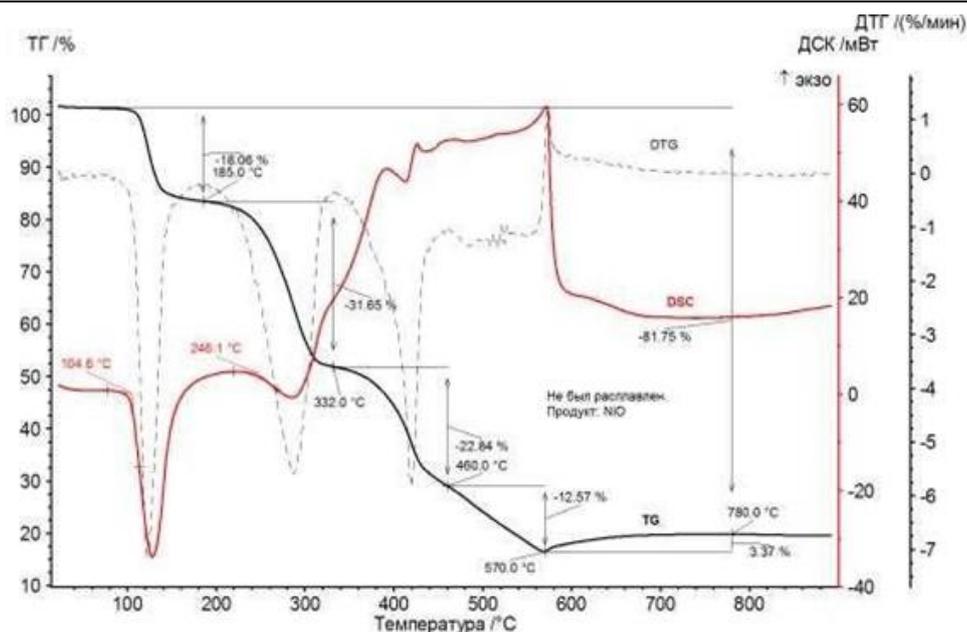


Рис. 3. Термограмма при нагревании бензоата никеля на воздухе:
 ——ТГ, - - - - ДТГ, — — ДСК

Порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата кобальта на воздухе позволила подтвердить образование фазы Co_3O_4 . Из карт распределения элементов следует, что образовавшийся Co_3O_4 имеет высокую чистоту, что согласуется с визуально однородной морфологией образца. Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Co_3O_4 имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 300–800 нм (рис. 4).

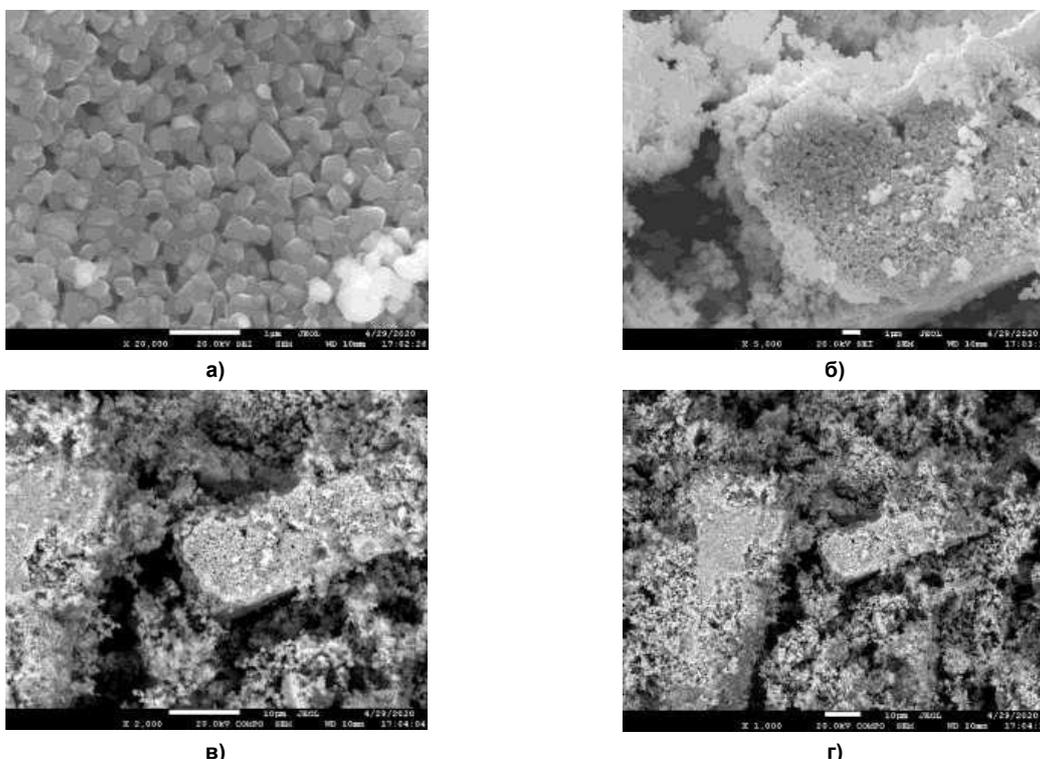


Рис. 4. Морфология Co_3O_4 , полученного после термоллиза бензоата кобальта:
 а – увеличение $\times 20000$ во вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ во вторичных электронах;
 в – увеличение $\times 2000$ в отраженных электронах, г – увеличение $\times 1000$ в отраженных электронах

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата никеля на воздухе позволила подтвердить образование фазы NiO . Из карт распределения элементов следует, что образовавшийся NiO имеет высокую чистоту, что согласуется с визуальной однородной морфологией образца.

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термолиза бензоата кобальта был проведен термический анализ в атмосфере аргона (рис. 5) при неизменных остальных параметрах съемки. Это позволило лучше исследовать процесс, так как он не осложнялся эффектами, связанными с окислением кислородом воздуха. Также в среде аргона возможно восстановление оксида до металла, что позволяет определить температуру этого процесса.

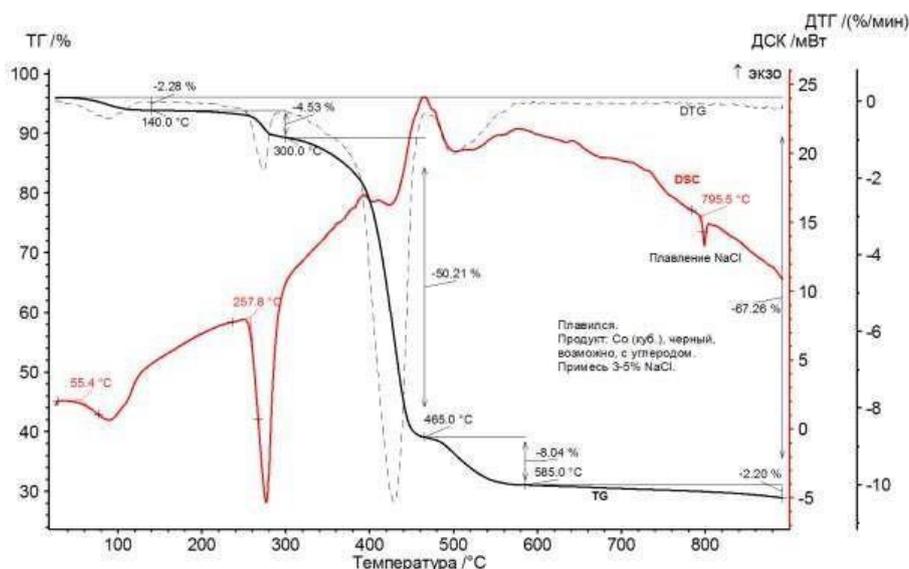


Рис. 5. Термограмма бензоата кобальта в аргоне: — ТГ, - - - - ДТГ, — ДСК

Термограмму бензоата кобальта в аргоне можно условно разделить на четыре области. Первый этап протекает в диапазоне температур 25–140 °С. Он сопровождается четкой ступенью потери массы, составляющей 2,2 масс. %, а также совпадающей 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 $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$.

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: $Co(OH)Benz \cdot H_2O$.

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 об образовании именно этих продуктов, необходимы дополнительные исследования. Также возможно предположить образование кокса, в котором содержание углерода составляет 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: $Co(OH)C_7H_5O_2 \cdot H_2O = Co + H_2O + C_6H_6 + CO + O_2$.

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 термоллиза бензоата кобальта в аргоне позволила подтвердить образование фаз Co и CoO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволяет оценить соотношение фаз как Co 85 % (масс.), CoO 15 % (масс.). Из карт распределения элементов следует, что образовавшиеся Co и CoO содержат углерод и 5 % (масс.) $NaCl$.

Применение растровой электронной микроскопии (рис. 6) позволило показать, что образовавшийся Co имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен металла, имеющих размер 1–3 мкм.

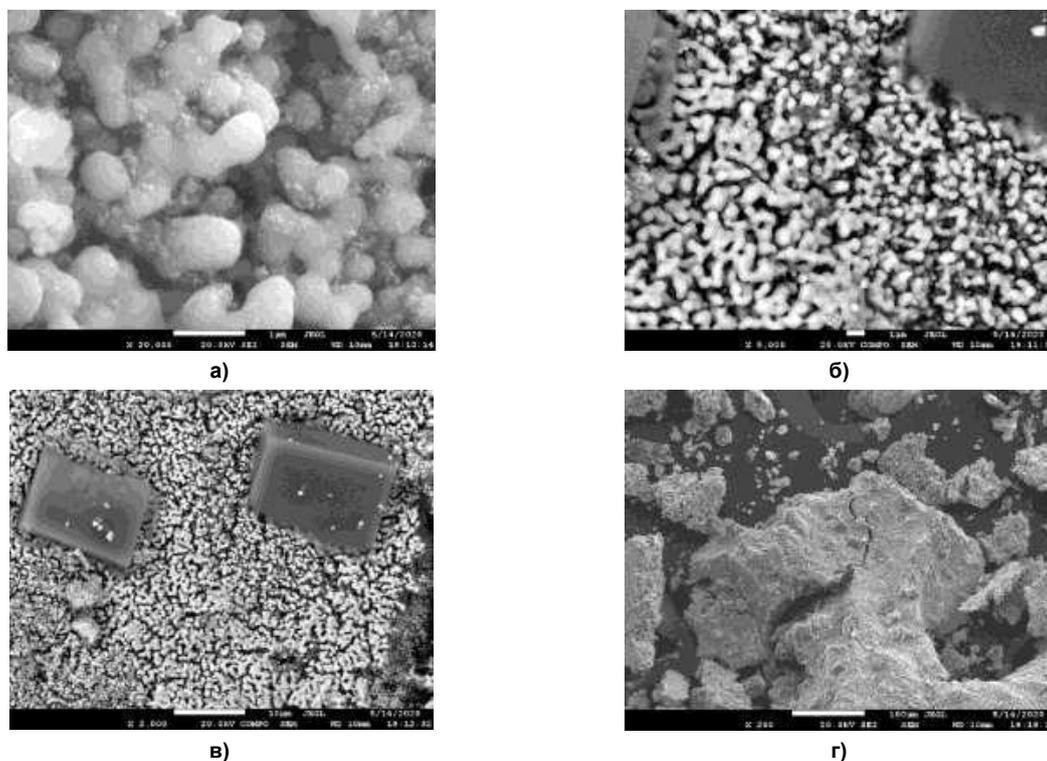


Рис. 6. Морфология Co , полученного после термоллиза бензоата кобальта:
 а – увеличение $\times 20000$ в вторичных электронах; б – увеличение $\times 5000$ в отраженных электронах;
 в – увеличение $\times 2000$ в отраженных электронах; г – увеличение $\times 200$ в вторичных электронах

Термограмма бензоата никеля при нагревании в аргоне приведена на рис. 7.

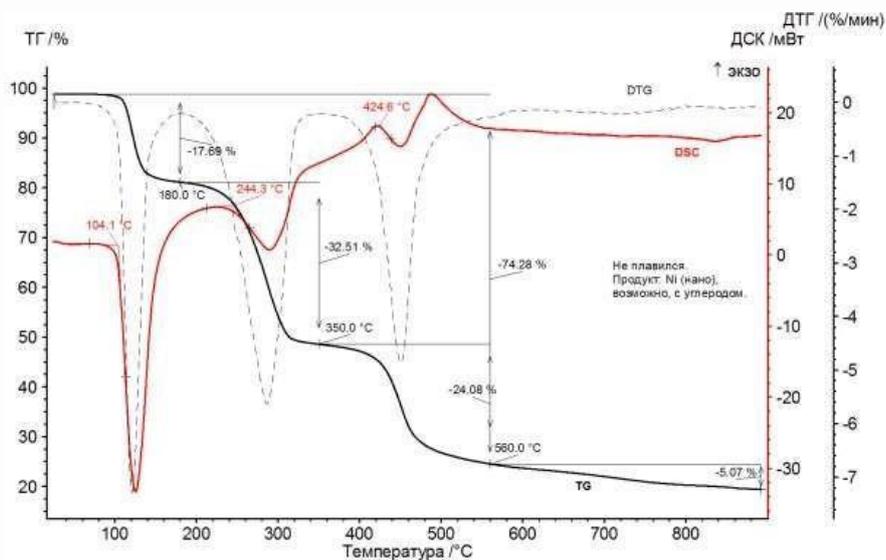


Рис. 7. Термограмма бензоата никеля в аргоне: — ТГ, - - - - ДТГ, — ДСК

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата никеля в аргоне 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 следует, что образовавшиеся 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.

Порошковая рентгенограмма бензоата меди (рис. 8) не совпадает с рентгенограммами из литературных источников.

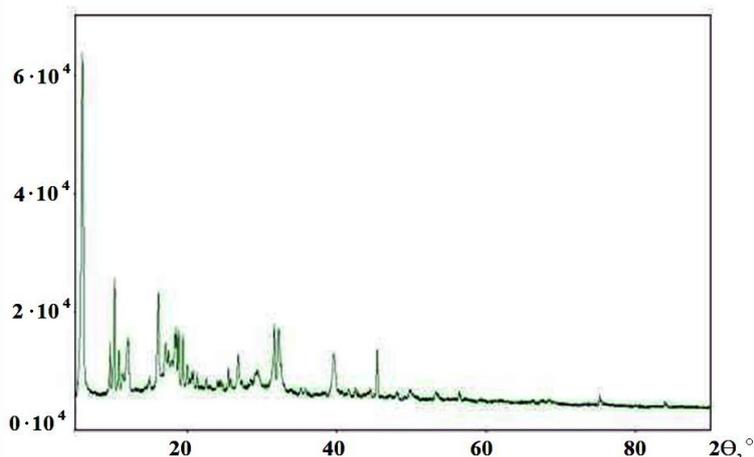


Рис. 8. Рентгенограмма бензоата меди, промытого ДМФА

Термограмма бензоата меди при нагревании на воздухе приведена на рис. 9, а его оптические изображения до и после термоанализа – на рис. 10. Из рис. 10б следует, что образец плавился в ходе нагревания до 900 °С.

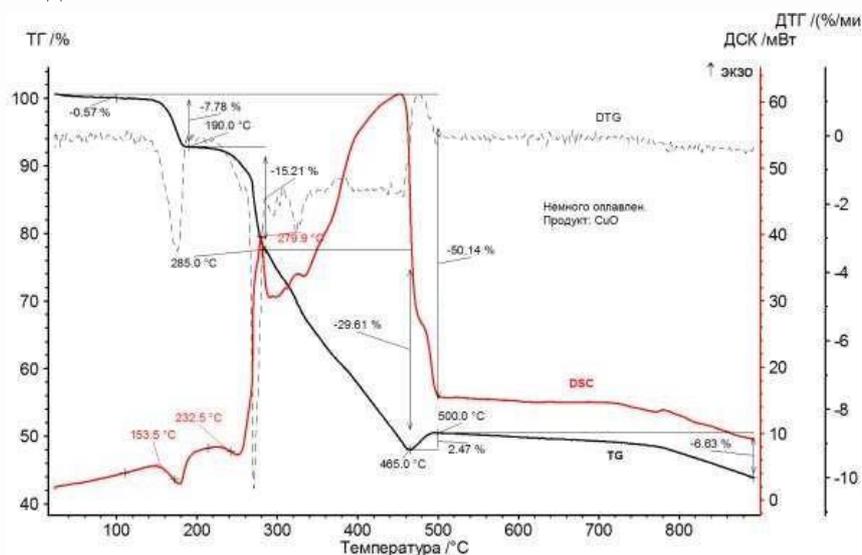


Рис. 9. Термограмма бензоата меди, промытого ДМФА: — — ТГ, — — ДТГ, — — ДСК

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 приходится на 153 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Это позволяет предположить

состав исходного соединения: $Cu(OH)Benz \cdot H_2O = Cu(OH)Benz + H_2O$. Именно для такого состава кристалла кристаллогидрата потеря составляет 8,2 % (масс.).

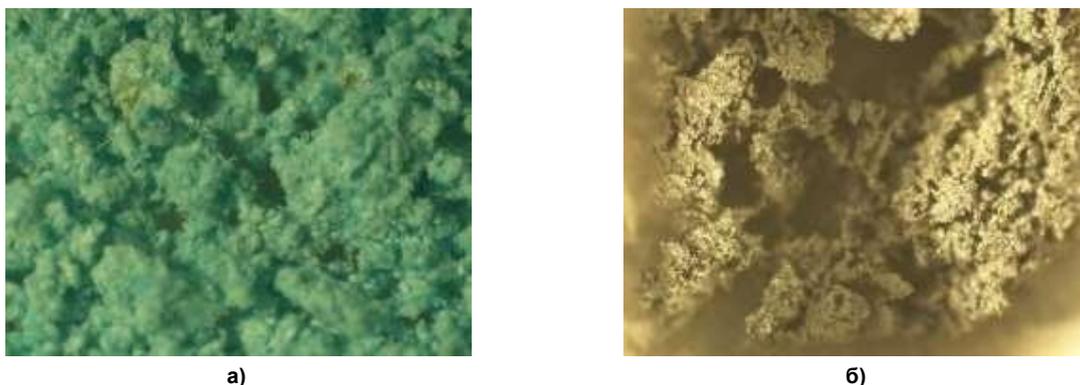


Рис. 10. Изображение бензоата меди до термоллиза (а) и после него (б) (размер фотографии 2×3 мм)

Второй этап термоллиза 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. Также возможно предположить образование кокса, в котором содержание углерода около 90 масс. %, а кислорода и водорода – 10 %. 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 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 $Cu(C_7H_5O_2)(OH) \cdot H_2O = CuO + H_2O + CO_2 + C_6H_6$.

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

Порошковая рентгенограмма продукта термоллиза бензоата меди на воздухе позволила подтвердить образование фазы CuO . Из карт распределения элементов следует, что образовавшийся CuO имеет высокую чистоту, что согласуется с визуальной однородной морфологией образца. Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся CuO имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен оксида, имеющих размер 2–10 мкм.

Для определения влияния инертной атмосферы на механизм термоллиза бензоата меди был проведен термический анализ в атмосфере аргона при неизменных остальных параметрах съемки (рис. 11).

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 приходится на 152,8 °С. Эти эффекты соответствуют потере кристаллизационной воды и аналогичны протекающим при сходных условиях процессам в $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ и $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Это позволяет предположить состав исходного соединения: $Cu(OH)Benz \cdot H_2O = Cu(OH)Benz + H_2O$.

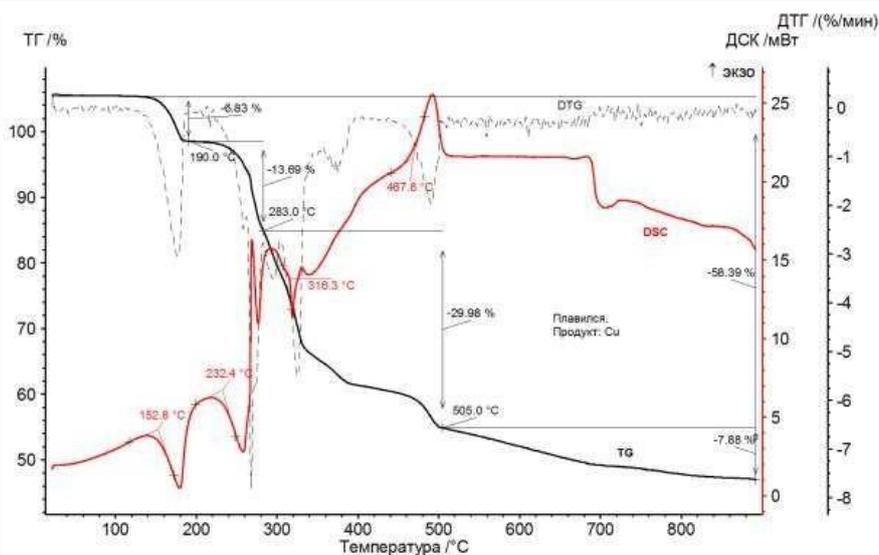


Рис. 11. Термограмма бензоата меди, промытого ДМФА, в аргоне:
— — ТГ, ---- — ДТГ, — — — — ДСК

Второй этап термолиза 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. Также возможно предположить образование кокса, в котором содержание углерода составляет около 90 % (масс.), а кислорода и водорода – 10 %. 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 этапа наблюдается сильный экзотермический эффект.

Итоговая потеря массы составляет 58,4 % (масс.). Формально можно представить итоговый процесс термолиза уравнением: $2Cu(C_7H_5O_2)(OH) \cdot H_2O = 2CuO + H_2O + 2CO_2 + 2C_6H_6$.

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

Порошковая рентгенограмма продукта термолиза бензоата меди в аргоне 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 следует, что образовавшийся CuO имеет высокую чистоту, что согласуется с визуальной однородной морфологией образца. Применение растровой электронной микроскопии позволило показать, что образовавшийся Cu имеет морфологию трехмерно связанной пористой сетки зерен металла, имеющих размер 3–7 мкм. Так как полученный путем перекристаллизации из ДМФА бензоат меди выглядел однородным изумрудно-зеленым кристаллическим порошком, сложным 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 результатами элементного анализа продукта термолиза.

Обсуждение результатов

Анализ термограмм, рентгенограмм и карт распределения элементов, а также изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, показали, 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 $Co(OH)Benz \cdot H_2O$. 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, показали, 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 $Cu(OH)Benz \cdot 4H_2O$. 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, показали, что бензоат меди, промытый ДМФА, на воздухе в диапазоне температур 25–190 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды, что позволяет предположить состав исходного соединения: $Cu(OH)Benz \cdot H_2O$. В диапазоне температур 190–285 °С происходит деструкция органической части молекулы и образование кокса. В диапазоне температур 285–465 °С происходит сгорания углерода. Рентгенограмма и карта 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, показали, что бензоат никеля на воздухе в диапазоне температур 25–185 °С претерпевает потерю кристаллизационной воды, что позволяет предположить состав исходного соединения: $NiBenz_2 \cdot 4H_2O$. 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 позволяет 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 рентгено-

граммы 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 составляет 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 составляет 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 составляет 0,3–0,5 мкм.

Рентгенофазовый анализ позволил обнаружить в образце композита, в состав которого входил бензоат меди, перекристаллизованный из ДМФА, образование фаз Cu_2O , Cu , CuO . Полнопрофильный анализ рентгенограммы по Ритвельду позволил оценить соотношение фаз как 37 % (масс.) Cu , 56 % (масс.) Cu_2O , 7 % (масс.) CuO . На изображениях, полученных с помощью электронной микроскопии, были обнаружены частицы металла, размер которых составляет 0,7–1 мкм.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. При исследовании процессов 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Установлено, что бензоаты кобальта, никеля и меди склонны переходить как в металлы, так и в оксиды в атмосфере аргона.

Литература

1. Кобрин В.С., Кузубова Л.И. Опасные органические отходы (технология управления) // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 1995. № 35. С. 1–103.

2. Кагасов В.М., Дербышева Е.К. Очистка сточных вод коксохимических предприятий. М.: Полиграфист, 2003. 189 с.

3. 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.

4. Чеканова В.Д., Фиалкова А.С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. М.: Успехи химии, 1971. 233 с.

5. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
6. Hall С.Е. Introduction to electron microscopy. New York: McGraw-Hill 1966. 397 p.
7. Hearle J.W.S., Sparrow J.T., Cross P.M. The use of the scanning electron microscope / Oxford: Pergamon Press, 1972. 278 p.
8. Locquin M.V., Langeron M., Hillman H. Handbook of microscopy. London: Butterworths & Co Ltd, 1983. 334 p.
9. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.
10. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982. 631 с.
11. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Новосибирск: Наука, 1970. 366 с.
12. Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 195 с.
13. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. В.А. Берштейна. М.: Мир, 1978. 526 с.
14. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика / пер. с англ. О.Б. Саламатиной. М.: Химия, 1989. 175 с.
15. Erdey L., Paulik F., Paulik J. Atlas of thermoanalytical curves. Budapest: Akademiai Kiado, 1973. 278 p.
16. Кольцов С.Н., Корсаков В.Г., Смирнов В.М. Практическая химия твердых веществ. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1985. 224 с.
17. Тимакова Е.В. Синтез и термические превращения салицилатов и бензоатов висмута (III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2010. 21 с.
18. Координационные полимеры γ,γ' -дипиридила и моноядерных бензоатов $M(OOCRH)_2[O(H)ME]_4$ ($M = Ni, Co$) / Р.Р. Датчук, А.А. Гринева, М.А. Уварова и др. // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64, № 10. С. 1041–1050. DOI: 10.1134/S0044457X19100039.
19. Влияние природы заместителя γ в карбоксилат-анионе на строение полимеров γ,γ' -дипиридила с моноядерными бензоатом и цимантренатом марганца(II) / М.А. Уваров, А.А. Гринева, Р.Р. Датчук, С.Е. Нефедов // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 1. С. 40–48.
20. Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В., Стоянова И.В. Координационные соединения валератов и бензоатов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с фенилацетогидразидом // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, № 10. С. 1671–1676.
21. Тимакова Е.В., Удалова Т.А., Юхин Ю.М. Экологически чистый способ получения трибензоата висмута (III) // Химия в интересах устойчивого развития. 2010, № 1. С. 79–86.

Груба Оксана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76; grubaon@susu.ru

Векессер Наталья Александровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математики и естественнонаучных дисциплин, филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» в г. Челябинске, 454015, г. Челябинск, ул. Городок-11, 1; nataly_wekesser@mail.ru

Поступила в редакцию 1 августа 2022 г.

THERMOLYSIS OF BENZOATES BASED ON COBALT, COPPER, NICKEL

O.N. Gruba¹, grubaon@susu.ru

N.A. Vekesser², nataly_wekesser@mail.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Branch of the Military Educational and Scientific Center of the Air Force "Air Force Academy named after Professor N.Ye. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin" in Chelyabinsk, Chelyabinsk, Russian Federation

The widespread use of toxic aromatic organic compounds in industry makes it necessary to remove these pollutants from wastewaters. Currently, nanocomposites are used as materials for the manufacture of anodes for electrochemical oxidation of difficult-to-oxidize organic compounds, such as phenols. The object of the study is organic salts of transition metals: cobalt, nickel, and copper benzoates in the role of possible doping additives to composite materials. Cobalt, nickel, and copper benzoates are inorganic compounds with the general formula $Me(C_6H_5COO)_2 \cdot nH_2O$. The aim of the paper is to study the synthesis features of cobalt, nickel, copper benzoates, as well as to study the thermolysis process of glassy carbon materials with additives of benzoates of 3d elements. To achieve the study aim, the following objectives have been met: the synthesis reactions of cobalt, nickel, copper benzoates have been set; the composition and structure of the synthesis products obtained have been investigated: the distribution maps for elements, as well powder radiographs and thermograms have been obtained; glass composite materials based on phenol-formaldehyde resin with additives of cobalt, nickel, and copper benzoates have been obtained; the composition and structure of glass composite materials have been investigated. To study the obtained samples, a complex of physico-chemical research methods has been used: scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, differential thermal analysis. During the study of thermolysis of cobalt, nickel, and copper benzoates, temperature intervals characteristic of the loss of recrystallized water, the transition of the substances to oxides during thermolysis in the air and in the argon atmosphere have been established. The resulting composite materials are supposed to be used as electrodes in installations for electrochemical removal of toxic aromatic organic compounds from wastewater.

Keywords: cobalt, copper, nickel compounds, benzoates, thermal analysis, thermograms, X-ray phase analysis

References

1. Kobrin V.S. Hazardous organic waste (management technology). *Ekologiya. Seriya analiticheskikh obzorov mirovoy literatury = Ecology. A Series of Analytical Reviews of World Literature*. 1995;35:1–103. (In Russ.)
2. Kagasov V.M., Derbysheva E.K. *Ochistka stochnykh vod koksokhimicheskikh predpriyatiy* [Wastewater treatment of coke chemical enterprises]. Moscow: Poligrafist. 2003. 189 p. (In Russ.)
3. Kornienko G.V., Orlina E.A., Chaenko N.V., Kornienko V.L., Maksimov N.G. The electrocatalytic oxidation of phenol in alkaline electrolyte by anodes coated with a layer of RuO₂ and TiO₂ (DSA) with participation of active forms of oxygen *in situ* generated from hydrogen peroxide and molecular oxygen. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta = Journal of the Siberian Federal University*. 2014;7:200–208. (In Russ.)
4. Chekanova V.D., Fialkova A.S. *Steklouglerod. Poluchenie, svoystva, primeneniye* [Glassy carbon. Getting, properties, application]. Moscow: Uspekhi khimii. 1971. 233 p.
5. Tarasevich M.R. *Elektrokimiya uglerodnykh materialov* [Electrochemistry of carbon materials]. M.: Nauka. 1984. 253 p.
6. Hall C.E. Introduction to electron microscopy. New York: McGraw-Hill. 1966. 397 p.
7. Hearle J.W.S., Sparrow J.T., Cross P.M. The use of the scanning electron microscope. Oxford: Pergamon Press. 1972. 278 p.
8. Locquin M.V., Langeron M., Hillman H. Handbook of microscopy. London: Butterworths & Co Ltd. 1983. 334 p.

9. Kovba L.M., Trunov V.K. *Rentgenofazovyy analiz* [X-ray phase analysis]. Moscow: MGU. 1976. 232 p.
10. Umanskiy Ya.S., Skakov Yu.A., Ivanov A.N., L.N. Rastorguev. *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnaya mikroskopiya* [Crystallography, radiography and electron microscopy. M.: Metallurgiya. 1982. 631 p.
11. Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Yu.A. Skakov. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [Radiographic and electron-optical analysis]. Novosibirsk: Nauka. 1970. 366 p.
12. Vasil'ev E.K., Nakhmanson M.S. *Kachestvennyy rentgenofazovyy analiz* [Qualitative X-ray phase analysis]. Novosibirsk: Nauka. 1986. 195 p.
13. Uandland U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal analysis methods] / translation from Eng. by V.A. Bershteyn. Moscow: Mir. 1978. 526 p.
14. Khemminger V., Khene G. *Kalorimetriya. Teoriya i praktika* [Calorimetry. Theory and practice] / translation from Eng. by O.B. Salamatina Moscow: Khimiya. 1989. 175 p.
15. Erdey L., Paulik F., Paulik J. Atlas of thermoanalytical curves. Budapest: Akademiai Kiado. 1973. 278 p.
16. Kol'tsov S.N., Korsakov V.G., Smirnov V.M. *Prakticheskaya khimiya tverdykh veshchestv* [Practical chemistry of solids]. Leningrad: Izd-vo Leningradskogo universiteta. 1985. 224 p.
17. Timakova E.V. *Sintez i termicheskie prevrashcheniya salicilatov i benzoatov vismuta(III)*. Avtoref. kand. diss. [Synthesis and thermal transformations of salicylates and benzoates of bismuth (III).] Abstract of Cand. sci. diss (Chem.). Novosibirsk, 2010. 21 p.
18. Datchuk R.R., Grineva A.A., Uvarova M.A., Yakushev I.A., Nefedov S.E., Zubavichus Y.V. Coordination polymers of γ,γ' -dipyridyl and mononuclear benzoates $M(OOCPh)_2[O(H)Me]_4$ ($M = Ni, Co$). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(10):1220–1228. DOI: 10.1134/S0036023619100036.
19. Uvarova M. A., Grineva A. A., Datchuk R. R., Nefedov S. E. The effect of the nature of substituent R in carboxylate anion on the structure of γ,γ' -dipyridyl coordination polymers with mononuclear manganese(II) benzoate and cyantrenate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(1):36–44. DOI 10.1134/S0036023620010192.
20. Koksharova T.V., Mandzii T.V., Stoyanova I.V. Coordination compounds of cobalt(II), nickel(II), and zinc(II) valerates and benzoates with phenylacetydrazide. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018;88(10):2114–2118. DOI: 10.1134/S1070363218100146.
21. Timakova E.V., Udalova T.A., Yukhin Yu.M. An environmentally friendly method for the production of bismuth(III) tribenzoate. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya = Chemistry for sustainable development*. 2010;1:79–86. (In Russ.)

Received 1 August 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Груба О.Н., Векессер Н.А. Термолиз бензоатов на основе кобальта, меди, никеля // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 113–126. DOI: 10.14529/chem220411

FOR CITATION

Gruba O.N., Vekesser N.A. Thermolysis of benzoates based on cobalt, copper, nickel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2022;14(4):113–126. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem220411
