Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Гришечкин Михаил Борисович**

**ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ  
ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ  
ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ  
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**2.6.7 - Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель д.х.н., проф. Аветисов И.Х.

**Москва - 2021 год**

**Оглавление**

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark1)

[Публикации по теме диссертации 12](#bookmark7)

1. [ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И](#bookmark9)

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕЛЛУРА И ОКСИДА ТЕЛЛУРА (IV) (обзор литературы) 14

* 1. [Основные физико-химические свойства теллура и оксида теллура (IV)](#bookmark10)

и области его применения 14

* 1. [Способы получения высокочистого теллура и оксида теллура (IV) 22](#bookmark24)
  2. [Характеристика примесного состава промышленных препаратов](#bookmark27)

[теллура и оксида теллура (IV) 30](#bookmark29)

* 1. [Выводы по разделу 1 35](#bookmark34)

1. [РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕЛЛУРА](#bookmark35)

МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ 37

* 1. [Характеристика использованных веществ и материалов 37](#bookmark38)
  2. [Разработка методики определения примесного состава препаратов Те](#bookmark41)

[и ТеО2 методом МС-ИСП 41](#bookmark43)

* 1. [Разработка технологии получения высокочистого теллура методом](#bookmark52)

[вакуумной дистилляции 56](#bookmark54)

* + 1. Дистилляция теллура в вакууме 60
    2. Дистилляция теллура в атмосфере инертного газа 64
    3. [Дистилляция теллура с добавлением хемосвязывающего агента.. 66](#bookmark66)
  1. [Выводы по разделу 2 73](#bookmark75)

1. [РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ВЫСОКОЧИСТОГО](#bookmark77) [ОКСИДА ТЕЛЛУРА (IV) МЕТОДОМ ГАЗОТРАНСПОРТНОЙ РЕАКЦИИ .... 74](#bookmark77)
   1. [Исследование процесса синтеза оксида теллура (IV) в условиях](#bookmark79)

[диффузионного массопереноса 74](#bookmark81)

* 1. [Исследование процесса синтеза оксида теллура (IV) при атмосферном](#bookmark83)давлении в условиях вынужденного массопереноса.
  2. [Разработка технологии синтеза оксида теллура (IV) при пониженном](#bookmark88)

[77](#bookmark83)

давлении (вакууме) в условиях вынужденного массопереноса 82

* + 1. [Численное моделирование реактора синтеза высокочистого](#bookmark93)

оксида теллура методом газотранспортной реакции 86

* + 1. [Синтез высокочистого ТеО2 методом газотранспортной реакции](#bookmark99)

при пониженном давлении 92

* 1. [Выводы по разделу 3 103](#bookmark112)

1. [РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ](#bookmark113)

[УЛЬТРАНИЗКОФОНОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ ... 105](#bookmark113)

* 1. [Области применения ультранизкофоновых препаратов на основе](#bookmark116)

гадолиния и методы их получения (обзор литературы) 106

* + 1. [Применение соединений гадолиния (III) в экспериментах по](#bookmark118)

поиску темной материи DarkSide 20k 106

* + 1. [Обзор методов снижения концентрации примесей урана и тория](#bookmark119)

в препаратах на основе гадолиния 107

* + 1. Методы анализа содержания урана и тория 114
  1. [Характеристика использованных веществ и материалов 116](#bookmark127)
  2. [Разработка методики определения примесного состава препаратов на](#bookmark129)

[основе Gd методом МС-ИСП 118](#bookmark131)

* 1. [Исследования по снижению концентраций урана и тория в](#bookmark144)

химических препаратах на основе гадолиния 128

* + 1. [Обзор коммерчески доступных препаратов на основе гадолиния128](#bookmark146)
    2. [Получение ультранизкофонового препарата на основе гадолиния130](#bookmark149)
  1. [Получение ультранизкофонового гибридного материала для защиты](#bookmark156)

детекторов от тепловых нейтронов 138

* + 1. Анализ коммерческих препаратов полимеров 138
    2. [Изготовление гибридного материала на основе ПММА и](#bookmark160)

препарата гадолиния 139

* + 1. Механические испытания гибридного материала 143

1. [ЗАКЛЮЧЕНИЕ 145](#bookmark167)
2. [ИТОГИ РАБОТЫ 149](#bookmark169)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ 151](#bookmark171)

ПРИЛОЖЕНИЕ А 165

[ПРИЛОЖЕНИЕ Б 177](#bookmark301)

[ПРИЛОЖЕНИЕ В 205](#bookmark313)

[ПРИЛОЖЕНИЕ Г 234](#bookmark326)

* **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате проведенных исследований были разработаны способы получения высокочистых теллура, оксида теллура (IV), хлорида гадолния (III), основанные на протекании гетерофазных процессов между газовой и конденсированной фазами.

В случае с получением высокочистого теллура реализуется процесс испарения жидкого теллура в динамическом вакууме с последующим его переносом и осаждением в виде поликристаллов в средней части реактора. Снижение концентрации селена достигается путем его связывания с металлическим цинком, предварительно добавленным к исходному теллуру. В результате образуется малолетучий побочный продукт селенид цинка, который концентрируется в кубе и не переносится с паровой фазой. С целью снижения остаточного содержания кислородных примесей процесс реализуется в реакторе с внутренней оснасткой из высокочистого графита. Полученный в результате работы высокочистый элементарный теллур с суммарной концентрацией примесей не более 1\*10-4 мас. %, включая примесь селена, может использоваться не только в качестве исходного компонента для синтеза высокочистого оксида теллура (IV), но и как компонент полупроводниковых соединений AIIBVI. Также представляет интерес получение монокристаллов теллура, демонстрирующего перспективные свойства в качестве акустооптического материала ИК- диапазона [[127,](#bookmark294) [128]](#bookmark295).

Разработан метод получения высокочистого оксида теллура (IV), основанный на окислении паров теллура высокочистым кислородом в условиях контролируемых парогазовых потоков. Первоначально процесс происходит путем формирования твердых зародышей из паровой фазы, которые осаждаются на стенки реактора и разращиваются в виде ограненных кристаллитов. Контролируемое парциальное давление кислорода позволяет управлять не только кинетикой реакции, но и нестехиометрией получаемого продукта. Процесс протекает при температурах, не допускающих

145

расплавление оксида теллура (IV), поэтому химическое взаимодействие между стенками реактора из кварцевого стекла и поликристаллическим ТеО2 отсутствует. Достоинством реакции является попутная очистка продукта от примеси селена, так как образующийся оксид селена, обладая высоким давлением пара, выводится из зоны осаждения продукта с потоками кислорода и газа-носителя, в качестве которого выступает высокочистый аргон. Получаемый конечный порошковый кристаллический препарат оксида теллура (IV) имеет химическую чистоту не ниже 99,9997 мас. % (при определении 64 примесных элементов с учетом пределов определения) и в силу технологических особенностей процесса имеет пониженную концентрацию ОН-групп. Последнее важно для использования данного препарата в технологиях изделий ИК техники. Следует отметить, что синтезированный препарат состоит из мелкодисперсного порошка с частицами размером до 5 мкм и дендритных кристаллитов размером сотни мкм. Варьируя технологические параметры и геометрию реактора, возможно достичь преимущественного образования той или иной фракции. Мелкодисперсный порошок высокочистого ТеО2 может быть перспективным сырьем в стекловолоконной технологии ИК-диапазона.

Важной особенностью разработанного процесса получения высокочистых теллура и оксида теллура (IV) является значительно сниженная экологическая нагрузка по сравнению с используемыми в настоящее время «мокрыми» методами их получения и очистки, так как в разработанных способах отсутствуют стадии растворения, осаждения и перекристаллизации материалов, требующие большого расхода концентрированных минеральных кислот.