

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2025

№ 40

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2025

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ап (Томский политехнический университет, Томск); **А.В. Восмериков** (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.М. Гурьев** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Московский государственный строительный университет, Москва); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Д.Е. Кульбакин** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Н.В. Литвяков** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Сталько** (Томский политехнический университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.В. Чердынцева** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Г. Чурина** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурzin** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **А.С. Киязев** (Томский государственный университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Танинаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слижов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 23.12.2025 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 10,8. Усл. печ. л. 14,0. Тираж 50 экз. Заказ № 6614.

Цена свободная. Дата выхода в свет 28.01.2026 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.V. Vosmerikov** (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.M. Guryev** (Siberian State Medical University); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Moscow State University of Civil Engineering, Moscow); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Stanko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchychak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdynseva** (Tomsk State University, Tomsk); **E.G. Churina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 23.12.2025. Format 70x108^{1/16}. Printed sheets 10,8. Conventional printed sheets 14,0. Circulation – 50 copies. Order N 6614.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Влияние ацетата кальция на трансформацию молекул смол в процессе крекинга гудрона	6
Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. Исследование динамики дезактивации Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды	16
Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Травкина О.С., Восмериков А.В. Исследование стабильности работы гранулированного цеолитного катализатора с иерархической структурой пор в процессе облагораживания прямогонного бензина	25
Акимов Ал.С., Журавков С.П., Акимов А.С. Синтез и свойства комплексных Ni(Co)Mo-содержащих соединений	34
Кожевников И.С., Фуфаева М.С. Реологические свойства водных растворов и криогелей на основе ПВС	44
Лоскутова Ю.В., Исанова В.А., Волкова Г.И., Юдина Н.В. Влияние магнитной обработки и оксигидратов железа на структурно-реологические свойства нефти	53
Овсянникова В.С., Фуфаева М.С. Влияние глицерина и борной кислоты в составе криогелей поливинилового спирта и крахмала на их биоразложение в почве, численность микрофлоры и рост растений	64
Серебренникова О.В., Красноярова Н.А. Постприогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы древовидной	75
Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Серебренникова О.В. Сезонные изменения состава биогенных органических соединений в водах низинного болота Западной Сибири	84
Халипова О.С., Кузнецова С.А. Перспективы применения машинного обучения для прогнозирования свойств и условий синтеза тонкопленочных материалов на основе диоксида титана для фотокатализа	93
Леденёв М.М., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия Ba_2YAlO_5 , активированных ионами европия (III)	102
Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Пицан А.П., Ботвина Т.М. Исследование фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	110
Лютова Е.С., Агуленко К.С., Борилю Л.П., Бузав А.А., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства сферических биокомпозитов $\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5/\text{Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250	119
Gulevich S.A., Shcherbakova-Sandu M.P., Meshcheryakov E.P., Abzaev Yu.A., Guda S.A., Buzav A.A., Borilo L.P., Knyazev A.S., Kurzina I.A. Evolutionary prediction and experimental identification of stable phases in $\text{Pd}-\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bimetallic catalysts	131
Щербакова-Санду М.П., Гулевич С.А., Мещеряков Е.П., Абзаев Ю.А., Гуда С.А., Бузав А.А., Борилю Л.П., Князев А.С., Курзина И.А. Комбинация USPEX/DFT-подхода и РФА для идентификации стабильных фаз $\text{Pd}-\text{Fe}$	143
Sadykov R.T., Ukhov A.E., Mikhailichenko A.A., Lytkina D.N., Bakibaev A.A., Kurzina I.A. Synthesis and structural-morphological study of composite materials based on mesoporous bioglass and cucurbit[n]urils	157
Амеличкин И.В., Каракчиева Н.И., Клопотов А.А., Сачков В.И., Абзаев Ю.А. Термодинамический анализ соединений системы $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Zr}$: применение модели Миедемы для прогнозирования свойств	164

CONTENTS

Goncharov A.V., Krivtsov E.B. The effect of calcium acetate on the transformation of resin molecules during vacuum residue cracking	6
Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Study of the dynamics of deactivation of Mn-containing zeolite catalyst in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons	16
Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Travkina O.S., Vosmerikov A.V. Study of stability of granulated zeolite catalyst with hierarchical pore structure in the process of straight-run gasoline upgrading	25
Akimov Al.S., Zhuravkov S.P., Akimov A.S. Synthesis and properties of complex Ni(CO)Mo-containing compounds	34
Kozhevnikov I.S., Fufaeva M.S. Rheological properties of aqueous solutions and cryogels based on PVA	44
Loskutova Yu.V., Isanova V.A., Volkova G.I., Yudina N.V. The influence of magnetic treatment, iron oxides and oxyhydrates on the rheological properties of oil	53
Ovsyannikova V.S., Fufaeva M.S. The effect of glycerol and boric acid in the composition of polyvinyl alcohol and starch cryogels on their biodegradation in soil, the number of microflora and plant growth	64
Serebrennikova O.V., Krasnoyarova N.A. Postpyrogenic changes in the content and composition of steroids and triterpenoids in the leaves of <i>Caragana Arborescens</i>	75
Strelnikova E.B., Russkikh I.V., Serebrennikova O.V. Seasonal changes in the composition of biogenic organic compounds in the waters of a low-land swamp in Western Siberia	84
Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. The potential of applying machine learning techniques to predict the properties and synthesis conditions of thin-film materials based on titanium dioxide for photocatalytic applications	93
Ledenev M.M., Mishenina L.N. Investigation of the formation of crystallophosphores based on barium-yttrium aluminate Ba_2YAlO_5 activated by europium(III) ions	102
Selyunina L.A., Mishenina L.N., Pitsan A.P., Botvina T.M. Study of phase formation in the $CaO-MgO-Al_2O_3$ system	110
Lyutova E.S., Agulenko K.S., Borilo L.P., Buzaev A.A., Spivakova L.N. Synthesis and properties of spherical $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ biocomposites based on cation exchange resin Tokem-250	119
Gulevich S.A., Shcherbakova-Sandu M.P., Meshcheryakov E.P., Abzaev Yu.A., Guda S.A., Buzaev A.A., Borilo L.P., Knyazev A.S., Kurzina I.A. Evolutionary prediction and experimental identification of stable phases in $Pd-Ni/\gamma-Al_2O_3$ bimetallic catalysts	131
Shcherbakova-Sandu M.P., Gulevich S.A., Meshcheryakov E.P., Abzaev Yu.A., Guda S.A., Buzaev A.A., Borilo L.P., Knyazev A.S., Kurzina I.A. Combining USPEX/DFT Approach and XRD for Identifying Stable Pd-Fe Phases	143
Sadykov R.T., Ukhov A.E., Mikhailichenko A.A., Lytkina D.N., Bakibaev A.A., Kurzina I.A. Synthesis and structural-morphological study of composite materials based on mesoporous bioglass and cucurbit[n]urils	157
Amelichkin I.V., Karakchieva N.I., Klopotov A.A., Sachkov V.I., Abzaev Yu.A. Thermodynamic analysis of compounds in the Ti-Al-Zr system: application of Miedema's model for property prediction	164

Научная статья
УДК 665.642.3
doi: 10.17223/24135542/40/1

Влияние ацетата кальция на трансформацию молекул смол в процессе крекинга гудрона

Алексей Викторович Гончаров¹, Евгений Борисович Кривцов²

^{1, 2} *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*

¹ *mad111-2011@mail.ru*

² *john@ipc.tsc.ru*

Аннотация. Исследованы превращения смол остатка атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Омском НПЗ в процессе термического крекинга при температуре 500°C и продолжительности 45 мин в присутствии добавки ацетата кальция. Показаны характерные изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества добавки. Установлено, что применение ацетата кальция в количествах, не превышающих 0,32 мас. %, приводит к увеличению глубины деструкции смол. С использованием данных ¹Н-ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и результатов измерения молекулярной массы определены структурно-групповые параметры молекул смол исходного гудрона и продуктов крекинга при различных количествах добавки. Молекулы смол становятся более компактными вследствие деструкции насыщенных циклов и алифатических фрагментов, что, в свою очередь, способствует увеличению содержания масел в составе жидких продуктов крекинга.

Ключевые слова: гудрон, крекинг, ацетат кальция, смолы, структурно-групповые параметры

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031200185-6).

Для цитирования: Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Влияние ацетата кальция на трансформацию молекул смол в процессе крекинга гудрона // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 6–15. doi: 10.17223/24135542/40/1

Original article
doi: 10.17223/24135542/40/1

The effect of calcium acetate on the transformation of resin molecules during vacuum residue cracking

Aleksei V. Goncharov¹, Evgenii B. Krivtsov²

^{1, 2} *Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*

¹mad111-2011@mail.ru

²john@ipc.tsc.ru

Abstract. This paper examines the transformation of resins from atmospheric-vacuum distillation residue at the Omsk Oil Refinery during thermal cracking at 500°C for 45 minutes in the presence of calcium acetate. Characteristic changes in the composition of the cracking products are demonstrated depending on the additive amount. It was found that the use of calcium acetate in quantities not exceeding 0.32% by weight leads to an increase in the depth of resin degradation. Using ¹H-NMR spectroscopy, elemental analysis, and molecular weight measurements, the structural-group parameters of the resin molecules in the feedstock vacuum residue and cracking products were determined at various additive amounts. Resin molecules become more compact due to the destruction of saturated rings and aliphatic fragments, which in turn contributes to an increase in the oil content of liquid cracking products.

Keywords: vacuum residue, cracking, calcium acetate, resins, structural-group parameters

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031200185-6).

For citation: Goncharov, A.V., Krivtsov, E.B. The effect of calcium acetate on the transformation of resin molecules during vacuum residue cracking. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 6–15. doi: 10.17223/24135542/40/1

Введение

В настоящее время в связи с тенденцией утяжеления добываемой нефти увеличивается доля нефтяных остатков, таких как мазуты и гудроны, в балансе нефтепереработки. При этом проблемы переработки такого нефтяного сырья обусловлены высоким содержанием в нем высокомолекулярных соединений, в частности смол, содержание которых может превышать 30–40 мас. % [1–3]. Имея большую молекулярную массу, такие соединения при переработке склонны к конденсации и дальнейшему образованию кокса [4, 5]. Кроме того, в составе молекул концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье, которые способствуют дезактивации катализаторов, в связи с чем достичь высокой глубины переработки тяжелого углеводородного сырья с помощью каталитических технологий сложно [6, 7].

Для решения проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья предлагаются различные подходы с использованием как каталитических, так и термических процессов [8–11], которые не утратили актуальности, поскольку до сих пор крекинг является основой существующих промышленных процессов. Эффективность термических процессов преобразования вакуумных остатков (висбрекинг, коксование и пр.) можно повышать, используя различные добавки, которые могут инициировать радикально-цепные реакции крекинга нефтяного сырья [12, 13]. Кроме того, данные соединения могут выступать в качестве поверхности, на которой протекает накопление продуктов кон-

денсации смолисто-асфальтеновых компонентов, что приводит к увеличению атомного отношения Н/С в продуктах крекинга и, как следствие, способствуют увеличению выхода светлых фракций. В качестве таких добавок могут использоваться относительно дешевые соли и минералы [14, 15], в частности кальция как одного из самых распространенных металлов, соли которого (ацетаты, формиаты) стоят относительно недорого, а их продукты распада способны влиять на реакционную способность активных парамагнитных центров высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков.

Однако недостаток знаний о реакционной способности смол в таких процессах, их роли и влиянии на протекание реакций крекинга углеводородов обуславливает необходимость проведения представленных исследований.

Для повышения эффективности базовых технологий переработки тяжелого нефтяного сырья необходима информация о природе изменений, которые происходят в смолах в различных процессах. Основу исследований в этой области составляют работы [16–19], направленные на сравнительную характеристику строения исходных смол и продуктов их превращений в термических процессах, причем как индивидуальных смол, так и в составе нефтяного сырья. Полученные результаты позволяют выявить закономерности термических преобразований смолистых веществ и получить данные о термической устойчивости структурных фрагментов их молекул.

Цель данной работы – исследование превращения смол гудрона Омского НПЗ в процессе крекинга в присутствии различного количества добавки ацетата кальция.

Методы

Объектом исследования стал сернистый гудрон Омского НПЗ (ОГ), содержание серы в котором составляет 1,80 мас. %, а содержание высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) – 34,2 мас. %. Достаточно низкое значение Н/С = 1,54 указывает на то, что в его составе содержится значительное количество циклических и ароматических структур (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики объекта исследования

Содержание S, мас. %	Н/С	Вещественный состав, мас. %			Фракционный состав, мас. %		
		масла	смолы	асфальтены	$T_{пл.}$, °С	200–360°С	> 360°С
1,80	1,54	65,8	33,1	1,1	68,3	отс.	100,0

В данной работе в качестве добавки, инициирующей процесс крекинга, использовали ацетат кальция $((CH_3COO)_2Ca)$.

Термический крекинг гудрона проводили в реакторе закрытого типа, объем которого составляет 12 см^3 . Масса навески гудрона – 7 г. Крекинг проводили в оптимальных условиях, установленных в ранее проведенных исследованиях [20]: температура термообработки гудронов 500°C , продолжительность – 45 мин. Количество добавки ацетата кальция определялось

согласно молярному отношению кальция к сере: 1:50, 1:40, 1:30, 1:10 и 1:1, и, как следствие, навеска ацетата кальция составляла 0,19; 0,25; 0,32; 0,97; 9,75 мас. % от массы навески объекта исследования.

Определение вещественного состава гудрона и продуктов его крекинга проводили по стандартной методике. Асфальтены осаждали “холодным” методом Гольде. Содержание смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт наносили на активированный силикагель АСК и помещали в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) н-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

Структурно-групповой анализ (СГА) смол, выделенных из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и данных спектроскопии протонного магнитного резонанса (1Н-ЯМР). Содержание С, Н, N, S и O устанавливали с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Германия).

Молекулярную массу смол измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН.

Спектры 1Н-ЯМР регистрировали с помощью фурье-спектрометра AVANCE III HD (400 МГц) фирмы Bruker (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

Результаты

Гудрон Омского НПЗ содержит в своем составе значительное количество смол (33,1 мас. %), вследствие чего основные превращения его компонентов будут зависеть преимущественно от их термической стабильности. В ранее проведенной работе [20] были установлены оптимальные условия крекинга гудрона Омского НПЗ. Показано, что термическая обработка мазута способствует интенсивному протеканию реакций деструкции смол с образованием газообразных продуктов и конденсации асфальтенов в твердый коксоподобный продукт.

При добавлении небольшого количества ацетата кальция (0,19 мас. %) замедляются реакции конденсации смол (табл. 2) в асфальтены (доля смол в составе жидких продуктов крекинга увеличивается до 17,0 мас. %). Увеличение количества добавки ацетата кальция до 0,25–0,32 мас. % способствует замедлению конденсации новообразованных асфальтенов (содержание асфальтенов увеличилось на 2,0 и 3,1 мас. % относительно крекинга в присутствии 0,19 мас. % добавки ацетата кальция) в твердые коксоподобные продукты, их выход снизился на 1,4 мас. %. Таким образом, можно сделать вывод, что применение ацетата кальция в количестве 0,19–0,32 мас. % способствует замедлению реакций конденсации компонентов сырья по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс. Вероятно, это связано с тем,

что крупные радикалы, образующиеся при крекинге молекул смол и асфальтенов, взаимодействуют с ацетоном, образующимся при термическом распаде ацетата кальция, в результате чего реакции конденсации (т.е. взаимодействие этих радикалов друг с другом) замедляются [21].

Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к ускорению реакций конденсации смол в асфальтены, а также крекинга компонентов гудрона с образованием газообразных продуктов.

Таблица 2

Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ в присутствии ацетата кальция

Условия	Содержание, мас. %					
	газ	жидкость	кокс	масла	смолы	асфальтены
Исходный гудрон	0,0	100,0	0,0	65,8	33,1	1,1
Крекинг	11,8	77,1	11,1	59,1	15,1	2,9
+ 0,19 мас. %	12,9	74,9	12,2	57,4	17,0	0,5
+ 0,25 мас. %	13,3	75,9	10,8	57,2	16,2	2,5
+ 0,32 мас. %	13,5	75,7	10,8	57,2	14,9	3,6
+ 0,97 мас. %	14,8	73,8	11,4	57,7	12,6	3,5
+ 9,75 мас. %	21,5	64,3	14,2	53,6	9,1	1,6

Для оценки изменения строения усредненных молекул смол в результате термической обработки гудрона Омского НПЗ в присутствии добавки ацетата кальция был проведен их структурно-групповой анализ (табл. 3). Установлено, что молекулярная масса смол составляет 639 а.е.м., усредненная молекула состоит из одной-двух блочных структур ($m_a = 1,52$) и содержит 10 колец – 3 ароматических и 7 нафтеновых. Атомное отношение H/C составляет всего 1,25. Углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур ($f_a = 29,81\%$). Значение C_a указывает, что одна усредненная молекула смол содержит шесть атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу.

При термообработке гудрона молекулярная масса усредненной молекулы смол снижается практически в 1,5 раза. Число блоков в молекуле не уменьшается, однако общее число колец сокращается до 8,08 (ароматических до 3,38; нафтеновых до 4,70), преимущественно за счет разрушения двух нафтеновых циклов, вследствие чего увеличивается доля атомов углерода в ароматических фрагментах на 21,31%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 2,56 до 0,86, за счет чего отношение H/C также снижается до 1,07. Количество атомов азота и серы в усредненной молекуле изменяется незначительно.

При крекинге гудрона Омского НПЗ в присутствии 0,19 мас. % ацетата кальция происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы смол до 423 а.е.м. Наблюдается увеличение числа атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) с 2,56 до 7,01, вероятно, это связано с деструкцией нафтеновых циклов, так как их количество снизилось в 3 раза (в сравнении со смолами исходного гудрона), что также приводит к снижению общего

числа циклов с 10 до 5, а также способствует увеличению ароматичности молекул смол (f_a равен 54,93).

Таблица 3

Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (500°C, 45 мин)

Показатель		Условия						
		исходный	крекинг	+ 0,19 мас. %	+ 0,25 мас. %	+ 0,32 мас. %	+ 0,97 мас. %	+ 9,75 мас. %
Молекулярная масса	а.е.м.	639	411	423	382	338	296	277
	C	43,59	29,15	28,69	26,04	23,09	20,26	19,01
Число атомов в средней молекуле	H	53,82	31,39	32,27	29,67	26,39	23,37	22,31
	N	0,51	0,61	0,26	0,28	0,34	0,31	0,29
	S	0,34	0,41	0,28	0,24	0,21	0,19	0,16
	O	2,74	2,12	2,10	1,74	1,43	1,20	1,07
Число блоков в молекуле	m_a	1,52	1,57	1,58	1,50	1,43	1,33	1,29
Кольцевой состав	K_o	10,39	8,08	5,04	4,63	4,12	3,83	3,59
	K_a	3,06	3,38	3,52	3,13	2,82	2,34	2,12
	$K_{\text{нас}}$	7,33	4,70	1,52	1,50	1,30	1,49	1,47
Фактор ароматичности	f_a	29,81	51,12	54,93	54,28	55,33	53,50	52,38
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	C_a	12,99	14,90	15,76	14,13	12,78	10,84	9,96
	C_n	28,03	13,39	5,92	5,85	5,12	5,90	5,84
	$C_{\text{пп}}$	2,56	0,86	7,01	6,06	5,19	3,52	3,22
	C_{α}	6,35	5,73	5,18	4,83	4,23	3,78	3,93
	C_{γ}	2,56	0,86	1,41	1,47	0,91	0,74	0,63
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,62	0,49	0,43	0,44	0,41	0,42	0,46
	H/C	1,23	1,07	1,12	1,14	1,14	1,15	1,17

Примечание. C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; $C_{\text{пп}}$ – углерод в алифатических фрагментах; C_a – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; C_{γ} – число атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических, $K_{\text{нас}}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

Молекулярная масса усредненных молекул смол, выделенных из жидких продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (0,25 % мас.) снижается до 382 а.е.м. Усредненные молекулы смол состоят из одного или двух блоков ($m_a = 1,58$). В качестве структурных блоков выступают пентациклические фрагменты ($K_o = 5,04$), состоящие преимущественно из трех-четырех ароматических ($K_a = 3,52$) и одного-двух нафтенового циклов ($K_{\text{нас}} = 1,52$). Число метильных групп, не соединенных с ароматическими ядрами, в структурном блоке усредненной молекулы смол близко к единице ($C_{\gamma} = 1,47$). Это указывает на небольшую длину алифатического заместителя. Число атомов азота и кислорода в усредненной молекуле снижается практически в 2 раза по сравнению с исходными смолами.

Дальнейшее увеличение количества добавки ацетата кальция до 9,75 мас. % приводит к снижению молекулярной массы смол более чем в 2 раза относительно исходного значения. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом молекула состоит из двух ароматических ($K_a = 2,12$) и одного-двух нафтеновых циклов ($K_{nac} = 1,47$), что приводит к незначительному снижению ароматичности молекулы (f_a) до 52,38%. Алкильные заместители в рассматриваемых блоках содержат 3 атома углерода. Снижается содержание атомов азота в усредненной молекуле смол с 0,51 до 0,29 и кислорода до 1,07. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0,46. Снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле смол может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов, которые накапливаются в составе масел, а также конденсируются в твердые продукты крекинга.

Заключение

Проведен сравнительный анализ состава продуктов термического крекинга сернистого гудрона Омского НПЗ при температуре 500°C и крекинга в присутствии добавки ацетата кальция. Показано, что при увеличении количества добавки значительно изменяются материальный баланс процесса и компонентный состав жидких продуктов крекинга гудрона. Введение в реакционную зону ацетата кальция в количестве до 0,32 мас. % способствует замедлению реакций газообразования и конденсации компонентов сырья по маршруту масла → смолы → асфальтены → кокс за счет взаимодействия макрорадикалов, образованных при деструкции смол и асфальтенов, с продуктами разложения ацетата кальция.

Из данных структурно-группового анализа смол установлено, что усредненные молекулы смол претерпевают схожие изменения структурно-групповых параметров как при термообработке, так и при крекинге в присутствии ацетата кальция: снижение молекулярной массы вследствие деструкции нафтеновых циклов в составе структурных блоков, а также отрыва алифатических заместителей, в результате чего молекулы становятся сконденсированными и более ароматичными. Кроме того, при крекинге в присутствии 0,97 и 9,75 мас. % ацетата кальция одновременное снижение количества ароматических структур и атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать об удалении серосодержащих структурных фрагментов смол (производных тиофена), которые в дальнейшем накапливаются в составе масел.

Список источников

1. Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M. Simulation of Petroleum Residue Hydroconversion in a Continuous Pilot Unit Using Batch Reactor Experiments and a Cold Mock-Up // Industrial & Engineering Chemistry Research 2014. Vol. 53. P. 15852–15861.
2. Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shamai M. Birch Reduction of Asphaltenes // Synthesis of Hydroasphaltenes. Energy Fuels. 2019. Vol. 33. P. 8040–8044.

3. Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A. Characteristics of High-Molecular-Weight Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water // Solid Fuel Chemistry. 2024. Vol. 58 (2). P. 103–110.
4. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Тухватуллина А.З., Юсупова Т.Н. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы их коксования // Экспозиция Нефть Газ. 2012. Т. 7, № 25. С. 22–26.
5. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Головко А.К., Меленевский В.Н. Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолиза смол и асфальтенов усинской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инженеринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 6. С. 106–117.
6. Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene // Energy Fuels. 2017. Vol. 31 (4). P. 3868–3877.
7. Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. Vacuum Residue Thermal Cracking: Product Yield Determination and Characterization Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectrometry and a Fluidized Bed Reactor // Energy Fuels. 2018. Vol. 32 (2). P. 1348–1357.
8. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue // Fuel processing Technology. 2018. Vol. 181. P. 331–339.
9. Cabrales-Navarro F., Pereira-Almao P. Catalytic Steam Cracking of a Deasphalting Vacuum Residue Using a Ni/K Ultradispersed Catalyst // Energy Fuels. 2017. Vol. 31 (3). P. 3121–3131.
10. Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao S., Biney B.W., Ibrahim U.K., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue // Fuel. 2021. Vol. 304. Art. 121365.
11. Zhang Y., Yu D., Li W., Gao S., Xu G., Zhou H., Chen J. Fundamental study of cracking gasification process for comprehensive utilization of vacuum residue // Fuel. 2013. Vol. 112. P. 1318–1325.
12. Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue // Petroleum Chemistry. 2020. Vol. 60 (3). P. 358–364.
13. Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 129. P. 91–97.
14. Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal // Carbon Resources Conversion. 2021. Vol. 4. P. 142–149.
15. Adanez J., de Diego L.F., Garcia-Labiano F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere // Fuel. 1999. Vol. 78. P. 583–592.
16. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. Influence of Asphaltene on the Residue Hydrotreating Reaction // Energy Fuels. 2010. Vol. 24. P. 5008–5011.
17. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments // Energy Fuels. 2009. Vol. 23 (9). P. 4486–4495.
18. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 295. P. 89–94.
19. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene // Catalysis Today. 2020. Vol. 353. P. 112–118.
20. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Calculation of the Rate Constants of Thermal Cracking and Condensation Reactions of High-Sulfur Tar Asphaltenes // Solid Fuel Chemistry. 2022. Vol. 56 (2). P. 108–115.

21. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Changes in the Molecular Structure of Asphaltenes in the Process of Tar Craking in the Presence of Calcium Acetate // Solid Fuel Chemistry. 2025. Vol. 59 (3). P. 220–226.

References

1. Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M. Simulation of Petroleum Residue Hydroconversion in a Continuous Pilot Unit Using Batch Reactor Experiments and a Cold Mock-Up. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, 53, 15852–15861.
2. Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shamai M. Birch Reduction of Asphaltenes. *Synthesis of Hydroasphaltenes. Energy Fuels*. 2019, 33, 8040–8044.
3. Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A. Characteristics of High-Molecular-Weight Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water. *Solid Fuel Chemistry*. 2024, 58, 2. 103–110.
4. Kemalov R.A., Kemalov A.F., Tukhvatullina A.Z., Yusupova T.N. Vliyanie sostava vysokovyzkikh neftey na protsessy ikh koksovaniya [Effect of high-viscosity oils composition on coking process]. *Ekspozitsiya Neft Gaz*. 2012. Vol. 7. No. 25. P. 22–26.
5. Antipenko V.R., Grinko A.A., Golovko A.K., Melenevsky V.N. Sravnitel'naya kharakteristika nerastvorimykh produktov avtoklavnogo termoliza smol i asfaltenov usinskoy nefti [Comparative characteristics of insoluble products obtained by autoclave thermolysis of resins and asphaltenes from the Usinskaya oil]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2018. Vol. 329. No. 6. P. 106–117.
6. Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking of a Colombian Vacuum Residue and Its Maltenes and Asphaltenes Fractions in Toluene. *Energy Fuels*. 2017, 31, 4, 3868–3877.
7. Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. Vacuum Residue Thermal Cracking: Product Yield Determination and Characterization Using Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectrometry and a Fluidized Bed Reactor. *Energy Fuels*. 2018, 32, 2, 1348–1357.
8. Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue. *Fuel Processing Technology*. 2018, 181, 331–339.
9. Cabrales-Navarro F., Pereira-Almao P. Catalytic Steam Cracking of a Deasphalting Vacuum Residue Using a Ni/K Ultradispersed Catalyst. *Energy Fuels*. 2017, 31, 3, 3121–3131.
10. Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao S., Biney B.W., Ibrahim U.K., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue. *Fuel*. 2021, 304, 121365.
11. Zhang Y., Yu D., Li W., Gao S., Xu G., Zhou H., Chen J. Fundamental study of cracking gasification process for comprehensive utilization of vacuum residue. *Fuel*. 2013, 112, 1318–1325.
12. Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of Styrene Additives on the Cracking Kinetics of Components of High-Sulfur Vacuum Residue. *Petroleum Chemistry*. 2020, 60, 3, 358–364.
13. Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material. *Fuel Processing Technology*. 2015, 129, 91 – 97.
14. Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal. *Carbon Resources Conversion*. 2021, 4, 142 – 149.
15. Adanez J., de Diego L.F., Garcia-Labiano F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere. *Fuel*. 1999, 78, 583 – 592.
16. Sun Y.D., Yang C.H., Zhao H., Shan H.H., Shen B.X. Influence of Asphaltene on the Residue Hydrotreating Reaction. *Energy Fuels*. 2010, 24, 5008–5011.

17. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy Fuels.* 2009, 23, 9, 4486–4495.
18. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua Applied Catalysis A: General. 2005, 295, 89–94.
19. Pham H.H., Nguyen N.T., Go K.S., Park S., Nho N.S., Kim G.T., Lee C.W., Felix G. Kinetic study of thermal and catalytic hydrocracking of asphaltene. *Catalysis Today.* 2020, 353, 112–118.
20. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Calculation of the Rate Constants of Thermal Cracking and Condensation Reactions of High-Sulfur Tar Asphaltenes. *Solid Fuel Chemistry.* 2022, 56, 2, 108–115.
21. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Changes in the Molecular Structure of Asphaltenes in the Process of Tar Craking in the Presence of Calcium Acetate. *Solid Fuel Chemistry.* 2025, 59, 3, 220–226.

Сведения об авторах:

Гончаров Алексей Викторович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: mad111-2011@mail.ru

Кривцов Евгений Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: john@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Goncharov Aleksei V. – Ph.D., Researcher, Laboratory of Hydrocarbons and High-Molecular Compounds of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mad111-2011@mail.ru

Krivtsov Evgenii B. – Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Hydrocarbons and High-Molecular Compounds of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: john@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 12.09.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 12.09.2025; accepted for publication 03.12.2025*

Научная статья

УДК 542.8:544.14:544-16:544.47:544.344

doi: 10.17223/24135542/40/2

Исследование динамики дезактивации Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды

Людмила Николаевна Восмерикова¹,
Антон Александрович Восмериков²,
Яков Евгеньевич Барбашин³,
Александр Владимирович Восмериков⁴

^{1, 2, 3, 4} Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

⁴ Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ lkplu@ipc.tsc.ru

² antonvosmerikov@gmail.com

³ dmpr@ipc.tsc.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Аннотация. Изучен процесс коксообразования, протекающий на поверхности марганецсодержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. С помощью методов термодесорбции аммиака и дифференциального термического анализа показано, что существенное изменение кислотных характеристик катализатора и образование коксовых отложений на его поверхности происходят в первые часы работы. Установлено, что образующийся на поверхности катализатора кокс характеризуется невысокой степенью поликонденсации. Показано, что марганецсодержащий цеолитный катализатор обладает высокой селективностью и относительно высокой стабильностью работы в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды.

Ключевые слова: пропан, олефиновые углеводороды, активность, селективность, стабильность, продукты уплотнения, кокс

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР 121031200182-5).

Для цитирования: Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. Исследование динамики дезактивации Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 16–24. doi: 10.17223/24135542/40/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/2

Study of the dynamics of deactivation of Mn-containing zeolite catalyst in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons

**Ludmila N. Vosmerikova¹, Anton A. Vosmerikov²,
Yakov E. Barashin³, Alexander V. Vosmerikov⁴**

^{1, 2, 3, 4} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

⁴ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ lkplu@ipc.tsc.ru

² antonyosmerikov@gmail.com

³ dmgs@ipc.tsc.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Abstract. The coke formation process occurring on the surface of a manganese-containing zeolite catalyst during the conversion of propane to olefinic hydrocarbons was studied. Using ammonia thermal desorption and differential thermal analysis, it was shown that a significant change in the catalyst's acidic properties and the formation of coke deposits on its surface occur within the first hours of operation. The coke formed on the catalyst surface was found to be characterized by a low degree of polycondensation. The manganese-containing zeolite catalyst was shown to exhibit high selectivity and relatively high operational stability during the conversion of propane to olefinic hydrocarbons.

Keywords: propane, olefinic hydrocarbons, activity, selectivity, stability, compaction products, coke

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (НИОКР 121031200182-5).

For citation: Vosmerikova, L.N., Vosmerikov, A.A., Barashin, Ya.E., Vosmerikov, A.V. Study of the dynamics of deactivation of Mn-containing zeolite catalyst in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 16–24. doi: 10.17223/24135542/40/2

Введение

Олефиновые углеводороды (алкены) широко используются в химической промышленности как сырье для получения разнообразных органических веществ и материалов. В последние годы в связи с непрерывным ростом цен на энергоносители, ограничением мировых запасов нефти и ухудшением общей экологической обстановки в мире остро встает вопрос об активном вовлечении в использование так называемых возобновляемых природных и энергетических ресурсов. Этому, в частности, должно способствовать переориентирование сырьевой базы нефтехимической продукции с нефтяного

на нефтегазовое и газовое сырье. Каталитическое дегидрирование алканов С₃–С₅, содержащихся в нефти и газовом конденсате, является одним из перспективных направлений переработки легкого углеводородного сырья в широко востребованные продукты – низшие олефины. Необходимое содержание олефинов в продуктах реакции – 40–50% – достигается в процессе дегидрирования алканов при температуре выше 550°C. В то же время высокая температура создает благоприятные условия для протекания побочных процессов, таких как коксообразование, крекинг и др. В связи с этим разрабатываемые катализаторы должны обладать высокой активностью, селективностью и стабильностью в условиях окислительно-восстановительной среды, необходимой способностью к восстановлению своих первоначальных свойств путем многократного удаления кокса с их поверхности в процессе окислительной регенерации. Для дегидрирования парафиновых углеводородов применяются катализаторы различной природы и химического состава. Цеолиты представляют собой класс носителей, которые благодаря большой поверхности, порам нанометрового диапазона и хорошей термической стабильности могут использоваться для получения катализаторов дегидрирования пропана [1–3]. Для изменения каталитических и / или молекулярно-ситовых свойств высококремнистых цеолитов широко используются промотирующие добавки в виде соединений различных металлов, которые могут быть введены в катализатор как на стадии синтеза цеолита, так и путем последующих обработок (пропитка, ионный обмен, механическое смешение). В качестве промоторов выступают марганец, магний, фосфор, платина, хром, олово и др. [4–9]. Одним из перспективных модификаторов является марганец, способный улучшить каталитические свойства за счет формирования новых активных центров, ответственных за реакцию дегидрирования пропана и снижающих скорость коксообразования. При этом марганец значительно дешевле платины, широко используемой в настоящее время в промышленных катализаторах для получения низших олефинов. Цель данной работы – исследование активности и стабильности работы Mn-содержащего цеолитного катализатора в процессе превращения пропана в олеиновые углеводороды.

Материалы и методы

В качестве катализатора использовали синтезированный гидротермальным способом высококремнеземный цеолит (ВКЦ) структурного типа MFI с силикатным модулем 100, содержащий 8,0 мас. % марганца, введенного методом пропитки [10].

Испытания катализатора на стабильность его работы в процессе превращения пропана (степень чистоты 99,95 об. %) проводили при атмосферном давлении, температуре реакции 650°C и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹. Процесс вели непрерывно в течение различного времени – 2, 6, 12, 18 и 24 ч, перед каждым экспериментом в реактор загружали свежий образец, анализ образующихся продуктов осуществляли через равные

промежутки времени. Стабильность работы катализатора оценивали по изменению степени превращения пропана и выхода олефиновых углеводородов, а также рассчитывали селективность образования продуктов реакции. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Тестирование кислотных свойств исходного Mn-содержащего цеолита и его образцов, проработавших в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды различное время, проводили методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить не только сильные, но и слабые кислотные центры. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующемся в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемого катализатора в процессе дегидрирования пропана, проводили на дериватографе Q-1500 с обработкой результатов измерений с использованием программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и изменение температуры (T) и скорости (V) нагрева образца, изменения массы образца (ТГ), тепловых эффектов (ДТА). В опытах использовалась скорость нагревания 10 град/мин, масса исследуемого образца составляла 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовался оксид алюминия (α - Al_2O_3).

Результаты и обсуждение

Результаты исследований влияния времени работы Mn-содержащего цеолита в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды на его катализитические свойства приведены на рис. 1. Видно, что в первые 6 ч работы катализатора наблюдается заметное снижение общей активности катализатора. Так, конверсия пропана через 6 ч работы катализатора составила 41%, что на 15% меньше, чем в начале процесса. При дальнейшем продолжении процесса его катализитическая активность меняется незначительно. Одновременно происходит увеличение селективности образования низших олефинов от 37,9% (через 2 ч работы) до 71,3% (через 24 ч работы).

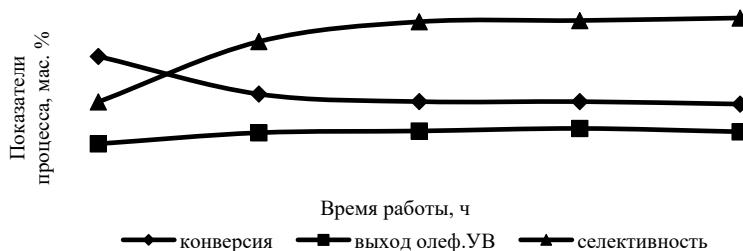


Рис. 1. Зависимость основных показателей процесса превращения пропана в низшие олефины в присутствии катализатора Mn/BKЦ от времени его работы

Результаты исследования кислотных характеристик исследуемого катализатора, проработавшего в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды различное время, представлены в табл. 1. Исходный катализатор характеризуется наличием двух типов кислотных центров, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре: слабокислотной с температурой максимума $T_{\text{макс}} = 160^{\circ}\text{C}$ и сильнокислотной с $T_{\text{макс}} = 405^{\circ}\text{C}$. Суммарная концентрация кислотных центров составляет 521 мкмоль/г, из которых 395 мкмоль/г приходится на слабые кислотные центры. В ходе протекания реакции происходит снижение концентрации кислотных центров обоих типов Mn/ВКЦ катализатора. Уже через 2 ч его работы наблюдается полное исчезновение сильных кислотных центров, при этом количество слабых кислотных центров снижается до 319 мкмоль/г. При дальнейшем увеличении продолжительности протекания процесса кислотность катализатора продолжает снижаться, и через 12 ч его работы она составляет 29 мкмоль/г, что обусловлено интенсивным образованием на его поверхности продуктов уплотнения. После продолжительности процесса в течение 18 и 24 ч происходит полная дезактивация катализатора, так как кислотные центры не обнаружены.

Таблица 1

Кислотные характеристики Mn-содержащего цеолитного катализатора после работы в процессе превращения пропана в течение различного времени

Время работы, ч	$T_{\text{макс}}$, $^{\circ}\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_1	T_{II}	C_1	C_{II}	C_{Σ}
0	160	405	395	126	521
2	170	0	319	0	319
6	170	0	157	0	157
12	160	0	29	0	29
18	нет	нет	нет	нет	нет
24	нет	нет	нет	нет	нет

Примечание. T_1 , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_1 , C_{II} , и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

Таким образом, Mn-содержащий цеолитный катализатор демонстрирует существенное снижение кислотности в первые часы его работы: сильные кислотные центры исчезают через 2 ч работы, при этом снижение концентрации слабых кислотных центров происходит постепенно, и лишь после 18 ч работы катализатора они полностью исчезают. По-видимому, это связано с образованием плотного слоя углеродных отложений на поверхности цеолитного катализатора.

На рис. 2 приведены дериватограммы катализатора Mn/ВКЦ, проработавшего в процессе дегидрирования пропана в течение 2 и 24 ч. Следует отметить, что на дериватограммах показано изменение массы по отношению к массе навески закоксованного образца катализатора. Для количественного сопоставления результатов удобнее оперировать величиной, отнесенной к массе «чистого» (после выжигания кокса) катализатора, поэтому табл. 2 содержит

пересчитанные соответствующим образом значения. Из представленных на рис. 2 данных видно, что наблюдаемые выше температуры 400°C интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию коксовых отложений. Для образца, проработавшего в процессе дегидрирования пропана 2 ч, наблюдается две формы выгорания продуктов уплотнения. Первая форма имеет на кривой ДТА энергичный экзоэффект при 418°C, ему соответствует большой максимум при 421°C на кривой ДТГ. Выше 460°C наблюдается вторая форма выгорания коксовых отложений в количестве ~ 1,74% мас. с температурой максимума на кривой ДТГ при 480°C, чему на кривой ДТА соответствует высокотемпературное плечо при 485°C. С увеличением времени работы катализатора происходит формирование более конденсированного кокса, о чем свидетельствует смещение температур максимумов выгорания кокса в область более высоких температур (см. рис. 2, табл. 2).

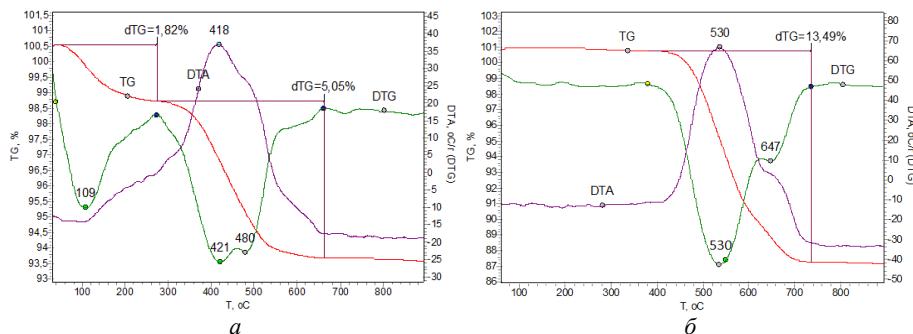


Рис. 2. Термограммы катализатора Mn/ВКЦ, проработавшего в процессе дегидрирования пропана 2 (а) и 24 ч (б)

Таблица 2

Количество кокса, образующегося в процессе превращения пропана на катализаторе Mn/ВКЦ за различное время

Время работы, ч	Количество кокса, мас. %			
	I форма	II форма	III форма	Общее количество
2	3,03 (420°C)	1,74 (480°C)	0,28 (580°C)	5,05
6	2,22 (420°C)	6,35 (505°C)	0,45 (635°C)	9,02
12	0	9,20 (505°C)	2,42 (640°C)	11,62
18	0	10,60 (530°C)	2,53 (647°C)	13,13
24	0	10,86 (530°C)	2,63 (647°C)	13,49

Примечание. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов на кривой ДТГ.

В то же время можно отметить сравнительно невысокую температуру конца горения кокса для практически полностью дезактивированного катализатора ~ 750°C, что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации, а его окислительная регенерация не вызовет особых затруднений.

С увеличением продолжительности работы катализатора количество образующегося на нем кокса растет (см. рис. 2, табл. 2). Однако эта зависимость носит нелинейный характер: так, при увеличении времени работы катализатора от 2 до 6 ч масса кокса возрастает в 1,8 раза, а при последующем увеличении продолжительности работы катализатора на 6 ч содержание кокса на нем повышается лишь в 1,3 раза. Основная масса кокса образуется в первые часы работы катализатора, а после 12 ч содержание кокса в катализаторе увеличивается незначительно, что обусловлено его значительной дезактивацией в течение первых 6 ч работы в результате блокировки активных центров коксовыми отложениями.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что Mn-содержащий цеолитный катализатор характеризуется высокой селективностью и относительно высокой стабильностью в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что в начале процесса дегидрирования пропана происходит интенсивное образование на поверхности Mn-содержащего цеолитного катализатора продуктов уплотнения, которые блокируют его кислотные центры. Это сопровождается снижением активности катализатора. С увеличением продолжительности работы цеолитного катализатора интенсивность образования продуктов уплотнения снижается, что связано с постепенной его дезактивацией.

Список источников

1. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // *Appl. Catal. A: General.* 2011. Vol. 396 (1-2). P. 1–17.
2. Gao X.H., Tang Z.C., Lu G.X. Cao G.Z., Li D., Tan Z.G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication // *Solid State Sciences.* 2010. Vol. 12 (7). P. 1278–1282.
3. Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5 // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. Vol. 27. P. 751–756.
4. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 4981–5079.
5. Awayassa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S. Modified HZSM-5 as FCC Additive for Enhancing Light Olefins Yield from Catalytic Cracking of VGO // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. Vol. 477. P. 172–183.
6. Lü Q., Lin X., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification // *Catal. Commun.* 2016. Vol. 83. P. 31–34.
7. Spieker W.A., Regalbuto J.R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 3491–3504.
8. Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 860–866.
9. Zhao G., Teng J., Xie Z. Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Yi. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene // *Journal of Catalysis.* 2007. Vol. 248 (1). P. 29–37.

10. Восмерикова Л.Н., Восмериков А.А., Восмериков А.В. Превращение пропана в олефиновые углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных марганцем // НефтеГазоХимия. 2022. № 4. С. 51–56.

References

1. Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Appl. Catal. A: General.* 2011. Vol. 396 (1-2). P. 1–17.
2. Gao X.H., Tang Z.C., Lu G.X. Cao G.Z., Li D., Tan Z. G. Butane catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 by desilication. *Solid State Sciences.* 2010. Vol. 12 (7). P. 1278–1282.
3. Vafi L., Karimzadeh R. Effect of phosphorus on methane production in LPG catalytic cracking over modified-structure ZSM-5. *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2015. Vol. 27. P. 751–756.
4. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* 2018. Vol. 118. P. 4981–5079.
5. Awayassa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S. Modified HZSM-5 as FCC Additive for Enhancing Light Olefins Yield from Catalytic Cracking of VGO. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. Vol. 477. P. 172–183.
6. Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X. On-stream stability enhancement of HZSM-5 based fluid catalytic cracking naphtha hydro-upgrading catalyst via magnesium modification. *Catal. Commun.* 2016. Vol. 83. P. 31–34.
7. Spieker W.A., Regalbuto J.R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 3491–3504.
8. Zhang Y., Zhou Y., Qiu A., Wang Y., Xu Yi, Wu P. Propane dehydrogenation on PtSn-ZSM-5 catalyst. Effect of tin as a promoter. *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 860–866.
9. Zhao G., Teng J., Xie Z., Jin W., Yang W., Chen Q., Tang Yi. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene. *Journal of Catalysis.* 2007. Vol. 248 (1). P. 29–37.
10. Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Vosmerikov A.V. Conversion of propane to olefinic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with manganese. *Oil & Gas Chemistry.* 2022. No. 4. Pp. 51–56.

Сведения об авторах:

Восмерикова Людмила Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Восмериков Антон Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Барбашин Яков Евгеньевич – научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: dmmps@ipc.tsc.ru

Восмериков Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Vosmerikova Ludmila N. – Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Vosmerikov Anton A. – Ph.D. (Chemistry), Researcher Associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

Barbashin Yakov E. – Researcher Associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dmmps@ipc.tsc.ru

Vosmerikov Alexander V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Head of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.08.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 10.08.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 661.183.6:665.733:541.128
doi: 10.17223/24135542/40/3

Исследование стабильности работы гранулированного цеолитного катализатора с иерархической структурой пор в процессе облагораживания прямогонного бензина

**Людмила Михайловна Величкина¹, Яков Евгеньевич Барбашин²,
Ольга Сергеевна Травкина³, Александр Владимирович Восмериков⁴**

*^{1, 2, 4} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

*³ Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*

⁴ Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ mps@ipc.tsc.ru

² dmmps@ipc.tsc.ru

³ simchanka@mail.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Аннотация. Поиск новых способов получения цеолитных катализаторов для процессов нефтепереработки, в частности для получения качественных автомобильных бензинов, является важной научной и практической задачей. В данной работе в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти проведено исследование стабильности действия катализатора, полученного на основе синтезированного гранулированного цеолита типа пентасил с иерархической структурой пор. Авторами разработан способ приготовления гранулированного цеолита ZSM-5 (MFI) высокой степени кристалличности в Na-форме, основанный на кристаллизации в растворе силиката натрия предварительно сформованных гранул, содержащих заданное количество порошкообразного цеолита ZSM-5 и синтетического аморфного алюмосиликата. Показано, что пористая структура полученного таким образом цеолита ZSM-5 состоит из микро-, мезо- и макропор.

Методом газовой хроматографии определен состав образующихся при переработке прямогонного бензина с использованием разработанного цеолитного катализатора газообразных и жидких (высокооктановых бензинов) продуктов реакции, а также рассчитаны выходы и октановые числа катализаторов, показана динамика изменения этих характеристик в зависимости от длительности работы цеолитного катализатора. Методом синхронного термического анализа исследован состав и определено количество углеродных продуктов уплотнения, образующихся на цеолитном катализаторе в ходе проведения ресурсного испытания.

Показано, что высокооктановые бензины, полученные в процессе превращения прямогонного бензина, полностью соответствуют современным нормативным требованиям на автомобильные бензины. Определена стабильность каталитического действия цеолитного катализатора в рассмотренном временном интервале его работы и показана возможность дальнейшей эксплуатации катализатора без проведения его окислительной регенерации. На основании проведенных исследований сделано заключение о высоком потенциале практического применения

полученного гранулированного цеолита с иерархической пористой структурой в процессах нефтепереработки.

Ключевые слова: цеолит, пентасил, катализатор, бензин, углеродные отложения

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР 121031200182-5), и в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Для цитирования: Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Травкина О.С., Восмериков А.В. Исследование стабильности работы гранулированного цеолитного катализатора с иерархической структурой пор в процессе облагораживания прямого бензина // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 25–33. doi: 10.17223/24135542/40/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/3

Study of stability of granulated zeolite catalyst with hierarchical pore structure in the process of straight-run gasoline upgrading

**Ludmila M. Velichkina¹, Yakov E. Barbashin²,
Olga S. Travkina³, Alexander V. Vosmerikov⁴**

^{1, 2, 3, 4} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

³ Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

⁴ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ mps@ipc.tsc.ru

² dmmps@ipc.tsc.ru

³ simchanka@mail.ru

⁴ pika@ipc.tsc.ru

Abstract. The search for new ways to produce zeolite catalysts for oil refining processes, in particular, for producing high-quality gasoline, is an important scientific and practical task. In this work, in the process of refining the straight-run gasoline fraction of oil, a study was conducted on the stability of the action of a catalyst obtained on the basis of synthesized granular zeolite of the pentasyl type with a hierarchical pore structure. The authors have developed a method for the preparation of granular zeolite ZSM-5 (also known as MFI) with a high degree of crystallinity in Na form, based on the crystallization in a solution of sodium silicate of preformed granules containing a predetermined amount of powdered zeolite ZSM-5 and synthetic amorphous aluminosilicate. It is shown that the porous structure of the ZSM-5 zeolite obtained in this way consists of micro-, meso- and macropores.

The composition of the gaseous and liquid (high-octane gasoline) reaction products formed during the processing of straight-run gasoline using the developed zeolite catalyst was determined by gas chromatography, and the yields and octane numbers of the

catalysts were calculated, and the dynamics of changes in these characteristics depending on the duration of operation of the zeolite catalyst was shown. The composition and quantity of carbon compaction products formed on a zeolite catalyst during a resource test were studied by synchronous thermal analysis.

It has been shown that high-octane gasoline produced during the conversion of straight-run gasoline fully complies with modern regulatory requirements for automobile gasoline. The stability of the catalytic action of the zeolite catalyst in the considered time interval of its operation is determined and the possibility of further operation of the catalyst without its oxidative regeneration is shown. Based on the conducted research, a conclusion has been made about the high potential of practical application of the obtained granular zeolite with a hierarchical porous structure in oil refining processes.

Keywords: zeolite, pentasyl, catalyst, gasoline, carbon deposits

Acknowledgments: This scientific work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031200182-5), and within the state assignment for IPC UFRC RAS (project no. FMRS-2022-0080).

For citation: Velichkina, L.M., Barbashin, Ya.E., Travkina, O.S., Vosmerikov, A.V. Study of stability of granulated zeolite catalyst with hierarchical pore structure in the process of straight-run gasoline upgrading. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 25–33. doi: 10.17223/24135542/40/3

Введение

Цеолиты с иерархической структурой пор – это материалы, которые в своей структуре содержат микро-, мезо- и макропоры, что позволяет преодолеть характерные для традиционных цеолитов ограничения, связанные с затруднением диффузии в их узких каналах реагентов и отвода образующихся продуктов реакции. Иерархическая структура цеолитов облегчает массоперенос, уменьшая диффузионное торможение и конфигурационный эффект, повышает реакционную способность и селективность по отношению к размеру и форме молекул, а также срок службы катализаторов, получаемых на их основе [1–6].

Одним из перспективных направлений использования каталитических систем на основе цеолитов типа пентасил (ZSM-5/MFI) с иерархической структурой пор, имеющих высокую активность и селективность в реакциях конверсии углеводородов, развитую удельную поверхность, уникальные молекулярно-ситовые и кислотные свойства, является облагораживание прямогонных бензиновых фракций газовых конденсатов и нефти [3, 5, 7, 8]. От активности и селективности используемых катализаторов зависит эффективность процессов, а стабильность катализаторов обеспечивает устойчивость этих показателей в течение длительного времени работы.

Целью данной статьи являлось исследование стабильности работы гранулированного цеолитного катализатора с иерархической пористой структурой в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Методы

Гранулированный цеолит ZSM-5/MFI с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ с иерархической пористой структурой готовили смешением порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата, увлажнением полученной смеси путем добавления воды, формированием гранул диаметром $1,6 \pm 0,1$ мм и длиной $4-6 \pm 0,2$ мм, термообработкой сформованных гранул при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией в растворе силиката натрия. В Н-форму полученный гранулированный цеолит переводили методом ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ и проведением последующей термообработки образца при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Описание разработанной авторами методики получения гранулированного цеолита с иерархической структурой пор и соответствующие ссылки приведены в опубликованной ранее работе [8]. Удельная поверхность синтезированного цеолита, определенная по методу БЭТ, составила $331 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем макро-, мезо- и микропор был $0,35, 0,21$ и $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно [8].

Каталитическую активность гранулированного цеолита с иерархической пористой структурой определяли в течение 30 ч непрерывной эксплуатации в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава (мас. %): 32,4 *n*-алканов C_5-C_{12} ; 37,4 изоалканов C_5-C_{10} ; 7,3 аренов C_6-C_{12} ; 22,9 циклоалканов C_5-C_{10} . Прямогонная бензиновая фракция нефти имела октановое число по исследовательскому методу (ОЧИМ) 65 пунктов. Объем катализатора, загружаемого в реактор, составлял 4 см^3 . Процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти осуществляли при температуре 420°C , объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч^{-1} и атмосферном давлении. Анализ состава образующихся газообразных и жидких продуктов реакции проводили через 1, 15 и 30 ч работы катализатора.

Анализ состава прямогонного бензина и продуктов его превращения осуществляли хроматографическим методом на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA ($100 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мкм}$), состав газовой фазы определяли на капиллярной колонке GS-Gas-Pro ($60 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$) и набивной колонке Carbosieve S-II ($4 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$). Углеводородный состав исходного прямогонного и полученных бензинов рассчитывали методом внутренней нормализации. Погрешность определения количественного углеводородного состава методом газовой хроматографии не превышает $\pm 2,5$ мас. %. Октановые числа бензинов рассчитывались на основе хроматографических данных.

Характеристики углеродных продуктов уплотнения, образовавшихся на поверхности исследуемого цеолитного катализатора при облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 ч работы, определяли методом синхронного термического анализа (СТА) с использованием дериватографа Q-1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey (MOM, Венгрия). Результаты измерений обрабатывались с помощью программного продукта Tanaliz,

обеспечивающего контроль и измерение температуры, скорости нагрева образца, изменения массы образца и тепловых эффектов. Скорость нагрева исследуемого образца составляла 10°C/мин, его масса соответствовала 400 мг, измерения проводились на воздухе. Погрешность определения количества углеводородных продуктов уплотнения методом СТА не превышает $\pm 2,5$ мас. %.

Результаты

Исследование каталитической активности гранулированного цеолита с иерархической структурой пор в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, проведенное нами ранее [8], показало перспективность применения данного типа цеолита в качестве катализатора этого процесса. Так, в температурном диапазоне реакции 360–420°C были получены высокооктановые бензины, полностью соответствующие современным нормативным требованиям на автомобильный бензин, согласно которым предельно допустимое содержание ароматических углеводородов составляет 35 об. %, в том числе наиболее токсичного из них – бензола – должно быть не более 1 об. %.

В таблице приведено изменение состава и выхода газообразных и жидких продуктов превращения прямогонного бензина в зависимости от длительности работы цеолитного катализатора.

Влияние длительности работы цеолитного катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти на характеристики образующихся продуктов

Продукты реакции, мас. %	Длительность работы катализатора, ч		
	1	15	30
Газообразные			
<i>H</i> -алканы C ₁ –C ₅	70,7	67,8	64,6
Изоалканы C ₄ –C ₅	23,6	24,5	27,3
Алкены C ₂ –C ₄	5,7	7,7	8,1
Жидкие			
<i>H</i> -алканы C ₅ –C ₁₂	9,8	12,0	14,5
Изоалканы C ₅ –C ₁₀	35,4	36,6	39,2
Арены C ₆ –C ₁₂	31,6	26,4	20,7
в том числе бензол	1,3	1,0	0,9
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	20,4	21,6	21,6
Алкены C ₅ –C ₁₀	2,8	3,4	4,0
Выход катализата, об. %	79	84	88
ОЧИМ	90	89	83

В составе газообразных продуктов реакции преобладают *n*-алканы C₁–C₅, большая часть из которых приходится на пропан. С увеличением длительности эксплуатации катализатора выход *n*-алканов C₁–C₅ уменьшается при одновременном увеличении в составе образующихся газов доли алканов C₂–C₄ и изоалканов C₄–C₅. Наблюдаемые изменения связаны с частичной дезактивацией углеродными продуктами уплотнения, образующимися в ходе ресурсных испытаний, в первую очередь наиболее активных центров

цеолита, ответственных за реакции крекинга, ароматизации и переноса протонов. В результате этого уменьшается выход газообразных углеводородов, в составе которых растет доля изоалканов и алканов, и повышается образование целевого продукта реакции – высокооктанового бензина. Наибольшее октановое число имеет бензин, полученный после 1 ч работы катализатора, что связано с максимальным содержанием в нем ароматических углеводородов (31,6 мас. %), концентрация которых при этом не превышает предельно допустимого значения. Наибольший вклад в величину показателя октанового числа бензина вносят высокооктановые компоненты – ароматические углеводороды и изоалканы. Причем если содержание первых ограничивается действующими нормативными актами, то концентрация алканов изостроения, наоборот, не имеет ограничения, поскольку они и продукты их сгорания в автомобильных двигателях не представляют вреда для здоровья человека и угрозы для состояния окружающей среды. При длительной эксплуатации гранулированного цеолитного катализатора с иерархической структурой пор наблюдаются уменьшение выхода ароматических углеводородов и повышение концентрации изоалканов (см. таблицу). После первых 15 ч работы катализатора выход аренов уменьшается на 5,2 мас. %, после последующих 15 ч доля аренов уменьшается еще на 5,7 мас. %, что свидетельствует о практически равном снижении количества образующихся аренов за одинаковые временные интервалы и, соответственно, о достаточно высокой стабильности работы катализатора.

В данном исследовании для оценки стабильности действия гранулированного цеолитного катализатора с иерархической пористой структурой в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти его ресурсные испытания были проведены в течение 30 ч. Однако, учитывая качественный состав высокооктанового бензина, полученного за это время, испытания можно было продолжать еще некоторое время до снижения показателя октанового числа образующегося бензина как минимум до 80 пунктов.

На рис. 1 представлена дериватограмма гранулированного цеолитного катализатора с иерархической структурой пор, проработавшего 30 ч в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти

При нагревании цеолитного образца до 230°C наблюдается уменьшение его массы на 7,09 мас. % с пиком на кривой ДТГ при 128°C и соответствующим эндоэффектом за счет удаления адсорбированной воды. Согласно литературным данным [9], при проведении СТА цеолитного катализатора в температурном интервале 100–350°C происходит удаление поверхностно-связанных углеводородов алифатического ряда, а выше 350°C выгорают конденсированные ароматические структуры, содержащиеся как в каналах, так и на внешней поверхности цеолита. В интервале температур от 230 до 345°C масса образца уменьшается на 3,01 мас. % с пиком на кривой ДТГ при 257°C и соответствующим эндоэффектом на кривой ДТА за счет удаления адсорбированных углеводородов. При прокаливании катализатора при температуре выше 345°C происходит выгорание продуктов уплотнения, сопровождающееся эндоэффектом при 547°C на кривой ДТА, которому соответствует

пик при 557°C на кривой ДТГ. При этом от 345 до 455°C наблюдаются низкотемпературное плечо на кривой ДТГ и экзоэффект около 400°C на кривой ДТА, что обусловлено выгоранием слабоконденсированных продуктов уплотнения, их количество составляет 0,93 мас. %.

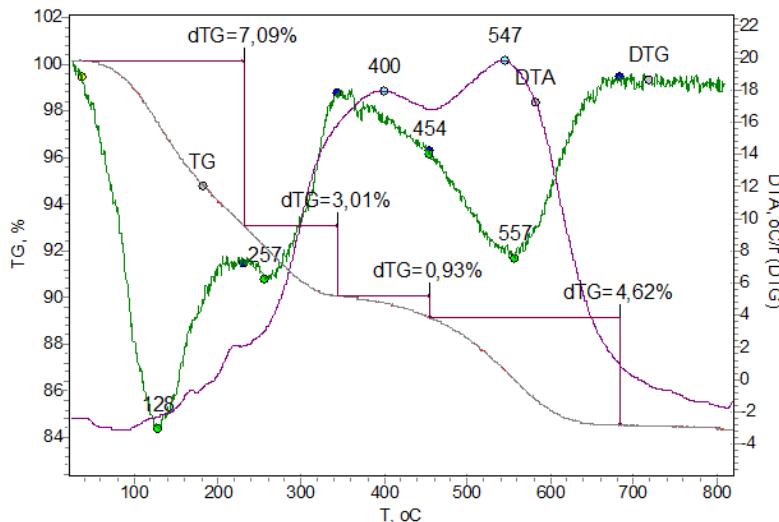


Рис. 1. Дериватограмма цеолитного катализатора после 30 ч его работы в процессе облагораживания прямогонного бензина

При температуре выше 455°C удаляются более конденсированные углеродистые отложения в количестве 4,62 мас. %. Суммарное количество продуктов уплотнения, образовавшихся на цеолитном катализаторе в процессе его работы в течение 30 ч, составляет 5,55 мас. %. Следует отметить небольшое количество образовавшихся за это время работы катализатора углеродных продуктов уплотнения и относительно невысокую температуру конца их выгорания (650°C), что в перспективе позволяет регенерировать гранулированный цеолитный катализатор при сравнительно невысоких температурах в течение непродолжительного времени, сохраняя тем самым его иерархическую структуру и восстанавливая первоначальную каталитическую активность.

Заключение

Данные по количеству и качеству полученных высокооктановых бензинов, стабильности каталитического действия гранулированного цеолита с иерархической структурой пор, природе и количеству углеродных продуктов уплотнения, образовавшихся после 30 ч работы катализатора при облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти, показывают высокий потенциал практического применения цеолита данного типа в процессах нефтепереработки.

Список источников

1. Ai L., Hui D., Jiao Y., Zhou Z., Wu X-F., Li P., Huang S. Promoting effect of hierarchical zeolite on Ag catalysts for the gas-phase selective hydrogenation of α -methylacrolein // *New Journal of Chemistry*. 2025. Vol. 49. P. 5962–5971.
2. Chaipornchalerm P., Prasertsab A., Prasanseang W., Wattanakit C. Perspectives on Recent Advances in Hierarchical Zeolites for Bioethanol Conversion to Chemicals, Jet Fuels, and Carbon Nanotubes // *Energy Fuels*. 2024. Vol. 38 (15). P. 13612–13636.
3. Травкина О.С., Агиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России // Катализ в промышленности. 2021. Т. 21, № 5. С. 297–307.
4. Hartmann M., Thommes M., Schwieger M. Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment // *Advanced Materials Interfaces*. 2021. V. 8 (4). P. 1–38.
5. Kerstens D., Smeyers B., Van Waeyenberg J., Zhang Q., Yu J., Sels B.F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Advanced Materials*. 2020. Vol. 32. Art. 2004690.
6. Peng P., Gao X-H., Yan Z-F., Mintova S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *National Science Review*. 2020. Vol. 7 (11). P. 1726–1742.
7. Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Величкина Л.М., Восмериков А.В., Кутепов Б.И. Катализитические превращения метанола и прямогонного бензина на гранулированных катализаторах с различным содержанием цеолита ZSM-5 в Н-форме. *Нефтехимия*. 2022. Т. 62, № 3. С. 408–417.
8. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Восмериков А.В. Превращение метана и прямогонной бензиновой фракции нефти на гранулированном цеолитном катализаторе с иерархической структурой // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2025. Т. 68, № 8. С. 67–74.
9. Богдан В.И., Коклин А.Е., Казанский В.Б. Изомеризация н-пентана на Н-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 6. С. 841–845.

References

1. Ai, L.; Hui, D.; Jiao, Y.; Zhou, Z.; Wu, X-F.; Li, P.; Huang, S. Promoting effect of hierarchical zeolite on Ag catalysts for the gas-phase selective hydrogenation of α -methylacrolein. *New Journal of Chemistry*. 2025, 49, 5962–5971.
2. Chaipornchalerm, P.; Prasertsab, A.; Prasanseang, W.; Wattanakit, C. Perspectives on Recent Advances in Hierarchical Zeolites for Bioethanol Conversion to Chemicals, Jet Fuels, and Carbon Nanotubes. *Energy Fuels*. 2024, 38, 15, 13612–13636.
3. Travkina, O.S.; Agiullin, M.R.; Kutepov B.I. State of the art in the industrial production and application of zeolite-containing adsorbents and catalysts in Russia. *Catalysis in Industry*. 2022, 14, 1, 56–65.
4. Hartmann, M.; Thommes, M.; Schwieger, M. Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Advanced Materials Interfaces*. 2021, 8, 4, 1–38.
5. Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B.F. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Advanced Materials*. 2020, 32, 2004690.
6. Peng, P.; Gao, X-H.; Yan, Z-F.; Mintova, S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts. *National Science Review*. 2020, 7, 11, 1726–1742.
7. Korobitsyna, L.L.; Travkina, O.S.; Velichkina, L.M.; Vosmerikov, A.V.; Kutepov B.I. Catalytic Conversion of methanol and straight-run gasoline over granulated catalysts with different concentrations of H-Form ZSM-5 zeolite. *Petroleum Chemistry*. 2022. 62, 5, 544–551.
8. Velichkina, L.M.; Korobitsyna, L.L.; Travkina, O.S.; Vosmerikov A.V. Conversion of methane and straight-run gasoline fraction of oil on a granular zeolite catalyst with a hierarchical

Исследование стабильности работы гранулированного цеолитного катализатора

- structure. *ChemChemTech* [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2025, 68, 8, 67–74.
9. Bogdan, V.I.; Koklin, A.E.; Kazanskii, V.B. Gas-phase and supercritical *n*-pentane isomerization on H-mordenite. *Kinetics and Catalysis*. 2007, 48, 6, 785–788.

Сведения об авторах:

Величкина Людмила Михайловна – доцент, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: mps@ipc.tsc.ru

Барбашин Яков Евгеньевич – научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: dmmps@ipc.tsc.ru

Травкина Ольга Сергеевна – доцент, доктор химических наук, старший научный сотрудник Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: simchanka@mail.ru

Восмериков Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Velichkina Ludmila M. – Docent, Candidate of Chemical Science, Leading Researcher, Head of the Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mps@ipc.tsc.ru

Barbashin Yakov E. – Researcher Associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dmmps@ipc.tsc.ru

Travkina Olga S. – Docent, Doctor of Chemical Science, Senior Researcher, Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: simchanka@mail.ru

Vosmerikov Alexander V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Head of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 15.07.2025; accepted for publication 03.12.2025
Статья поступила в редакцию 15.07.2025; принята к публикации 03.12.2025

Научная статья
УДК 661.877
doi: 10.17223/24135542/40/4

Синтез и свойства комплексных Ni(Co)Mo-содержащих соединений

Альберт Софонович Акимов¹, Сергей Петрович Журавков²,
Аким Семенович Акимов³

^{1, 3} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

¹ akimov149@yandex.ru

² zhursp@yandex.ru

³ zerobox70@mail.ru

Аннотация. Синтезированы комплексные соединения на основе лимонной кислоты и никель- (кобальт-) и молибден-содержащих соединений. Продемонстрирована возможность использования полиоксометаллатного соединения (молибденовой сини) в качестве источника молибдена. Свойства полученных комплексов охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Показано, что синтезированные комплексы являются перспективными прекурсорами для приготовления высокоактивных катализаторов гидроочистки.

Ключевые слова: комплексные соединения, полиоксометаллатные соединения, лимонная кислота

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № 121031200182-5).

Для цитирования: Акимов Ал.С., Журавков С.П., Акимов А.С. Синтез и свойства комплексных Ni(Co)Mo-содержащих соединений // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 34–43. doi: 10.17223/24135542/40/4

Original article
doi: 10.17223/24135542/40/4

Synthesis and properties of complex Ni(CO)Mo-containing compounds

Albert S. Akimov¹, Sergey P. Zhuravkov², Akim S. Akimov³

^{1, 3} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

² Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

¹ akimov149@yandex.ru

²zhurusp@yandex.ru

³zerobox70@mail.ru

Abstract. The work synthesized complex compounds based on citric acid and nickel (cobalt) and molybdenum-containing compounds. The possibility of using a polyoxometal compound (molybdenum blue) as a source of Mo-containing was demonstrated. The properties of the obtained complexes are characterized by methods of x-ray analysis and IR spectroscopy. It is shown that synthesized complexes are per-conductive precursors for the preparation of highly active hydraulic catalysts.

Keywords: complex compounds, polyoxometallates compounds, citric acid

Acknowledgments: The work was done within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 121031200182-5).

For citation: Akimov, Al.S., Zhuravkov, S.P., Akimov, A.S. Synthesis and properties of complex Ni(CO)Mo-containing compounds. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 34–43. doi: 10.17223/24135542/40/4

Введение

Комплексные соединения молибдена (Mo), никеля (Ni) и кобальта (Co) находят применение в различных областях химии (например, в аналитической химии, неорганическом синтезе, катализе и т.д.) благодаря оптимальному сочетанию свойств: хорошей растворимости в воде, биосовместимости и способности образовывать хелатные соединения одновременно с несколькими металлами [1]. Свое применение они также нашли в нефтепереработке, в частности для приготовления катализаторов одного из наиболее крупнотоннажных процессов – гидроочистки [2].

Для синтеза соответствующих комплексных соединений Mo, Ni и Co, а также для последующего получения катализитических систем и катализаторов на их основе применяются различные комплексообразователи. В целом в мировой практике использование различных комплексообразователей для приготовления Co(Ni)Mo катализаторов гидроочистки считается современным приемом получения высокоактивных систем.

Наряду с наиболее часто используемыми комплексообразователями в настоящее время для приготовления Ni(Co)Mo-содержащих катализитических систем также применяют лимонную кислоту [3]. Использование лимонной кислоты позволяет увеличить дисперсность частиц Ni(Co)Mo-содержащего активного компонента; снизить температуры сульфидирования Ni или Co; увеличить стабильность Ni(Co)Mo-содержащего раствора за счет предотвращения агломерации молибдена; увеличить доли промотирования Ni или Co сульфида молибдена; увеличить активность Co(Ni)Mo-катализаторов в реакциях гидродесульфирования и гидроазотирования.

Также стоит отметить, что благодаря коммерческой доступности и отсутствию в своем составе азота, который является ингибитором целевых реакций и который присутствует, например, в ЭДТА и НТА, лимонная кислота

в настоящее время является наиболее предпочтительным комплексообразователем для приготовления Ni(Co)Mo-содержащих систем как в лабораторной, так и в промышленной практике.

Несмотря на общность мнений в литературе относительно механизма действия комплексообразователей, в том числе и лимонной кислоты, некоторые различия, а иногда и противоречия, все-таки присутствуют. Например, остается не совсем понятным, интегрируется ли основной металл Mo в единый комплекс с промотором, т.е. с Ni или Co, при использовании соответствующих традиционных соединений (например, нитратов или ацетатов Ni или Co, молибдата аммония или триоксида Mo, комплексообразователя – лимонной кислоты).

Стоит отметить, что в открытых литературных источниках отсутствует информация о взаимодействии лимонной кислоты с перспективными Mo-содержащими соединениями – полиоксометаллатными соединениями, в частности, молибденовыми синями.

Таким образом, цель данной работы – синтез и исследование комплексных соединений на основе лимонной кислоты и Ni(Co)Mo-содержащих соединений.

Методы

В качестве исходных компонентов для синтеза комплексных соединений использовали коммерческие реагенты (без стадии дополнительной очистки): гидроксид никеля (II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$, гидроксид кобальта (II) $\text{Co}(\text{OH})_2$, молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Молибденовую синь получали по оригинальной методике, суть которой заключается в следующем: к предварительно механоактивированному дисульфиду молибдена добавляли перекись водорода (ООО «Инновация») и глюкозу в качестве восстановителя. Более подробная информация по синтезу сини приведена в работе [4].

Синтез Ni и Co-содержащего комплекса осуществляли следующим образом: в дистиллированной воде последовательно растворяли лимонную кислоту и гидроксид никеля – в случае получения Ni-содержащего комплекса, гидроксид кобальта – для получения Co-содержащего комплекса. Компоненты были взяты в таком количестве, чтобы в конечном комплексе содержание металла (никеля или кобальта) составляло 3 мас. %. К полученному раствору при перемешивании добавляли предварительно охлажденный (5°C) пятикратный избыток изопропилового спирта, и в зависимости от выбранного металла образовывался осадок либо зеленого цвета (далее обозначен как *Ni-citr*), либо темно-розового (*Co-citr*), который затем отделяли на фильтре и промывали спиртом, а затем сушили в вытяжном шкафу до постоянной массы.

Синтез и выделение Mo-содержащего комплекса осуществляли аналогично Ni(Co)-содержащему комплексу с той лишь разницей, что вместо гидроксидов использовали молибдат аммония, а также количество исходных

компонентов бралось с учетом того, чтобы в конечном комплексе содержание молибдена составляло 9%.

Синтез комплекса, где источником молибдена выступала молибденовая синь, осуществляли аналогично Mo-содержащему комплексу, однако вместо молибдата аммония использовали предварительно выделенную синь в виде порошка. Получившийся темно-синий осадок обозначен далее как *MoBl-citr*.

Синтез NiMo- и CoMo-содержащего комплекса осуществляли следующим образом: в дистиллированной воде последовательно растворяли лимонную кислоту, молибдат аммония и гидроксид никеля или кобальта. В данном случае компоненты были взяты в таком количестве, чтобы в конечном комплексе содержание никеля (или кобальта) и молибдена составляло соответственно 3 и 9 мас. %. Как и в предыдущих синтезах, к полученному раствору светло-зеленого (NiMo) или розового (CoMo) цвета в зависимости от выбранного металла при перемешивании добавляли предварительно охлажденный (5°C) пятикратный избыток изопропилового спирта; после этого полученный светло-зеленый (*NiMo-citr*) или розовый осадок (*CoMo-citr*) отделяли на фильтре и промывали спиртом, а потом сушили в вытяжном шкафу до постоянной массы.

Структуру полученных комплексов идентифицировали с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции (РФА) и ИК-спектроскопии.

РФА проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance, оснащенном одномерным детектором Lynx-Eye и Кβ-фильтром с CuKa-излучением с длиной волны 0,154 нм. Съемку осуществляли в интервале углов $10^\circ < 2\Theta < 84^\circ$.

Для исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии (Nicolet 5700 фирмы Thermo Fisher Scientific) образцы прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески образца и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 64 сканирований в интервале 400–4 000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Расшифровка спектров произведена с привлечением [5–9].

Результаты

На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма на примере образца *NiMo-citr*. Анализ профиля дифрактограммы показывает наличие двух широких рефлексов в областях углов 2Θ $10\text{--}28^\circ$ и $31\text{--}49^\circ$. Исходя из этого, можно сделать следующие выводы:

– полное отсутствие узких хорошо разрешенных рефлексов указывает на фазовую чистоту полученного комплекса, а также на отсутствие соединений, которые могли фиксироваться / образоваться в случае недостаточного связывания исходных компонентов в комплекс (гидроксиды никеля, молибдаты, оксиды никеля и молибдена и т.д.);

– достаточная степень дисперсности и, соответственно, отсутствие грубоисперсных кристаллических фаз.

Таким образом, результаты РФА косвенно свидетельствуют об успешном образовании комплекса и указывают на следующие достоинства: отсутствие малоактивных и неактивных в процессе гидроочистки фаз (например,

соответствующих оксидов); отсутствие грубодисперсных кристаллических фаз, наличие которых в последующем нанесении на носитель (оксид алюминия) и активации (сульфидирование) с высокой вероятностью привело бы к формированию индивидуальных сульфидов никеля и молибдена или к образованию малоактивной NiMoS-фазы первого типа.

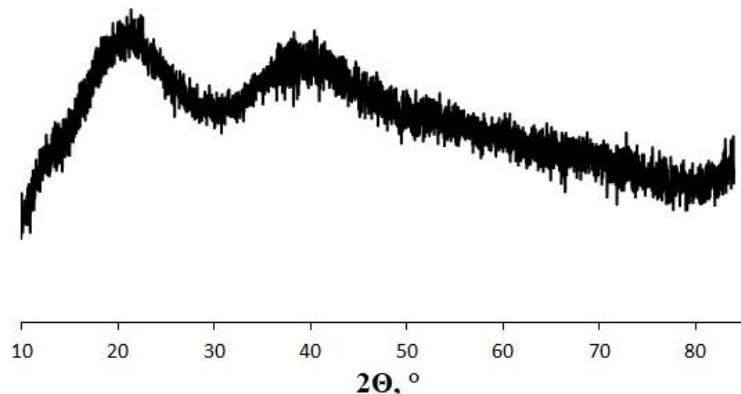


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца *NiMo-citr*

ИК-спектры для изученных образцов (*Ni-citr* и *Co-citr*) приведены на рис. 2.

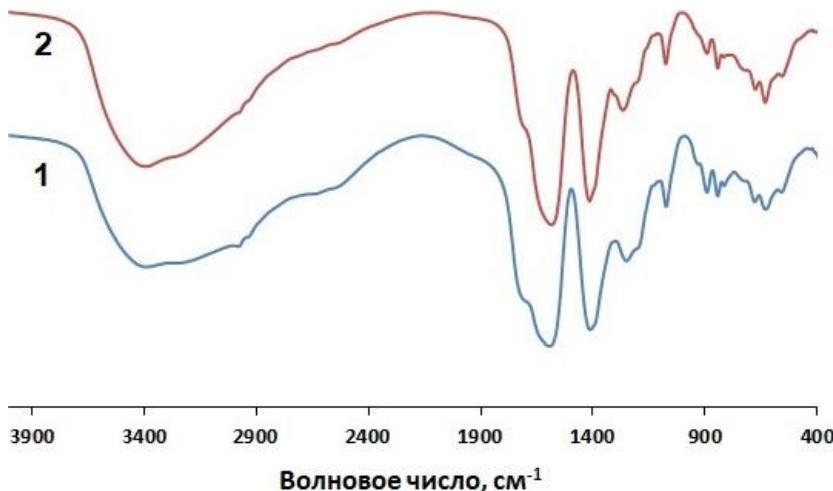


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 — *Ni-citr*; 2 — *Co-citr*

В целом спектры образцов имеют схожий профиль и, соответственно, близкий набор полос поглощения. Так, у обоих образцов наблюдаются:

— широкая и интенсивная полоса поглощения в области 4 000–3 000 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям гидроксильных групп лимонной кислоты, а также, возможно, к колебаниям адсорбированной воды;

- наличие полос поглощения в областях 1 650–1 550 cm^{-1} и 1 450–1 350 cm^{-1} , соответствующих асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп соответственно;
- полосы поглощения в области 1 300–1 000 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям (C–O) и деформационным колебаниям (O–H) фрагментов, что типично для многоосновных карбоновых кислот.

В то же время наблюдаются и некоторые различия. Например, у образца *Ni-citr* присутствует слабоинтенсивная полоса поглощения в области 3 000–2 900 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям (C–H) связей метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых групп ($-\text{CH}_2-$) лимонной кислоты. Также отличается набор полос поглощения в широкой области 1 000–400 cm^{-1} , соответствующий образованию координационных связей Ni–O (*Ni-citr*) и Co–O (*Co-citr*) соответственно. Наличие вышеуказанных полос (Ni–O и Co–O) в низкочастотной области и смещение валентных колебаний карбоксилатной группы с 1 750–1 700 cm^{-1} до 1 650–1 550 cm^{-1} подтверждает образование соответствующих цитратных комплексов.

Данные по исследованию образцов *Mo-citr* и *MoBl-citr* методом ИК-спектроскопии приведены на рис. 3. Анализ данных показывает следующие характерные особенности:

- наличие широкой полосы поглощения в области 3 000–900 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний O–H групп;
- наблюдается интенсивная полоса (1 700–1 500 cm^{-1}), соответствующая валентным колебаниям карбонильных групп (C=O) карбоксильных остатков лимонной кислоты;
- фиксируются полосы поглощения (1 400–1 350 cm^{-1}), соответствующие валентным колебаниям C=O и деформационным колебаниям O–H карбоксильных групп лимонной кислоты;
- имеется ряд полос средней интенсивности, которые могут быть связаны с валентными колебаниями C–O и деформационными колебаниями O–H.

Вместе с тем наблюдаются явные различия в низкочастотной области 1 000–400 cm^{-1} . Для образца *Mo-citr* фиксируется полоса поглощения (1 000–900 cm^{-1}), указывающая на валентные колебания Mo=O, которая, в свою очередь, характерна для молибдат-содержащих комплексов. Ряд полос поглощения может соответствовать колебаниям Mo–O–Mo (в случае образования оксо-мостиковых структур) или Mo–O в координационной сфере молибден-содержащего комплекса. Наличие же набора полос поглощения (1 000–600 cm^{-1}) для образца *MoBl-citr* может соответствовать валентным колебаниям Mo=O и Mo–O–Mo в структурах молибденовой сини или ее производных. Полосы поглощения в области 500–400 cm^{-1} могут быть связаны с деформационными колебаниями Mo–O–C, что подтверждает координацию молибдена с органическим лигандом.

Таким образом, ИК-спектры образцов *Mo-citr* и *MoBl-citr* подтверждают образование комплекса молибдена с лимонной кислотой. Для образца *Mo-citr* наблюдаемые полосы поглощения соответствуют структуре, где лимонная кислота выступает в качестве полидентатного лиганда, координирующего

ионы молибдена через карбоксильные и, возможно, гидроксильные группы. Для образца же *MoBl-citr* результаты свидетельствуют о координации карбоксильных групп с молибденом и формировании структуры, близкой к молибденовой сини, но модифицированной органическим лигандом.

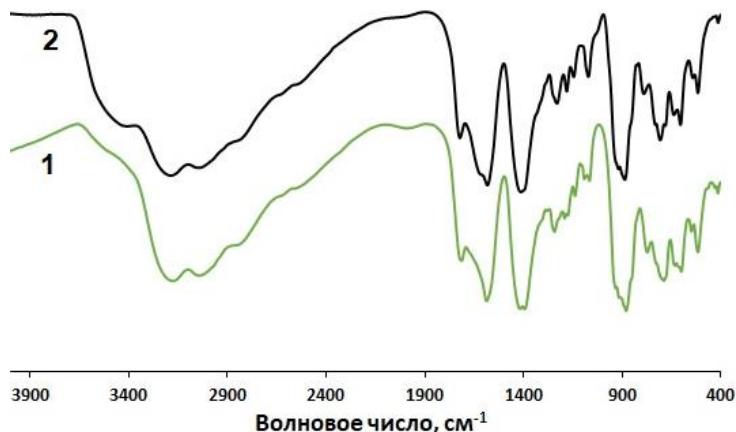


Рис. 3. ИК-спектры образцов: 1 – *Mo-citr*; 2 – *MoBl-citr*

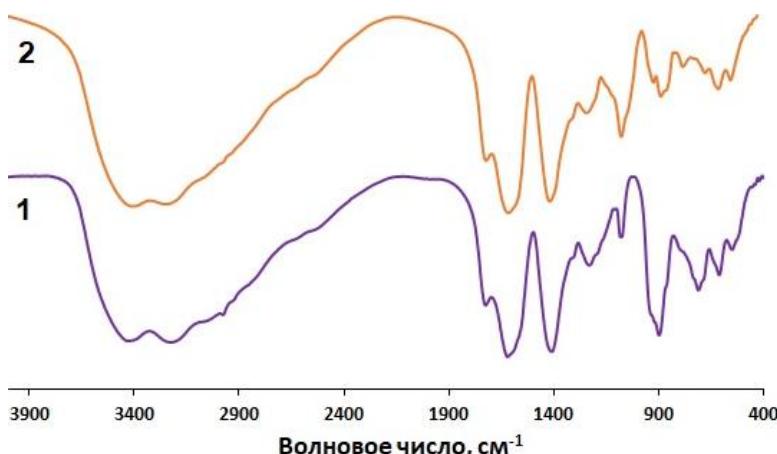


Рис. 4. ИК-спектры образцов: 1 – *NiMo-citr*; 2 – *CoMo-citr*; 3 – *NiMoBl-citr*

ИК-спектры образцов *NiMo-citr*, *CoMo-citr* и *NiMoBl-citr* представлены на рис. 4. Профили спектров для образцов в области 4 000–1 000 см⁻¹ имеют схожий набор полос поглощения. Так, у всех образцов в области 4 000–3 000 см⁻¹ наблюдается широкая полоса, соответствующая валентным колебаниям О–Н-групп лимонной кислоты, а также, возможно, адсорбированной воды. В области 1 600–1 500 см⁻¹ присутствуют интенсивные полосы, относящиеся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп лимонной кислоты в депротонированной форме (СОО⁻), что указывает на координацию лиганда с ионами никеля и кобальта. Полосы

в области 1 400–1 300 см^{-1} соответствуют симметричным колебаниям карбоксилатов. Присутствие ряда полос средней интенсивности в диапазоне 1 200–1 000 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям С–О-связей лимонной кислоты, подтверждает наличие органического лиганда в составе синтезированных структур. Отличия наблюдаются в низкочастотной области (1 000–400 см^{-1}):

– для образцов *NiMo-citr* и *CoMo-citr* наличие набора полос поглощения в области 1 000–800 см^{-1} подтверждает включение молибдат-иона в структуру соответствующих комплексов, а полосы в области 500–400 см^{-1} свидетельствуют о координации никеля и кобальта с кислородсодержащими лигандами;

– в то же время для образца *NiMoBl-citr* наличие полос поглощения в областях 1 000–900 см^{-1} и 900–800 см^{-1} позволяет предположить интеграцию молибденовой сини в качестве структурного компонента в составе синтезированного комплекса. Таким образом, отсутствие полос, характерных для свободной лимонной кислоты (например, карбоксильной группы в кислотной форме при $\sim 1\ 700\ \text{см}^{-1}$) и, наоборот, наличие полос поглощения металлокислородных связей подтверждают успешное образование биметаллических комплексов, что, в свою очередь, создает предпосылки для их дальнейшего применения при приготовлении катализитических систем.

Выводы

В рамках данной работы синтезированы комплексные соединения на основе лимонной кислоты и Ni(Co)Mo-содержащих соединений. Показана возможность использования полиоксометаллатного соединения (молибденовой сини) в качестве источника молибдена наряду с традиционным молибдатом аммония. Согласно данным рентгенографических исследований установлено, что синтезированные комплексы являются рентгеноаморфными, что, в свою очередь, показывает отсутствие неактивных / малоактивных кристаллических фаз, а также их высокую дисперсность. Результаты ИК-спектроскопии подтверждают образование координационных связей между ионами металлов (Ni, Co, Mo) и лимонной кислотой, что проявляется в смещении полос карбоксильных групп, появлении полос $\nu(\text{M}-\text{O})$ в низкочастотной области и отсутствии полос, характерных для свободного лиганда. Для комплексов, синтезированных с привлечением молибденовой сини, выявлена координация лимонной кислоты со структурными фрагментами сини. Полученные комплексы являются перспективными прекурсорами для приготовления катализаторов гидроочистки, поскольку их структура может способствовать формированию высокодисперсных сульфидных фаз.

Список источников

1. Wen D., You Z., Tian K., Wang Z. Recovery of NiFe_2O_4 from wastewater containing nickel citrate complexes and its application to activate peroxyomonosulfate // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. Art. 109422.

2. Vatutina Yu.V., Nadeina K.A., Klimov O.V., Kazakov M.O., Danilova I.G., Cherepanova S.V., Khabibulin D.F., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Dik P.P., Noskov A.S. Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/B-Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 375. P. 377–392.
3. Chen J., Mi J., Li K., Wang X. Role of citric acid in preparing highly active CoMo/Al₂O₃ catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. P. 14172–14181.
4. Akimov Al., Zhirov N., Prosvirin I., Gerasimov E., Akimov A. Synthesis of polyoxometalate compounds based on mechanically activated precursors and study of their physicochemical properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 2025. Vol. 349. Art. 125420.
5. Modec B., Dolenc D. Molybdenum complexes with citrate revisited. A mononuclear [MoVOCl₄(H₂O)]⁻ ion as a new synthetic entry // *Inorganica Chimica Acta*. 2019. Vol. 495. Art. 119006.
6. Zhou Z-H., Wan H., Tsai K. Molybdenum(VI) complex with citric acid: synthesis and structural characterization of 1:1 ratio citrato molybdate K₂Na₄[(MoO₂)₂(cit)₂]·5H₂O // *Polyhedron*. 1997. Vol. 16. P. 75–79.
7. Zhang R., Zhou X., Guo Y-C., Chen M., Cao Z., Chow Y., Zhou Z. Crystalline and solution chemistry of tetrameric and dimeric molybdenum(VI) citrato complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2013. Vol. 406. P. 27–36.
8. Bayot D., Tinant B., Devillers M. Spectroscopic and structural characterizations of ammonium peroxy-carboxylato molybdate(VI) complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2004. Vol. 357. P. 809–816.
9. Harrison C., Li X., Hopkinson I., Stratford S., Guy A., Orpen J. Ultraviolet-visible-near-infrared and EXAFS study of Coll coordination chemistry in post-doped silica sol-gel glasses // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1993. Vol. 89. P. 4115–4122.

References

1. Wen, D; You, Z.; Tian, K.; Wang, Z. Recovery of NiFe₂O₄ from wastewater containing nickel citrate complexes and its application to activate peroxymonosulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023, 11, 109422.
2. Vatutina, Yu.V.; Nadeina, K.A.; Klimov, O.V.; Kazakov, M.O.; Danilova, I.G.; Cherepanova, S.V.; Khabibulin, D.F.; Gerasimov, E.Yu.; Prosvirin, I.P.; Dik, P.P.; Noskov, A.S. Peptization of alumina by ammonia to adjust catalytic properties of NiMo/B-Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. 2021, 375, 377-392.
3. Chen, J.; Mi, J.; Li, K.; Wang, X. Role of citric acid in preparing highly active CoMo/Al₂O₃ catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017, 56, 14172-14181.
4. Akimov, Al.; Zhirov, N.; Prosvirin, I.; E. Gerasimov, Yu.; Akimov A. Synthesis of polyoxometalate compounds based on mechanically activated precursors and study of their physicochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2025, 349, 125420.
5. Modec, B.; Dolenc, D. Molybdenum complexes with citrate revisited. A mononuclear [MoVOCl₄(H₂O)]⁻ ion as a new synthetic entry. *Inorganica Chimica Acta*. 2019, 495, 119006.
6. Zhou, Z-H.; Wan, H.; Tsai, K. Molybdenum(VI) complex with citric acid: synthesis and structural characterization of 1:1 ratio citrato molybdate K₂Na₄[(MoO₂)₂(cit)₂]·5H₂O. *Polyhedron*. 1997, 16, 75-79.
7. Zhang, R.; Zhou, X.; Guo, Y-C.; Chen, M.; Cao, Z.; Chow, Y.; Zhou, Z. Crystalline and solution chemistry of tetrameric and dimeric molybdenum(VI) citrato complexes. *Inorganica Chimica Acta*. 2013, 406, 27-36.
8. Bayot, D.; Tinant, B.; Devillers, M. Spectroscopic and structural characterizations of ammonium peroxy-carboxylato molybdate(VI) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357, 809-816.

9. Harrison, C.; Li, X.; Hopkinson, I.; Stratford, S.; Guy, A.; Orpen, J. Ultraviolet-visible-near-infrared and EXAFS study of Coll coordination chemistry in post-doped silica sol-gel glasses. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1993, 89, 4115-4122.

Сведения об авторах:

Акимов Альберт Софронович – аспирант, младший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: akimov149@yandex.ru

Журавков Сергей Петрович – кандидат химических наук, доцент Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: zhursp@yandex.ru

Акимов Аким Семенович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: zerobox70@mail.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Akimov Albert S. – Graduate Student, Junior Research Assistant, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: akimov149@yandex.ru

Zhuravkov Sergey P. – PhD, Associate Professor, Engineering School of Nuclear Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zhursp@yandex.ru

Akimov Akim S. – PhD, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zerobox70@mail.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.08.2024; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 18.08.2024; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 675.043.84
doi: 10.17223/24135542/40/5

Реологические свойства водных растворов и криогелей на основе ПВС

Иван Сергеевич Кожевников¹, Мария Сергеевна Фуфаева²

^{1, 2} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

¹ www.tsu@gmail.com

² maria81@ipc.tsc.ru

Аннотация. Исследованы реологические свойства водных растворов на основе поливинилового спирта с концентрацией 3, 4 и 5 мас. % и карбоксиметилированного крахмала (концентрация 1 мас. %) методом вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии. Эти реологические методы исследования основаны на колебательном режиме движения пробного тела (зонда или цилиндра) и предпочтительны с точки зрения сохранения формирующейся структуры, что важно при изучении полимерных растворов и гелеобразующих систем. В качестве приборной базы использован вибрационный вискозиметр «Реокинетика» (разработка ИХН СО РАН; при частоте колебаний зонда 400 Гц терmostатирование образца осуществлялось с использованием внешнего циркуляционного криотермостата) и цифровой реометр Haake Viscotester IQ (измерительная геометрия реометра состояла из коаксиальных цилиндров CC25, терmostатирование образца при 23 и 10°C осуществлялось с помощью встроенного в реометр элемента Пельтье, объем измерительной ячейки составлял 16,1 см³). Также вибрационным методом исследованы сформированные из этих растворов криогели, в квазистатическом режиме определена их вязкость. Показано, что с реологической точки зрения растворы ПВС в заданном диапазоне концентрации ведут себя, как ньютоныкие жидкости (вязкость образца не зависит от скорости сдвига), а при добавлении 1% крахмала – как неニュтоныкие (вязкость образца зависит от скорости сдвига). С понижением температуры вязкость систем увеличивается, с увеличением концентрации полимера (поливинилового спирта) вязкость систем также увеличивается. В результате измерений механического сопротивления образцов в квазистатических условиях методом вибрационной вискозиметрии установлено, что криогели имеют гораздо большую вязкость по сравнению с исходными растворами. При исследовании полимерных растворов и криогелей методом ротационной реометрии и вибрационным методом показано, что при добавлении 1 мас. % карбоксиметилированного крахмала (КМК) к раствору поливинилового спирта заданной концентрации вязкость раствора и вязкость соответствующего криогеля повышаются.

Ключевые слова: вибрационная вискозиметрия, карбоксиметилированный крахмал, кривые течения, криогель, ПВС

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500048-1).

Для цитирования: Кожевников И.С., Фуфаева М.С. Реологические свойства водных растворов и криогелей на основе ПВС // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 44–52. doi: 10.17223/24135542/40/5

Original article
doi: 10.17223/24135542/40/5

Rheological properties of aqueous solutions and cryogels based on PVA

Ivan S. Kozhevnikov¹, Maria S. Fufaeva²

^{1, 2} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹ www.tsu@gmail.com

² maria81@ipc.tsc.ru

Abstract. This paper examines the rheological properties of aqueous solutions based on polyvinyl alcohol (at concentrations of 3, 4, and 5 % by weight) and carboxymethylated starch (at a concentration of 1 % by weight) using vibrational viscometry and rotational rheometry. These rheological methods rely on the oscillatory motion of a test body (probe or cylinder) and are advantageous for preserving the developing structure, which is important when studying polymer solutions and gelling systems. The instrumentation used was a Rheokinetic vibration viscometer (developed by the Institute of Chemical Physics SB RAS, with a probe oscillation frequency of 400 Hz. Sample thermostating was performed using an external circulation cryothermostat) and a Naake Viscotester IQ digital rheometer (the rheometer's measuring geometry consisted of CC25 coaxial cylinders. Sample thermostating at 23 and 10 °C was performed using a Peltier element built into the rheometer. The measuring cell volume was 16.1 cm³). Cryogels formed from these solutions were also studied using the vibration method, and their viscosity was determined in quasi-static mode. It was shown that, from a rheological point of view, PVA solutions in a given concentration range behave like Newtonian fluids (sample viscosity does not depend on the shear rate), and with the addition of 1 % starch, they behave like non-Newtonian fluids (sample viscosity depends on the shear rate). With decreasing temperature, the viscosity of the systems increases, and with increasing polymer (polyvinyl alcohol) concentration, the viscosity of the systems also increases. Measurements of the mechanical resistance of samples under quasi-static conditions using vibration viscometry revealed that cryogels have a significantly higher viscosity than the original solutions. Studies of polymer solutions and cryogels using rotational rheometry and vibrational methods showed that adding 1 % by weight of carboxymethylated starch to a polyvinyl alcohol solution of a given concentration increases the viscosity of the solution and the viscosity of the corresponding cryogel.

Keywords: vibrational viscometry, carboxymethylated starch, flow curves, cryogel, PVA

Acknowledgments: The work was done within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR No. 121031500048-1).

For citation: Kozhevnikov, I.S., Fufaeva, M.S. Rheological properties of aqueous solutions and cryogels based on PVA. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 44–52. doi: 10.17223/24135542/40/5

Введение

Растворы поливинилового спирта (ПВС) после цикла «замораживание–оттаивание» образуют криогели, а при добавлении сшивателя гели могут образовываться и при положительных температурах. Эти уникальные свойства растворов ПВС позволяют рассматривать их как основу для создания перспективных материалов, применяемых в различных отраслях, например для укрепления почв, создания защитных покрытий технологических объектов, формирования топливных брикетов, в технологиях обустройства месторождений нефти и т.д. Разрабатываются и исследуются составы на основе ПВС с различными добавками [1–5].

При изучении полимерных растворов и гелеобразующих систем существует потребность в контроле их реологических свойств, характеризующих формирующуюся структуру, а также кинетику золь–гель перехода. Важны также реологические характеристики исходных растворов. Многие аспекты прикладной реологии тесно связаны с развитием химии полимеров, а многие методы были впервые опробованы именно на высокомолекулярных соединениях. При этом методы, основанные на колебательном режиме движения пробного тела, предпочтительны с точки зрения неразрушения формирующейся структуры. К ним относятся реометры, работающие в режиме осцилляции [6, 7], и вибрационные вискозиметры [8–11]. Вибрационные вискозиметры хорошо подходят для исследований изначально маловязких систем, склонных к изменению фазового и реологического состояния. На сегодняшний день серийно выпускаются реометры (например, Haake и др.), которые позволяют проводить измерения как в ротационном, так и в осцилляционном режиме, могут быть использованы для контроля кинетики нарастания вязкоупругих свойств образца в процессе гелеобразования, а также для характеристики исходных полимерных растворов, но эти методы ограниченно применимы для маловязких систем. Во многих практических случаях наиболее полную информацию о реологическом поведении объекта можно получить, используя комплекс инструментальных реологических методов.

Методы

В настоящей работе исследованы растворы полимеров методом вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии (таблица).

Вязкость образца при заданных значениях температуры (η , мПа·с) определяли на вибрационном вискозиметре «Реокинетика» при частоте колебаний зонда 400 Гц. Термостатирование образца осуществлялось с использованием внешнего циркуляционного криотермостата.

Кривые течения регистрировали с помощью реометра Haake Viscotester IQ с использованием измерительной геометрии CC25 (коаксиальные цилиндры). Термостатирование образца при 23 и 10°C осуществлялось с помощью встроенного в реометр элемента Пельтье. Объем измерительной ячейки – 16,1 см³.

**Состав, плотность и вязкость исходных полимерных растворов,
вязкость сформированных из них криогелей**

№	Состав	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	η р-ра, $\text{мПа}\cdot\text{с}$	η криогеля, $\text{мПа}\cdot\text{с}$	η криогеля / η р-ра, $\text{мПа}\cdot\text{с}$
		20°C	23°C	10°C	23°C
Базовые растворы ПВС					
1	ПВС 3%, вода	1,006	7,9	9,2	50,0
2	ПВС 4%, вода	1,007	15,9	20,6	49,3
3	ПВС 5%, вода	1,010	26,9	44,5	89,8
Растворы ПВС +1 % КМК					
4	ПВС 3%, КМК 1%, вода	1,009	23,9	26,9	284,8
5	ПВС 4%, КМК 1%, вода	1,012	63,2	64,8	208,4
6	ПВС 5%, КМК 1%, вода	1,015	78,3	111,2	305,7

Определение плотности образца (ρ , $\text{г}/\text{см}^3$) проводилось на цифровом плотномере Easy D40 Mettler Toledo в соответствии с указаниями по измерению плотности стандартным методом ASTM D5002-99. Термостатирование образца осуществлялось с помощью встроенного в плотномер элемента Пельтье.

В работе исследованы составы на основе поливинилового спирта (ПВС) и карбоксиметилированного крахмала (КМК) и сформированные из этих растворов в результате цикла «замораживание–оттаивание» криогели (см. таблицу). Через 2–3 часа после приготовления гомогенного раствора полимеров в воде определяли характеристики полимерных растворов: плотность при 20°C, вязкость при комнатной (23°C) и пониженной температуре (10°C). Выбор этих температур обусловлен условиями предполагаемого применения составов в качестве основы для формирования криогелей.

Результаты

В таблице представлены состав, плотность и вязкость исследованных растворов, а также вязкость сформированных из них криогелей. Все исследованные растворы имеют плотность немногим больше 1 $\text{г}/\text{см}^3$. На рис. 1, 2 представлены кривые течения базовых растворов ПВС. Видно, что эти растворы обладают свойствами ньютонаемых жидкостей как при 23°C, так и при 10°C. Вязкость с понижением температуры увеличивается. Регистрируемые на начальных участках кривых колебания вязкости не являются свойствами исследованного раствора, а связаны с недостаточной чувствительностью прибора в области малых значений вязкости.

На рис. 3, 4 представлены кривые течения растворов с добавкой 1% КМК. Из кривых видно, что добавление в систему второго полимера – КМК – существенно влияет на реологические свойства раствора ПВС, характер течения становится неニュтонаским, это наблюдается как при 23°C, так и при 10°C. Добавление КМК приводит к увеличению вязкости исходного раствора.

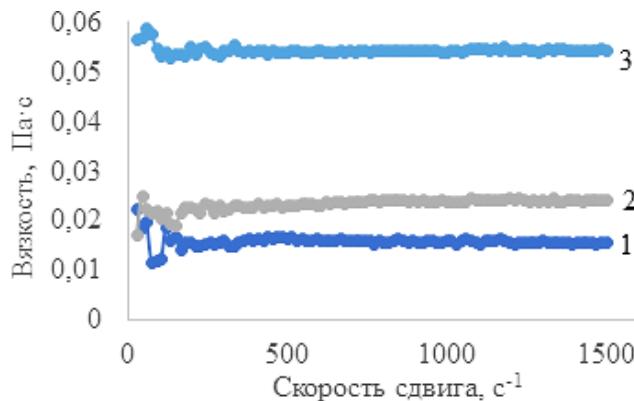


Рис. 1. Кривые течения растворов ПВС при 10°C:
1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

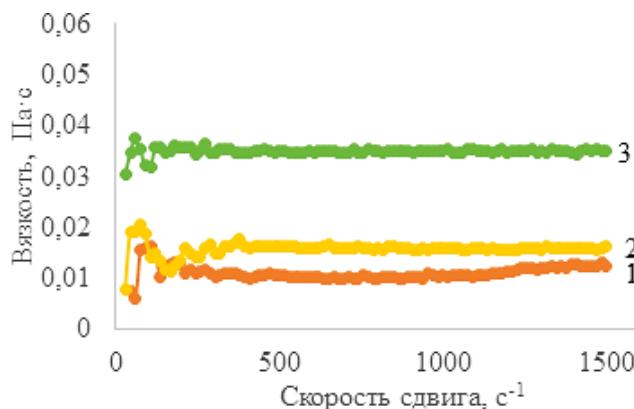


Рис. 2. Кривые течения растворов ПВС при 23°C:
1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

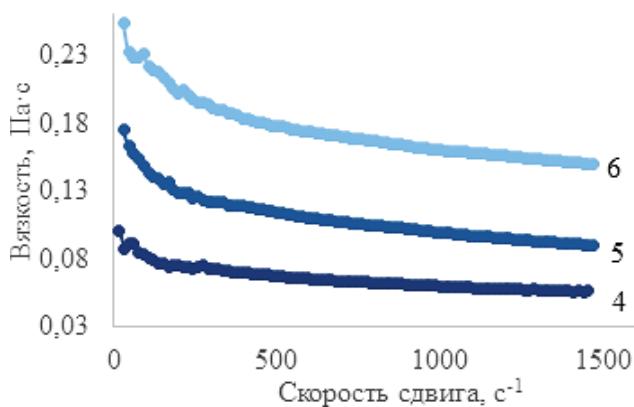


Рис. 3. Кривые течения растворов ПВС-КМК-вода при 10°C:
4 – состав № 4; 5 – состав № 5; 6 – состав № 6

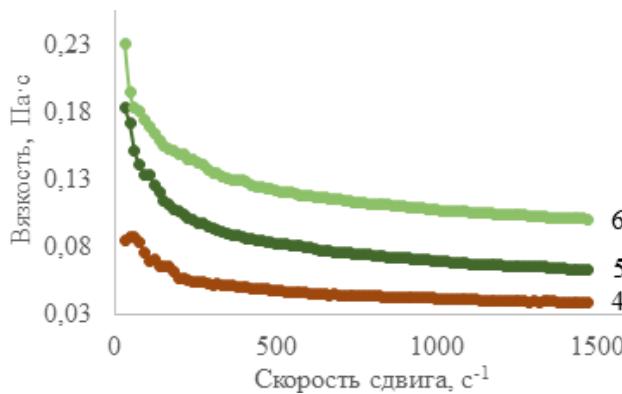


Рис. 4. Кривые течения растворов смеси полимеров при 23°C:
4 – состав № 4; 5 – состав № 5; 6 – состав № 6

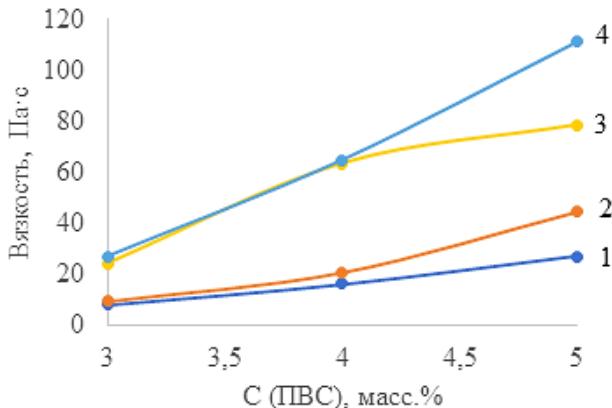


Рис. 5. Зависимости вязкости растворов от концентрации ПВС для базовых составов (1 – 23°C, 2 – 10°C) и составов с добавкой 1% КМК (3 – 23°C, 4 – 10°C)

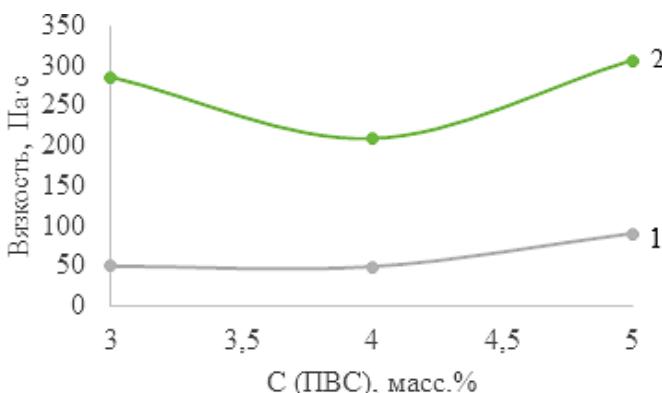


Рис. 6. Зависимости вязкости криогелей от концентрации ПВС при 23°C:
1 – базовые составы № 1–3; 2 – составы с добавкой 1% КМК

На рис. 5 представлены зависимости вязкости от концентрации ПВС для базовых составов и для составов с добавкой 1% КМК. С ростом концентрации ПВС вязкость раствора увеличивается. Для более низкой температуры (10°C, кривые 2 и 4) вязкость раствора повышается, причем с ростом концентрации ПВС до 5%, указанный эффект становится более заметен.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости вязкости криогелей, полученных путем цикла «замораживание–оттаивание» образца непосредственно в цилиндрической ячейке вибрационного вискозиметра.

Видно, что криогели, сформированные из составов с добавлением 1% КМК, имеют большую вязкость, чем полученные из базовых растворов ПВС. Реологическая кривая, зарегистрированная при 23°C, расположена значительно ниже зависимости, полученной для 10°C. При этом содержание ПВС в исходном растворе влияет на вязкость криогеля не так существенно. Известно, что сформировавшийся гель обладает вязкоупругими свойствами; при его деформировании часть энергии рассеивается подобно тому, как это происходит в жидкости (вязкость), а часть энергии накапливается в образце (упругость). При этом вязкость, регистрируемая вибрационным методом, может быть использована как качественная характеристика сформировавшегося геля, поскольку она связана с механическим сопротивлением образца.

Выводы

Таким образом, методами вибрационной вискозиметрии и ротационной реометрии исследованы реологические свойства водных растворов ПВС и КМК, а также вязкость сформированных из этих растворов криогелей. Показано, что растворы ПВС в заданном диапазоне концентраций (3–5%) ведут себя, как ньютоновские жидкости, а при добавлении 1% КМК – как неньютоновские.

Показано, что вязкость полимерного раствора увеличивается с понижением температуры и увеличением концентрации полимера, при этом полученные из растворов криогели имеют гораздо большую вязкость по сравнению с исходными полимерными растворами. Установлено, что для смеси полимеров (ПВС и КМК) вязкость раствора и вязкость соответствующего криогеля повышаются по сравнению с раствором ПВС без добавки КМК.

Список источников

1. Manzhai V.N., Fufaeva M.S., Kashlach E.S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions // Chinese Journal of Polymer Science. 2023. Vol. 41. P. 442–447.
2. Michurov D.A., Makhina T.K., Siracusa V., Bonartsev A.P., Lozinsky V.I., Iordanskii A.L. Poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with the poly(3-hydroxybutyrate) microbeads and the evaluation of such composites as the delivery vehicles for simvastatin // Polymers. 2022. Vol. 14 (11). Art. 2196. doi: 10.3390/polym14112196

3. Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes A short review // *J. Control. Release*. 1991. Vol. 16. P. 305–310.
4. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // *Adv. Polym. Sci.* 2000. Vol. 153. P. 37–65.
5. Prosanov I.Yu., Abdulrahman S.T., Thomas S., Bulina N.V., Gerasimov K.B. Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use // *Materials Today Communications*. 2018. Vol. 14. P. 77–81.
6. Малкин А.Я. Основы реологии. СПб. : Профессия, 2018. 336 с.
7. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М. : Коллес, 2003. 311 с.
8. Колешко В.М., Сунка В.Я., Польникова Е.В., Крупская Е.В. Проектирование интеллектуальных сенсорных систем измерения вязкости. Минск : БНТУ, 2010. 81 с.
9. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск : Наука, 1970. 142 с.
10. Вибровискозиметр серии SV : руководство по эксплуатации // Мир весов. URL: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf>
11. Богословский А.В., Кожевников И.С. Архитектура камертонных датчиков вязкости // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30, № 1. С. 129–133.

References

1. Manzhai V.N.; Fufaeva M.S.; Kashlach E. S. Relaxation of Mechanical Stress in Poly(vinyl alcohol) Cryogels of Different Compositions. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2023, 41, 442–447.
2. Michurov D.A.; Makhina T.K.; Siracusa V.; Bonartsev A.P.; Lozinsky V.I.; Jordanskii A.L. Poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with the poly(3-hydroxybutyrate) microbeads and the evaluation of such composites as the delivery vehicles for simvastatin. *Polymers*. 2022, 14(11), 2196. DOI 10.3390/polym14112196
3. Peppas N.A.; Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes A short review. *J. Control. Release*. 1991, 16, 305–310.
4. Hassan C.M.; Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Adv. Polym. Sci.* 2000, 153, 37–65.
5. Prosanov I.Yu.; Abdulrahman S.T.; Thomas S.; Bulina N.V.; Gerasimov K.B. Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use. *Materialstoday Communications*. 2018, 14, 77–81.
6. Malkin A.Ya. *Osnovy reologii* [Fundamentals of rheology]. TsOP “Professiya”: SPb, 2018. 336 p. (In Russian)
7. Shramm G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii* [Fundamentals of Practical Rheology and Rheometry]. Koloss: Moscow, 2003. 311 p. (In Russian)
8. Koleshko V.M., Sunk V.Ya., Polynkova E.V., Krupskaya E.V. *Proektirovanie intellektualnykh sensornykh sistem izmereniya vyazkosti* [Designing intelligent sensor systems for viscosity measurement]. BNTU: Minsk, 2010. 81 p. (In Russian)
9. Solovyev A.N., Kaplun A.B. *Vibratsionnyy metod izmereniya vyazkosti zhidkostey* [Vibration method for measuring the viscosity of liquids]. Nauka: Novosibirsk, 1970. 142 p. (In Russian)
10. *Vibrovizkometr serii SV. Rukovodstvo po ekspluatatsii* [SV series vibroviscometer. Operating manual]. Electronic resource: <https://www.mirvesov.ru/docs/guide/10138.pdf> (In Russian)
11. Bogoslovskiy A.V., Kozhevnikov I.S. *Arkhitektura kamertochnykh datchikov vyazkosti* [Architecture of tuning-fork viscosity sensors]. *Bashkirskiy Khimicheskiy Zhurnal*. 2023. Vol. 30. No. 1. P. 129–133. (In Russian)

Сведения об авторах:

Кожевников Иван Сергеевич – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: www.tsu@gmail.com

Фуфаева Мария Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

Information about the authors:

Kozhevnikov Ivan S. – Ph.D. of Engineering Sciences, Researcher, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: www.tsu@gmail.com

Fufaeva Maria S. – Ph.D. of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 22.09.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 22.09.2025; accepted for publication 03.12.2025*

Научная статья

УДК 622.276.8:665.6.035.6
doi: 10.17223/24135542/40/6

Влияние магнитной обработки и оксигидратов железа на структурно-реологические свойства нефти

**Юлия Владимировна Лоскутова¹, Валерия Анатольевна Исанова²,
Галина Ивановна Волкова³, Наталья Васильевна Юдина⁴**

*1, 2, 3, 4 Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

¹ *reoloil@ipc.tsc.ru*
² *isanova.2002@mail.ru*

³ *pat@ipc.tsc.ru*

⁴ *natal@ipc.tsc.ru*

Аннотация. В настоящее время увеличивается добыча высокопарафинистых и высоковязких нефтей, характеризующихся высокой температурой застывания и аномально высокой вязкостью. Такие нефти в процессе добычи, транспорта и хранения с понижением температуры значительно ухудшают свои структурно-реологические характеристики, что приводит к износу оборудования, дополнительным материальным затратам и ухудшению экологической ситуации на промысле и при транспортировке нефти по трубопроводам. Применение различных вариантов физических полей при воздействии на нефтесодержащие системы с целью изменения их свойств вызывает высокий интерес у исследователей, так как позволяет с учетом индивидуальных особенностей и при правильном выборе типа воздействия перестраивать структуру в нужном направлении. Так, в магнитном поле может наблюдаться снижение вязкостно-температурных характеристик нефтей за счет разрыва слабых межмолекулярных или водородных связей молекулярных комплексов (кластеров).

В работе исследовано влияния магнитного поля и добавок 0,01 мас. % оксигидратов железа на две высокопарафинистые нефти, различающиеся содержанием смол, асфальтенов и парафиновых углеводородов, для улучшения их структурно-реологических свойств. Изучена возможность использования в качестве добавок кристаллического ферромагнитного оксида железа Fe_2O_3 , а также облащающегося парамагнитными свойствами оксигидрата железа, полученного при прокаливании при $250^{\circ}C$ минерального осадка очистки артезианской воды из отстойника водозабора Томского Академгородка. Осадок водоочистки во влажном состоянии имеет гелеобразную консистенцию светло-коричневого цвета, а при высыхании твердеет, но легко растирается в мелкодисперсный порошок.

Исследование влияния на структурно-реологические характеристики высокопарафинистых нефтей различного состава добавок оксигидратов железа с последующей магнитной обработкой показало, что магнитное поле снижает только значения параметров, характеризующих поведение нефти в состоянии покоя (предел текучести и статической вязкости). Ввод в нефти 0,01 мас. % парамагнитного железа с последующей магнитной обработкой не приводит к значительным изменениям вязкостно-температурных и энергетических характеристик, а обработка полем нефти с добавками ферромагнитного оксида железа сопровождается значительным увеличением вязкости.

Представленные в работе результаты не подтверждают сделанные ранее в литературе выводы, что взаимодействие с магнитным полем ферромагнитных частиц приводит к разрушению существующих в нефти коллоидных агрегатов, влияющих на вязкостно-температурные характеристики добываемой нефти.

Ключевые слова: парафинистая нефть, магнитное поле, оксигидрат железа, вязкость

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500049-8).

Для цитирования: Лоскутова Ю.В., Исанова В.А., Волкова Г.И., Юдина Н.В. Влияние магнитной обработки и оксигидратов железа на структурно-реологические свойства нефти // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 53–63. doi: 10.17223/24135542/40/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/6

The influence of magnetic treatment, iron oxides and oxyhydrates on the rheological properties of oil

**Yulia V. Loskutova¹, Valeria A. Isanova²,
Galina I. Volkova³, Natalia V. Yudina⁴**

^{1, 2, 3, 4} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹ *reoloil@ipc.tsc.ru*

² *isanova.2002@mail.ru*

³ *pat@ipc.tsc.ru*

⁴ *natal@ipc.tsc.ru*

Abstract. Currently, the production of highly paraffinic and highly viscous crude oils, characterized by high pour points and abnormally high viscosity, is increasing. During production, transportation, and storage, as temperatures decrease, these oils significantly deteriorate their structural and rheological properties, leading to equipment wear, additional material costs, and environmental degradation at the field and during oil transportation through pipelines. The use of various types of physical fields to influence oil-containing systems to alter their properties is of great interest to researchers, as it allows for the structure to be restructured in the desired direction, taking into account individual characteristics and selecting the correct type of action. For example, a magnetic field can reduce the viscosity-temperature properties of crude oils due to the rupture of weak intermolecular or hydrogen bonds in molecular complexes (clusters).

This study examined the effects of a magnetic field and 0.01% wt. Iron oxyhydrates were added to two highly paraffinic crude oils differing in resin, asphaltene, and paraffinic hydrocarbon content to improve their structural and rheological properties. The possibility of using crystalline ferromagnetic iron oxide Fe₂O₃ as additives, as well as iron oxyhydrate, which has paramagnetic properties and was obtained by calcining mineral sediment from the purification of artesian water from a settling pond at the Tomsk Akademgorodok water intake at 250°C, was studied. The water purification sediment has a light-brown gel-like consistency when wet, and hardens upon drying, but is easily ground into a fine powder.

A study of the effect of iron oxyhydrate additives on the structural and rheological properties of highly paraffinic crude oils of varying compositions, followed by magnetic treatment, showed that a magnetic field only reduces the parameters characterizing the behavior of the oil at rest (yield strength and static viscosity). The addition of 0.01% by weight of paramagnetic iron to oil followed by magnetic treatment does not lead to significant changes in the viscosity-temperature and energy characteristics, while magnetic field treatment of oil containing ferromagnetic iron oxide additives results in a significant increase in viscosity.

The results presented in this study do not confirm previous conclusions in the literature that interaction of ferromagnetic particles with a magnetic field leads to the destruction of colloidal aggregates existing in the oil, which affect the viscosity-temperature characteristics of the extracted oil.

Keywords: paraffinic crude oil, magnetic field, iron oxyhydrate, viscosity

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031500049-8).

For citation: Loskutova, Yu.V., Isanova, V.A., Volkova, G.I., Yudina, N.V. The influence of magnetic treatment, iron oxides and oxyhydrates on the rheological properties of oil. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 53–63. doi: 10.17223/24135542/40/6

Введение

В настоящее время увеличивается добыча высокопарафинистых и высоковязких нефтей, характеризующихся высокой температурой застывания и аномально высокой вязкостью. Такие нефти в процессе добычи, транспорта и хранения с понижением температуры значительно ухудшают свои реологические характеристики. Это приводит к повышенному износу оборудования, дополнительным материальным затратам и ухудшению экологической ситуации. Для преодоления таких проблем существуют специальные методы: тепловые, механические, химические (добавка различных химических реагентов и ПАВ), а также обработки различными видами физических пролей [1].

В последние годы усилился интерес к малоэнергетическим воздействиям, с помощью которых можно без заметных внешних энергетических затрат или с использованием внутренних резервов вещества перестраивать его структуру. В качестве внешних воздействий, влияющих на структуру веществ, в том числе и нефтяных дисперсных систем, могут быть использованы различные варианты электрических, магнитных, вибрационных или акустических полей [2]. При этом сравнительно легко достигаются эффекты, соответствующие увеличению или, наоборот, снижению упорядоченности в надмолекулярной структуре веществ.

Обработка нефти и нефтепродуктов магнитным полем используется как один из технологических приемов, позволяющих, например, снижать скорость роста отложений парафинов, ускорять сепарацию нефти и воды, снижать вязкость нефти и т.д. В работе [3] представлены физико-химические механизмы действия магнитного поля на нефтесодержащие системы (нефть, водонефтяные эмульсии, нефтяные осадки, мазуты, дизельное топливо),

в основе которых лежит предположение о присутствии в обрабатываемых растворах примесей коллоидных ферромагнитных частиц железа, существующих в виде агрегатов, в том числе с участием имеющихся в растворе других коллоидных частиц. По этому представлению при взаимодействии с магнитным полем ферромагнитных частиц происходит разрушение агрегатов, что влияет на ход физико-химических процессов.

Цель работы – изучить влияние магнитного поля и добавок ферромагнитного, парамагнитного и диамагнитного железа на структурно-реологические свойства двух парафинистых нефти различного состава.

Методы

В качестве добавок использовали образцы кристаллического оксида железа Fe_2O_3 , а также оксигидрат железа (ОГЖ), обладающий пара- и диамагнитными свойствами [4]. Образцы ОГЖ были получены из минерального осадка очистки артезианской воды от железа из отстойника водозабора Томского Академгородка. Осадок водоочистки от железа во влажном состоянии имеет гелеобразную консистенцию светло-коричневого цвета, а при высыхании твердеет, но легко растирается в мелкодисперсный порошок.

Элементный состав осадка определялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре VRA-30; источник излучения – рентгеновская трубка с Мо-анодом.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей записывали на дифрактометре ДРОН-3 в диапазоне средних и больших углов $2\theta = 3\text{--}60^\circ$ (MoK_α с длиной волны $\lambda = 0,71065$ нм) с непрерывным сканированием со скоростью $1^\circ/\text{мин}$.

Электронно-микроскопические изображения частиц ОГЖ получены с использованием высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа серии ПЭМ-125 из осадка, высушенного при комнатной температуре, после термической обработки в вакуумном сушильном шкафу при 250°C в течение 3 ч (ОГЖ-250).

ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 на пластинах из KBr в соотношении 1:300 в области $400\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation.

Образцы железа Fe_2O_3 и ОГЖ-250 концентрацией 0,01 мас. % добавляли при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 10 мин в образцы парафинистых нефти Северо-Останинского (Н1) и Карасевского (Н2) нефтегазоносных месторождений (Томская область; табл. 1). Нефти различаются по плотности ρ_{20} , температуре застывания T_3 , содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (САК): асфальтенов (А), смол (С) и парафиновых углеводородов (ПУ).

Асфальтены и смолы как наиболее химически активные компоненты нефти характеризуются наличием свободных стабильных радикалов (ССР) и различных комплексных соединений четырехвалентного ванадия, которые обуславливают парамагнитные свойства нефти [5]. Согласно данным

табл. 1, в нефти Н1 количество парамагнитных центров (ПМЦ) в десятки раз меньше, чем в смолистой нефти Н2, а ванадиловые комплексы (ВК) в Н1 полностью отсутствуют.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Нефти	ρ^{20} , кг/м ³	T_3 , °С	А	С	ПУ	ПУ/САК	Содержание ПМЦ (ССР/ВК), 10 ¹⁷ , спин/г
Н1	828	16	1,6	2,1	16,0	4,32	0,54/нет
Н2	873	-15	3,9	10,0	6,3	0,45	32,9/5,9

Магнитную обработку (МО) исследуемых нефтей осуществляли с помощью магнитного активатора проточного типа серии МАУТ (ООО ПКФ «Экси-Кей», Томск), созданного на основе постоянных магнитов Ne–Fe–B (индукция 0,3–0,4 Т). МАУТ позволяет получить несколько зон с чередующимися направлениями радиального магнитного поля. Обработку знакопеременным магнитным полем проводили, пропуская нефть по тефлоновой трубке диаметром 5 мм при температуре 20°C в проточном режиме течения со скоростью 7,5 см³/мин. Время пребывания нефти в рабочей зоне МАУТ составляло порядка 2–4 с.

Для реологических исследований поведения нефти использовали вискозиметр серии DV III Ultra (модель LVDV-III+, Brookfield, США), который позволяет проводить непрерывные измерения и отображения данных за счет применения термостатируемой цилиндрической измерительной системы типа «конус–конус» с адаптером для малых образцов SSA и встроенным термодатчиком. Перед реологическими исследованиями образцы помещали в адаптер и перемещали в цилиндр из нержавеющей стали с рубашкой, подключенной к термостату с циркулирующей водяной баней, далее термостатировали в течение 30 мин при температуре 40°C. Контроль параметров (температура, скорость сдвига, частота измерений) осуществлялся специализированной компьютерной программой RheoCalc.

Для исследуемых образцов нефти получали зависимости кажущейся динамической вязкости η и напряжения сдвига τ от скорости сдвига при 20°C, по которым рассчитывали значения предела текучести σ_t , статической η_0 и пластической вязкости μ .

Результаты

Формирование осадка оксигидратов железа описывается реакциями, приводящими в итоге к образованию гетита [6]. Исходный образец и продукты его термообработки состоят из наноразмерных частиц. Прокаливание исходного образца (с максимумом распределения частиц $23 \pm 6,2$ нм) при умеренных температурах (до 300°C) способствует укрупнению частиц, когда максимум распределения частиц по размерам образца ОГЖ-250 сдвигается в область до 28 нм (рис. 1).

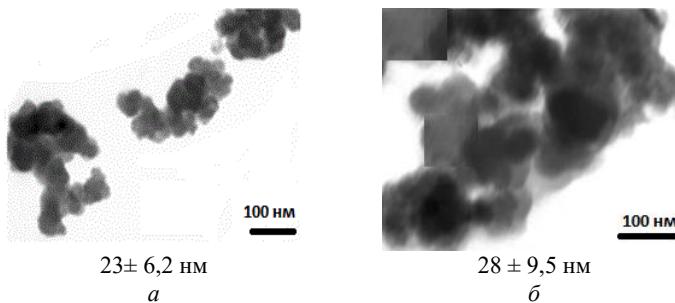


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц ОГЖ при комнатной температуре (а) и при 250°C (б)

Образец ОГЖ по результатам РФА в основном содержит Fe^{3+} (99–98 мас. %) и примеси двухвалентных металлов [4]. Исходный осадок ОГЖ (рис. 2, кри- вая 1), а также образец ОГЖ-250 (рис. 2, кривая 2), прокаленный при 250°C, рентгеноаморфны. Минеральный осадок представлен в основном аморфной формой гидратированной FeOOH .

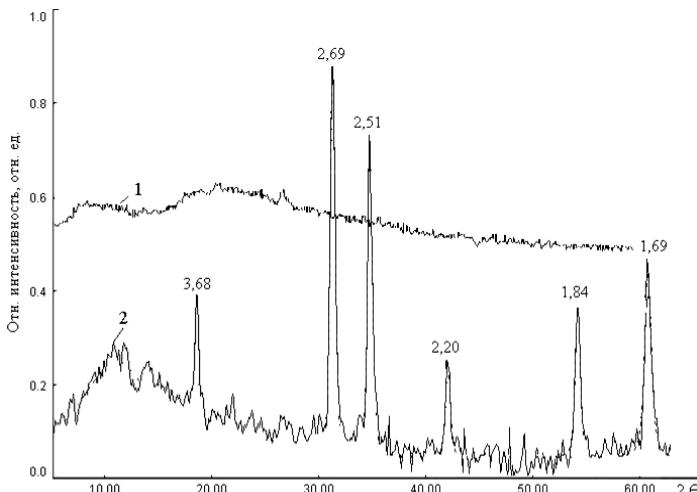


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ОГЖ, полученных при комнатной температуре (1) и при 250°C (2)

На ИК-спектре исследуемых образцов ОГЖ широкая полоса поглощения в области 3400 cm^{-1} относится к валентным колебаниям молекулярной воды и OH -групп, а полоса 1630 cm^{-1} – к деформационным колебаниям адсорбированной молекулярной воды (рис. 3, спектр 1). С увеличением температуры обработки отмечается снижение интенсивности полос 3400 и 1630 cm^{-1} , отнесенных к адсорбированной воде.

Для ОГЖ-250 наблюдается уширение полосы в области 460 – 600 cm^{-1} , свидетельствующее о начале структурных преобразований в осадке (рис. 3, спектр 2).

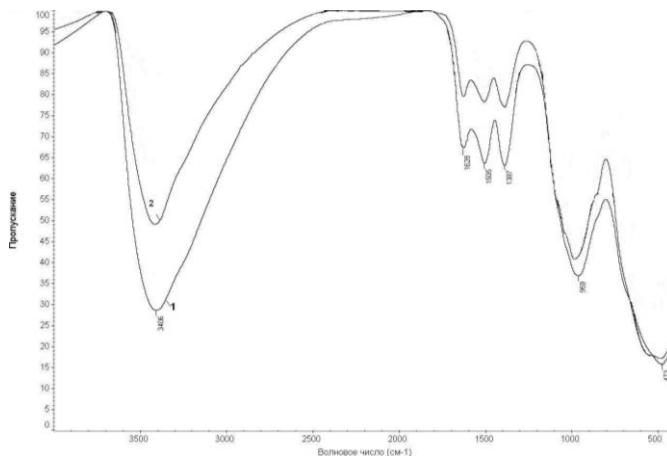


Рис. 3. ИК-спектры образцов ОГЖ, полученные при комнатной температуре (1); при 250°C (2)

Обработка магнитным полем высокопарафинистой малосмолистой нефти Н1 (ПУ/САК = 4,32) приводит к понижению статической вязкости η_0 на 22,2%, а эффективной μ – всего на 9,3 (рис. 4, а, табл. 2).

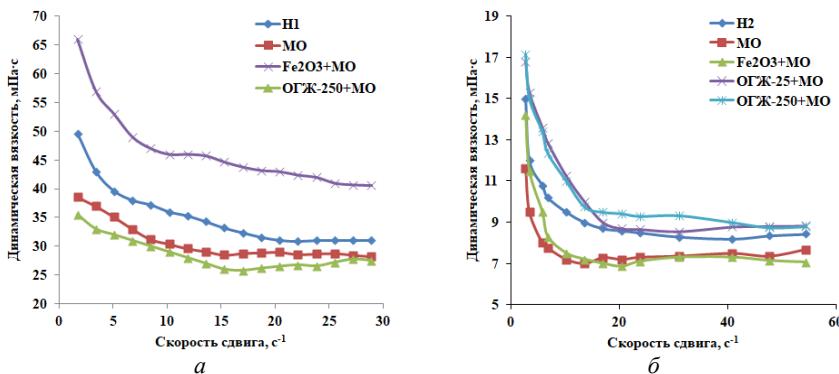


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига парафинистых нефей после различных видов воздействия: Н1 (а); Н2 (б)

При введении в нефть образца ферромагнетика Fe_2O_3 с последующей обработкой в магнитном поле, напротив, наблюдается значительное увеличение вязкости на 30–33%. С добавлением в нефть Н1 0,01 мас. % ОГЖ-250 эффективность магнитного воздействия на вязкость возрастает до 28,4%. При этом значение предела текучести σ_t после всех видов обработки или не изменяется, или возрастает.

Последовательность обработки – введение в нефть добавки ОГЖ с последующей обработкой полем – была выбрана по результатам ранее проведенных исследований [7]. После МО нефти эффект от ввода реагента существенно ниже. После МО вязкость высокопарафинистой смолистой нефти

H2 (ПУ/САК = 0,45) в статических условиях снижается на 9,6%, а при увеличении сдвиговой скорости эффективность обработки магнитным полем возрастает до 23% (рис. 4, б, табл. 2). Снижение динамической вязкости и предела текучести σ_t после МО может быть связано в первую очередь с разрывом в магнитном поле слабых ассоциативных связей между смолисто-асфальтеновыми веществами или водородных связей между парафиновыми углеводородами нефти [7].

Таблица 2

Влияние магнитной обработки и добавок Fe_2O_3 и ОГЖ на реологические и энергетические характеристики нефти

Параметры нефти	Исх.	МО	$Fe_2O_3 + MO$	ОГЖ + МО
H1	σ_t , Па η_0 , мПа·с μ , мПа·с $\Delta W \cdot 10^3$, Дж	1,12 49,6 31,1 $12 \cdot 10^3$	0,2 38,6 28,2 32	0,51 66,0 40,6 19
H2	σ_t , Па η_0 , мПа·с $\mu_{\text{эф}}$, мПа·с $\Delta W \cdot 10^3$, Дж	0,41 8,3 15,0 7,2	0,31 7,5 11,6 8	0,71 7,2 14,2 15

В магнитообработанной нефти H1 с добавками оксида железа наблюдается увеличение пластической μ и статической вязкости η_0 , а при добавлении парамагнитного железа ОГЖ-250, напротив, она снижается на 11,6 и 28,4% соответственно. Значение предела текучести σ_t или практически не изменяется, или снижается. МО нефти H2 с добавкой Fe_2O_3 и ОГЖ практически не влияет на реологические характеристики нефти.

Образец ОГЖ, полученный при комнатной температуре и обладающий диамагнитными свойствами, показал очень незначительную эффективность при добавке его в нефти H1 и H2. Возможно, низкая активность ОГЖ-25 в условиях проведения эксперимента объясняется тем, что он не взаимодействует со смолисто-асфальтеновыми компонентами и парафиновыми углеводородами исследуемых нефтей, выступая в роли механических примесей.

Для определения суммарного расхода энергии ΔW , необходимой для разрушения структуры парафинистых нефтей, рассчитывали энергетические параметры гидромеханического разрушения надмолекулярной структуры по методике [8]. Рассчитанные по петлям гистерезиса значения ΔW нефти H1 и H2 до и после МО и ввода добавок оксигидратов железа представлены в табл. 3. Показано, что полного разрушения тиксотропной структуры парафинистых нефтей с различным содержанием компонентов дисперсной фазы после магнитного воздействия, добавок ферромагнитного и парамагнитного железа, а также после их последующей обработки полем не происходит. Только после МО высокопарафинистой смолистой нефти H2 значение энергии ΔW снижается в 1,9 раза.

Различия в поведении в магнитном поле парафинистых нефти Н1 и Н2 без добавок и с добавками ферромагнитного и парамагнитного железа в первую очередь связаны с количеством и реакционной активностью смол и асфальтенов, содержащихся в исследуемых нефтях.

Заключение

Исследование влияния на структурно-реологические характеристики высокопарафинистых нефти различного состава добавок оксигидратов железа с последующей магнитной обработкой показало, что магнитное поле снижает только значения параметров, характеризующих поведение нефти в состоянии покоя (предела текучести и статической вязкости). Ввод в нефти 0,01 мас. % парамагнитного железа с последующей магнитной обработкой не приводит к значительным изменениям вязкостно-температурных и энергетических характеристик, а обработка полем нефти с добавками ферромагнитного оксида железа сопровождается значительным увеличением вязкости.

Представленные в работе результаты не подтверждают сделанные ранее в литературе выводы, что взаимодействие с магнитным полем ферромагнитных частиц железа приводит к разрушению существующих в нефти коллоидных агрегатов, влияющих на вязкостно-температурные характеристики добываемой нефти.

Список источников

1. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефти : (научно-практические аспекты). Томск : Изд-во ТГУ, 2015. 136 с.
2. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Реологическое и коллоидно-структурное поведение высоковязкой нефти и эмульсии после волнового воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. № 32 (1). С. 61–71. doi: 10.15372/CSD2024531
3. Лесин В.И., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. Магнитные наночастицы в нефти // Нефтехимия. 2010. № 50 (2). С. 114–117.
4. Писарева С.И., Волкова Г.И. Адсорбционные свойства осадка очистки воды от железа // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 28–29.
5. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В., Писарева С.И. Влияние магнитного поля на парамагнитные, антиоксидантные и вязкостные характеристики ряда нефти // Нефтехимия. 2008. № 48 (1). С. 50–54. doi: 10.1134/S0965544108010106
6. Скороходова Т.С., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопропилбензола // Журнал прикладной химии. 2005. № 78 (5). С. 767–771.
7. Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. Влияние магнитного поля и химических реагентов на структурно-механические характеристики высокопарафинистой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 28 (2). С. 186–191. doi: 10.15372/KhUR2020218
8. Морозова А.В., Волкова Г.И. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства нефтеподобной системы // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. № 28 (5). С. 508–514. doi: 10.15372/KhUR20202570

References

1. Volkova, G.I., Loskutova, Yu.V., Prozorova, I.V., Berezina, E.M. *Podgotovka i transport problemnykh neftey (nauchno-prakticheskie aspekty)* [Preparation and transport of problem oils (scientific and practical aspects)]. Tomsk: TSU Publishing House, 2015. 136 p.
2. Loskutova, Yu.V., Yudina, N.V. Reologicheskoe i kolloidno-strukturnoe povedenie vysokovyazkoy nefti i emulsii posle volnovogo vozdeystviya [Effect of the Conditions of Low-Frequency Acoustic Treatment on the Stability of Oil-Water Emulsions of Oil from the Ignalinskoye Deposit]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2024, 32(1), 61–71. DOI: 10.15372/CSD2024531.
3. Lesin, V.I., Koksharov, Yu.A., Khomutov, G.B. Magnitnye nanchastity v nefti [Magnetic nanoparticles in petroleum]. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*, 2010, 50(2), 114–117.
4. Pisareva, S.I., Volkova, G.I. Adsorbsionnye svoystva osadka ochistki vody ot zheleza [Adsorption properties of iron removal water treatment sludge]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii – Ecology and Industry of Russia*, 2009, 6, 28–29.
5. Loskutova, Yu.V., Yudina, N.V., Pisareva, S.I. Vliyanie magnitnogo polya na paramagnitnye, antioksidantnye i vyzkostnye kharakteristiki ryada neftey [Effect of Magnetic Field on the Paramagnetic, Antioxidant and Viscosity Characteristics of Some Crude Oils]. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*, 2008, 48(1), 50–54. DOI: 10.1134/S0965544108010106.
6. Skorokhodova, T.S., Kobotaeva, N.S., Sirotnina, E.E. Izuchenie reaktsionnoy sposobnosti nanoporoshkov medyi v model'noy reaktsii okisleniya izopropilbenzola [Studying the reactivity of copper nanopowders in a model reaction of isopropylbenzene oxidation]. *Zhurnal prikladnoy khimii – Journal of Applied Chemistry*, 2005, 78(5), 767–771.
7. Loskutova, Yu.V., Yudina, N.V. Vliyanie magnitnogo polya i khimicheskikh reagentov na strukturno-mekhanicheskie kharakteristiki vysokoparafinistoy nefti [The effect of a magnetic field and chemical additives on the structural and mechanical characteristics of highly paraffinic crude oil]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2020, 28(2), 186–191. DOI: 10.15372/KhUR2020218.
8. Morozova, A.V., Volkova, G.I. Vliyanie neftyanykh smol i ul'trazvukovoy obrabotki na svoystva neftepodobnoy sistemy [The influence of petroleum resins and ultrasonic treatment on the properties of an oil-like system]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2020, 28(5), 508–514. DOI: 10.15372/KhUR20202570.

Сведения об авторах:

Лоскутова Юлия Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реологии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Исанова Валерия Анатольевна – аспирант, инженер лаборатории реологии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: isanova.2002@mail.ru

Волкова Галина Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории реологии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Юдина Наталья Васильевна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией реологии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Loskutova Yulia V. – Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Isanova Valeria A. – Post-Graduate Student, Engineer, Laboratory of Oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: isanova.2002@mail.ru

Volkova Galina I. – Ph.D., Senior Researcher, Laboratory of Oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Yudina Natalia V. – Ph.D., Leading Researcher, Head of the Laboratory of Oil Rheology, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natal@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 28.10.2025; принята к публикации 03.12.2025

The article was submitted 28.10.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья

УДК 678.744.72:54-148; 547.458.61

doi: 10.17223/24135542/40/7

Влияние глицерина и борной кислоты в составе криогелей поливинилового спирта и крахмала на их биоразложение в почве, численность микрофлоры и рост растений

Варвара Сергеевна Овсянникова¹, Мария Сергеевна Фуфаева²

^{1, 2} Институт химии нефти Сибирского отделения

Российской академии наук, Томск, Россия

¹ varja@inbox.ru

² maria81@ipc.tsc.ru

Аннотация. Проблема избыточного накопления использованных синтетических полимерных материалов может быть частично решена заменой их на биоразлагаемые материалы на основе восполняемого сырья. Одним из вариантов могут быть составы на основе синтетического и природного полимеров – поливинилового спирта (ПВС) и крахмала, с добавлением пластификатора и / или сшивающего агента. Важной особенностью ПВС и крахмала является способность их водных растворов после цикла замораживания–оттаивания формировать криогели – вязкоупругие тела, сохраняющие стабильность при положительных температурах.

В статье изложены результаты экспериментов по моделированию биоразложения в почве криогелей ПВС и картофельного крахмала, модифицированных борной кислотой (БК) и глицерином. Показано, что сшивка борной кислотой делает криогели ПВС и ПВС с крахмалом более устойчивыми к воздействию аборигенной почвенной микрофлоры: за месяц потеря массы полимера достигла 24 и 60% соответственно. Введение в состав 5, 10 и 20% пластификатора – глицерина – повысило биоразлагаемость криогелей ПВС и крахмала до 79, 81 и 86% соответственно. Об активности деструктивных процессов свидетельствовало изменение численности почвенной микрофлоры: снижение численности с последующим частичным восстановлением в присутствии криогелей с борной кислотой и активный рост при разложении составов с глицерином. Повышение концентрации глицерина приводило к росту численности почвенной микрофлоры в 5–50 раз относительно контроля. Реакция тестовой растительной культуры (белой горчицы), однако, свидетельствовала о фитотоксичности продуктов распада криогелей с глицерином: в почвах после их деструкции сухая надземная масса была ниже на 60–70% относительно контроля. Фитопродуктивность почв после деструкции криогелей с борной кислотой менялась на разных этапах: сначала повышалась на 30–90%, затем снижалась на 15–40% по сравнению с контролем. Возможно, это стало следствием постепенного высвобождения бората из полимерных образцов: бор в малых концентрациях является микроэлементом для растений, а в высоких – оказывает токсическое действие.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, картофельный крахмал, борная кислота, глицерин, криогель, биоразложение, почвенная микрофлора, фитотоксичность

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР № 121031500048-1).

Для цитирования: Овсянникова В.С., Фуфаева М.С. Влияние глицерина и борной кислоты в составе криогелей поливинилового спирта и крахмала на их биоразложение в почве, численность микрофлоры и рост растений // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 64–74. doi: 10.17223/24135542/40/7

Original article
doi: 10.17223/24135542/40/7

The effect of glycerol and boric acid in the composition of polyvinyl alcohol and starch cryogels on their biodegradation in soil, the number of microflora and plant growth

Varvara S. Ovsyannikova¹, Maria S. Fufaeva²

^{1, 2} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹ varja@inbox.ru

² maria81@ipc.tsc.ru

Abstract. The problem of excessive accumulation of used synthetic polymer materials can be partially solved by replacing them with biodegradable materials based on renewable raw materials. One option is compositions based on synthetic and natural polymers—polyvinyl alcohol (PVA) and starch—with the addition of a plasticizer and/or cross-linking agent. An important feature of PVA and starch is the ability of their aqueous solutions to form cryogels after a freeze-thaw cycle—viscoelastic bodies that remain stable at positive temperatures.

This article presents the results of experiments modeling the biodegradation of PVA and potato starch cryogels modified with boric acid and glycerol in soil. It is shown that cross-linking with boric acid makes PVA and PVA-starch cryogels more resistant to the effects of native soil microflora: polymer mass loss reached 24 % and 60 %, respectively, within a month. The addition of 5, 10, and 20 % of the plasticizer glycerol increased the biodegradability of PVA and starch cryogels to 79, 81, and 86 %, respectively. The activity of the degradation processes was evidenced by changes in the soil microflora population: a decrease followed by partial recovery in the presence of cryogels containing boric acid and active growth during the decomposition of the glycerol-containing formulations. Increasing the glycerol concentration led to an increase in soil microflora population by 5–50 times relative to the control. The reaction of the test plant (white mustard), however, indicated the phytotoxicity of the degradation products of the glycerol-containing cryogels: in the soils after their degradation, the dry above-ground matter was 60–70 % lower than the control. Soil phytoproductivity after degradation of cryogels containing boric acid changed at different stages: initially, it increased by 30–90%, then decreased by 15–40 % compared to the control. This may have been due to the gradual release of borate from the polymer samples: boron is a micro-nutrient for plants at low concentrations, but is toxic at high concentrations.

Keywords: polyvinyl alcohol, potato starch, boric acid, glycerol, cryogel, biodegradation, soil microflora, phytotoxicity

Acknowledgments: The work was done within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (NIOKTR No. 121031500048-1).

For citation: Ovsyannikova, V.S., Fufaeva, M.S. The effect of glycerol and boric acid in the composition of polyvinyl alcohol and starch cryogels on their biodegradation in soil, the number of microflora and plant growth. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 64–74. doi: 10.17223/24135542/40/7

Введение

В современном мире широко используются синтетические полимеры, большинство из которых не разлагается в окружающей среде. За счет огромного масштаба производства, невысокой стоимости и доступности полимерные материалы часто скапливаются в рекреационных и жилых зонах, образуя мусорные свалки [1]. Предполагается, что годовое производство твердых отходов к 2050 г. в мире может достичь 3,8 млрд т [2].

Решение данной проблемы может быть комплексным: сортировка и переработка полимерных материалов на основе невосполняемого сырья, более жесткое законодательное регулирование использования одноразовых изделий, а также разработка альтернативных биоразлагаемых полимерных материалов, в том числе на основе восполняемого сырья. Одной из альтернатив может стать поливиниловый спирт (ПВС), на базе которого в течение ряда лет уже ведется разработка материалов на замену традиционным пластикам.

Поливиниловый спирт широко применяется в разных отраслях промышленности – косметологии, медицине, пищевом производстве, целлюлозно-бумажной промышленности и сельском хозяйстве, хорошо себя зарекомендовал за счет отличной биосовместимости, разрешен к использованию в пищевой промышленности и, по данным ряда авторов, в определенных условиях способен к биоразложению [3–8].

Растворы ПВС способны формировать пленки, пригодные для изготовления различных видов упаковки [9]. Для улучшения характеристик и расширения областей применения в их состав вводят сшивающие агенты, пластификаторы, наполнители, гидрофобизаторы и др., а также изучают способность таких материалов к биоразложению [4, 5, 10, 11].

Кроме того, водные растворы ПВС после цикла замораживания–оттаивания способны формировать криогели – вязкоупругие тела, стабильные при комнатных условиях. В Институте химии нефти в течение ряда лет разрабатываются новые составы криогелей для решения разных технических и экологических задач – закрепления откосов, защиты почв от эрозии, создания противофильтрационных экранов, исследуется биоразлагаемость криогелей ПВС и крахмала в воде и почве [12, 13].

Цель работы – исследование разложения в почве криогелей поливинилового спирта и крахмала с глицерином и борной кислотой, оценка влияния криогелей и продуктов их распада на почвенную микрофлору и растения.

Методы

Объекты исследования: поливиниловый спирт (ПВС) марки 1799 АО «Химреактив» с молекулярной массой $M \sim 100 \cdot 10^3$, с менее чем 1% остаточных ацетатных групп, картофельный крахмал (КК) ГОСТ Р 53876–2010, борная кислота (БК) ТУ 6-09-17263-89 и глицерин ГОСТ 6259–75.

Для получения криогелей сначала готовили водные растворы разных составов (таблица).

Составы исследованных криогелей

№ на рисунках	Содержание компонента, мас. %			
	Поливиниловый спирт	Крахмал	Глицерин	Борная кислота
1	5,0	0	0	0,5
2	2,5	2,5	0	0,5
3	2,5	2,5	5	0
4	2,5	2,5	10	0
5	2,5	2,5	20	0

Криогели получали из растворов после цикла замораживания–оттаивания: составы замораживали при -20°C , оттаивали при $+20^{\circ}\text{C}$ в чашках Петри.

Исследовали способность криогелей к биологическому разложению в условиях почвенного теста [14]. Образцы помещали в закрытые контейнеры с почвой и термостатировали при 30°C . В определенные сроки очередной образец извлекали, отмывали от почвы, высушивали и взвешивали, определяя остаточный вес полимера. После извлечения образца почву в контейнерах перемешивали и отбирали навески для определения численности микрофлоры и влажности почвы. На каждый вариант состава криогеля закладывали серию контейнеров с почвой и предварительно взвешенными образцами по числу точек определения показателей.

Численность микрофлоры определяли посевом на агаризованные среды: аммонифицирующей микрофлоры на мясопептонный агар и амилолитической – на крахмало-аммиачный агар [15]. Диаграммы построены на средних арифметических значениях в каждой точке, рассчитанных из 4–6 повторностей, с относительной погрешностью 15%. Влажность почвы определяли весовым методом, затем пересчитывали содержание микроорганизмов на 1 г сухой почвы.

Образцы почвы, контактировавшие с криогелями на протяжении разных сроков, были исследованы на фитотоксичность [16]. Тест-объектом послужила горчица белая (*Sinapis alba* L.), семена которой (50 шт.) засевали в контейнеры с почвой после деструкции криогелей. Через 7 суток надземную массу проростков срезали, высушивали и взвешивали. Влияние состава криогелей и продуктов их биоразложения на рост горчицы оценивали по отношению сухой надземной массы растений в опытном варианте к данным, полученным для контрольной почвы, выраженному в процентах:

$$\text{Фитотоксичность} = \frac{m_{\text{оп}}}{m_{\text{кон}}} \cdot 100\% .$$

Результаты

Ранее были исследованы процессы разложения в почве криогелей на основе ПВС и крахмала в разных соотношениях [12, 13]. Было показано, что потери сухой массы криогелей составили 43–88% в зависимости от доли крахмала в их составе, а продукты разложения снизили всхожесть семян белой горчицы на 2–12% относительно контроля.

Присутствие в составе 0,5% БК снизило биоразлагаемость составов в почве: минимальные потери массы – 22–24% – были отмечены для образца 1 на основе 5% ПВС (рис. 1, *a*). Это снижение массы, вероятнее всего, было связано с вымыванием непрореагировавших мономеров и БК, но не с деструкцией полимерных цепей, так как с 7-е по 29-е сутки снижения массы полимера более не происходило. Криогель ПВС и крахмала с борной кислотой (образец 2) за 27 суток в почве терял до 60% сухой массы: через неделю потеря массы составила 40% от исходной, через 14 суток достигла 60% и далее не менялась.

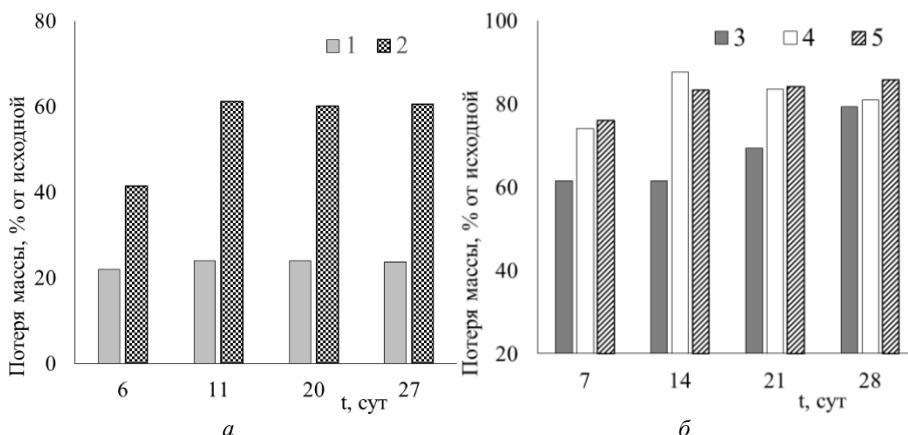


Рис. 1. Потеря массы сухого вещества криогелей ПВС и крахмала при их деструкции в почве: *a* – составы с БК, *б* – составы с глицерином

Введение 5, 10 и 20% глицерина в состав криогеля на основе ПВС и крахмала повысило биоразлагаемость образцов до 79, 81 и 86% соответственно (рис. 1, *б*). Для сравнения: аналогичный состав без глицерина подвергался разложению в почве на 69% [17]. Деструкция состава с 5% глицерина (образец 3) продолжалась до 28 суток, для составов с 10 и 20% глицерина (образцы 4 и 5) снижение массы продолжалось до 14 суток, затем процесс вышел на плато (см. рис. 1, *б*). Глицерин как доступный микроорганизмам компонент повышает биоразлагаемость материалов в целом [18].

Исследование роста почвенной микрофлоры при деструкции криогелей показало, что составы с БК негативно влияли на аммонийфицирующую и амилолитическую микрофлору, подавив ее численность к 11-м суткам в 2 и 10 раз относительно начала опыта (рис. 2) и удерживая ниже контроля на

протяжении всего опыта. Уровня контроля численность достигла к 20-м суткам, а выше контроля лишь к 27-м суткам в присутствии состава ПВС с крахмалом (см. рис. 2, *a*).

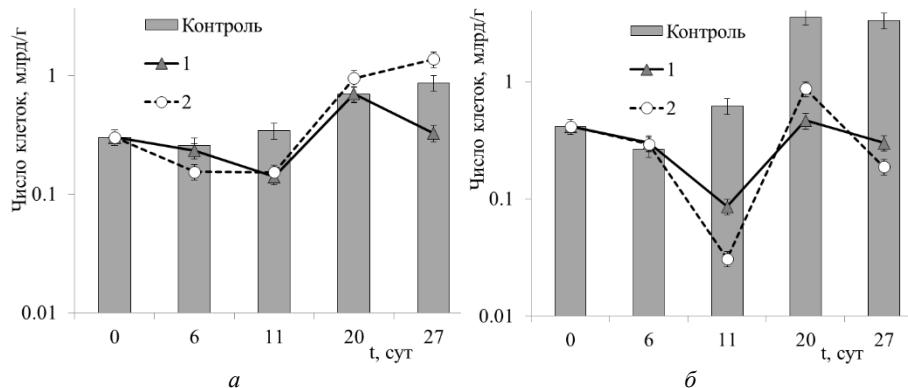


Рис. 2. Динамика аммонийфицирующей (*а*) и амилолитической (*б*) почвенной микрофлоры при деструкции криогелей ПВС (образец 1) и ПВС + крахмал (образец 2) с 0,5% БК

Присутствие глицерина в составе криогелей ПВС и крахмала делало их более привлекательными для почвенной микрофлоры. Численность аммонийфицирующей микрофлоры менялась согласно классической S-образной кривой, начавшейся с фазы экспоненциального роста, с максимумом на 14-е сутки и последующим отмиранием (рис. 3, *a*).

Амилолитическая микрофлора положительно реагировала на присутствие криогелей ПВС и крахмала: на протяжении всего опыта ее численность была значимо выше контроля, а относительно начала опыта возросла в 20–30 раз и продолжала расти даже к концу опыта (рис. 3, *б*). Для аммонийфицирующей микрофлоры прослеживалась прямая связь ее численности с долей глицерина в разлагаемом образце (см. рис. 3, *а*), для амилолитической микрофлоры эта связь несколько нарушалась: при деструкции образца с 5% глицерина численность была выше, чем с 10% (см. рис. 3, *б*).

Одним из аспектов разложения полимерных материалов в условиях окружающей среды является влияние продуктов их распада на живые организмы, в частности на растения. Почвы после деструкции в них образцов криогелей ПВС и крахмала с борной кислотой и глицерином были протестированы на токсичность по отношению к белой горчице – культуре, используемой в качестве сидерата.

В почвах после двух недель деструкции криогелей с БК сухая надземная масса растений горчицы возрастила относительно контроля на 40–80%, а после 3–4 недель деструкции фитомасса снижалась на 10–40% (рис. 4, *а*). БК в криогелях ПВС и крахмала является спивающим агентом, образуя ковалентные связи с полимерными молекулами, поэтому в начале опыта, вероятнее всего, излишний бор не поступал в почву и не оказывал токсического действия на растения. Снижение фитомассы горчицы в почве, контактировавшей

в течение 20 и 27 суток с содержащими БК криогелями, может быть обусловлено как раз ее высвобождением вследствие разрушения полимерной сетки, так как фитотоксичность почвы, численность микрофлоры и степень деструкции образцов криогелей менялись параллельно.

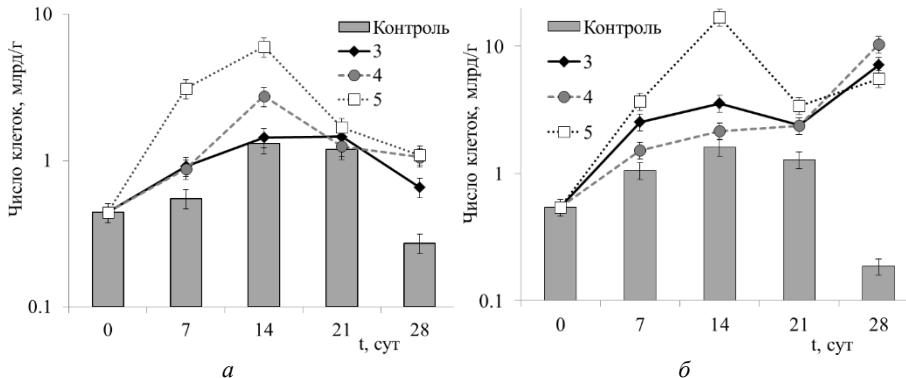


Рис. 3. Динамика численности аммонифицирующей (а) и амилолитической (б) почвенной микрофлоры в присутствии криогелей с разным содержанием глицерина: 5% (образец 3), 10% (образец 4), 20% (образец 5)

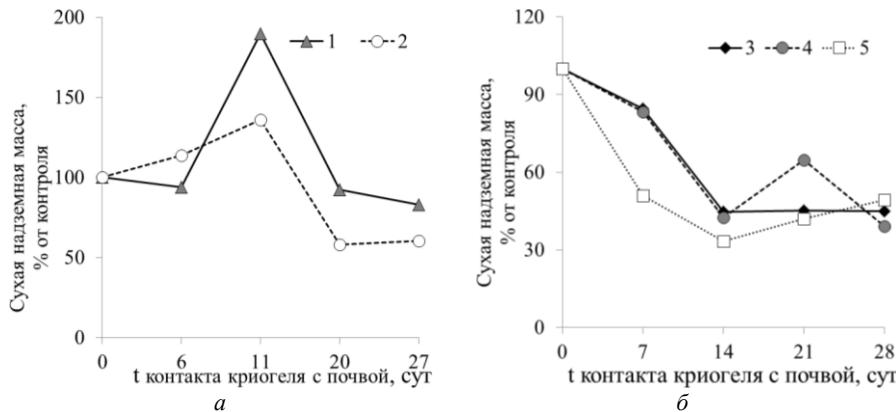


Рис. 4. Влияние криогелей ПВС и крахмала с добавлением БК (а) и глицерина (б) и продуктов их деструкции после разных сроков на продуктивность белой горчицы

В почвах после деструкции криогелей с глицерином при любых сроках экспозиции получены сниженные на 17–67% значения фитомассы относительно нативной почвы (рис. 4, б). Минимальная фитопродуктивность получена в почвах через 14 суток деструкции криогелей с глицерином, максимальную токсичность проявила почва после состава с 20% ГЦ: фитомасса составила всего 33% от контроля. К 21–28-м суткам токсичность почвы не значительно снижалась (фитомасса достигла 39–65% от контроля).

Хотя глицерин хорошо утилизируется разными видами микроорганизмов, возможно, токсическое воздействие на растения оказал либо его избыток, либо продукты распада.

Выводы

Криогель ПВС, сшитый 0,5% борной кислотой, практически не разлагался в почве, а биоразложение сшитого криогеля ПВС и крахмала замедлилось в первые 10 суток, что подтверждалось снижением численности почвенной амилолитической и аммонифицирующей микрофлоры, но сопровождалось ростом фитопродуктивности. Через полмесяца, после некоторой адаптации микрофлоры, начались разрушение полимеров в составе данного образца, высвобождение борной кислоты и повышение фитотоксичности почвы.

Пластификатор глицерин, внесенный в количестве 5, 10 и 20%, повысил биоразлагаемость криогелей ПВС и крахмала в почве до 80–85% за 28 суток за счет активного роста почвенной микрофлоры обеих исследуемых групп, оказывая угнетающее действие на тест-культуру растений.

Возможно, сочетание в одном составе этих добавок обеспечит более благоприятные условия для растений после биодеструкции в почве.

Список источников

1. Бердыева А. Экологические последствия использования пластика и пути борьбы с пластиковым загрязнением окружающей среды // Инновационная наука. 2019. № 5-1. С. 214–216.
2. Краскевич Д.А., Щербаков Д.В., Жернов Ю.В. и др. Система мер по уменьшению пластикового загрязнения и потенциального воздействия на здоровье человека (обзор литературы) // Медицина труда и экология человека. 2024. № 3. С. 113–131.
3. Хасанова Г.Б. Биоразлагаемые полимеры – путь к устойчивому развитию природы и общества // Вестник КНИТУ. 2014. Т. 17, № 18. С. 323–325.
4. Студеникина Л.Н., Домарева С.Ю., Голенских Ю.Е. и др. Повышение прочности и водостойкости на основе поливинилового спирта с помощью борной кислоты // Вестник ВГУИТ. 2022. Т. 84, № 2 (92). С. 249–255.
5. Pokhrel S., Sundari L.R. Fabrication and Characterization of Starch-Based Biodegradable Polymer with Polyvinyl Alcohol // Nepal Chemical Society. 2019. Vol. 40. P. 57–66.
6. Patel M., Islam S., Kallem P. et. al. Potato starch-based bioplastics synthesized using glycerol–sorbitol blend as a plasticizer: characterization and performance analysis // International Journal of Environmental Science and Technology. 2023. № 20. P. 7843–7860.
7. Zanelia J., Casagrande M., Reis M. et. al. Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree // Waste Biomass Valor. 2019. № 10. P. 319–326.
8. Павленок А.В., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е. и др. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2018. № 1. С. 38–45.
9. Черная А.И., Шульга О.С., Арсеньева Л.Ю. и др. Упаковочные биодеградабельные пленки на основе поливинилового спирта // Упаковка и материалы. 2019. № 6. С. 32–35.
10. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А. и др. Реологические свойства смесей тройного сополиамида 6/66/610 с хитозаном // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 6. С. 989–992.
11. Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. и др. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, № 1. С. 25–35.

12. Овсянникова В.С., Фуфаева М.С., Ким Е. и др. Биоразложение в почве материалов на основе криогелей поливинилового спирта и крахмала // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, вып. 11. С. 126–134.
13. Фуфаева М.С., Овсянникова В.С., Манжай В.Н. и др. Получение и свойства биоразлагаемых криогелей на основе поливинилового спирта и картофельного крахмала для борьбы с эрозией почв // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31, № 5. С. 601–607.
14. ГОСТ Р 54530–2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения : (введ. впервые с 01.01.2013). М. : Стандартинформ, 2014. 18 с.
15. Терещенко Н.Н., Акимова Е.Е., Минаева О.М. Современные методы оценки микробиологических свойств и экологического статуса почвы : практикум. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2017. 152 с.
16. Тишин А.С., Тишина Ю.Р. Методы и способы фитотестиования почв (обзор) // Международный научно-исследовательский журнал. 2021. № 11 (113), ч. 2. С. 93–99.
17. Овсянникова В.С., Фуфаева М.С. Биоразложение криогелей на основе поливинилового спирта и крахмала с глицерином и борной кислотой // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2025. Т. 68. С. 126–134.
18. Du Toit J.P., Pott R.W.M. Transparent polyvinyl-alcohol cryogel as immobilisation matrix for continuous biohydrogen production by phototrophic bacteria // Biotechnol Biofuels. 2020. Vol. 13 (1). Art. 105. doi: 10.1186/s13068-020-01743-7

References

1. Berdiyeva, A. Ekologicheskie posledstviya ispol'zovaniya plastika i puti bor'by s plastikovym zagryazneniem okruzhayushchey sredy [Environmental impacts of plastic use and ways to combat plastic pollution]. *Innovatsionnaya nauka*, 2019, No. 5–1, pp. 214–216. (in Russian)
2. Kraskevich, D.A., Shcherbakov, D.V., Zhernov, Yu.V. et al. Sistema mer po umensheniyu plastikovogo zagryazneniya i potentsial'nogo vozdeystviya na zdrorov'e cheloveka (obzor literatury) [A system of measures to reduce plastic pollution and potential impacts on human health (literature review)]. *Meditina truda i ekologiya cheloveka*, 2024, No. 3, pp. 113–131. (in Russian)
3. Khasanova, G.B. Biorazlagayemye polimery – put' k ustoychivomu razvitiyu prirody i obshchestva [Biodegradable polymers – the path to sustainable development of nature and society]. *Vestnik KNITU*, 2014, Vol. 17, No. 18, pp. 323–325. (in Russian)
4. Studenikina, L.N., Domareva, S.Yu., Golenikh, Yu.E. et al. Povyshenie prochnosti i vodostoykosti na osnove polivinil'nogo spirta s pomoshch'yu bornoy kisloty [Strengthening and water resistance of polyvinyl alcohol-based polymers using boric acid]. *Vestnik VGU*, 2022, Vol. 84, No. 2 (92), pp. 249–255. (in Russian)
5. Pokhrel S.; Sundari L.R. Fabrication and Characterization of Starch-Based Biodegradable Polymer with Polyvinyl Alcohol. *Nepal Chemical Society*. 2019, 40, 57–66.
6. Pate, M.; Islam S.; Kallem P., et. al. Potato starch-based bioplastics synthesized using glycerol–sorbitol blend as a plasticizer: characterization and performance analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023, 20, 7843–7860.
7. Zanelia J.; Casagrande M.; Reis M. et. al. Biodegradable Sheets of Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA): Effects of PVA Molecular Weight and Hydrolysis Degree. *Waste Biomass Valor*. 2019, 10, 319–326.
8. Pavlenok, A.V., Davydova, O.V., Drobyshevskaya, N.E. et al. Proizvodstvo i svoystva biorazlagayemykh kompozitsionnykh materialov na osnove polivinil'nogo spirta i krakhmala [Production and properties of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol and starch]. *Vestnik GGTU im. P.O. Sukogo*, 2018, No. 1, pp. 38–45. (in Russian)

9. Chernaya, A.I., Shul'ga, O.S., Arsen'eva, L.Yu. et al. Upakovochnye biorazlagаемые пленки на основе поливинилового спирта [Biodegradable packaging films based on polyvinyl alcohol]. *Upakovka i materialy*, 2019, No. 6, pp. 32–35. (in Russian).
10. Suvorova, A.I., Tyukova, I.S., Smirnova, E.A. et al. Reologicheskie svoystva smesey troynogo sopoliamida 6/66/610 s khitozonom [Rheological properties of blends of ternary copolyamide 6/66/610 with chitosan]. *ZhPKh*, 2005, Vol. 78, No. 6, pp. 989–992. (in Russian)
11. Papkina, V.Yu., Malinkina, O.N., Shipovskaya, A.B. et al. Svoystva, degradatsiya v pochvogrunte i fitotoksichnost' kompozitov krakhmala s polivinil'nym spirtom [Properties, soil degradation, and phytotoxicity of starch-polyvinyl alcohol composites]. *Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 2018, Vol. 18, No. 1, pp. 25–35. (in Russian)
12. Ovsyannikova, V.S., Fufaeva, M.S., Kim, E. et al. Biorazlozhenie v pochve materialov na osnove kriogeley polivinil'nogo spirta i krakhmala [Biodegradation of materials based on polyvinyl alcohol and starch cryogels in soil]. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 2023, Vol. 66, Iss. 11, pp. 126–134. (in Russian)
13. Fufaeva, M.S., Ovsyannikova, V.S., Manzhay, V.N. et al. Poluchenie i svoystva biorazlagаемых криогелей на основе поливинилового спирта и картофельного крахмала для борьбы с эрозией почв [Production and properties of biodegradable cryogels based on polyvinyl alcohol and potato starch for soil erosion control]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2023, Vol. 31, No. 5, pp. 601–607. (in Russian)
14. GOST R 54530-2011. *Resursosberezheniye. Upakovka. Trebovaniya, kriterii i skhema utilizatsii upakovki posredstvom kompostirovaniya i biologicheskogo razlozheniya* [Resource Conservation. Packaging. Requirements, Criteria, and Scheme for Packaging Disposal through Composting and Biodegradation]. Moscow: Standartinform, 2014, 18 p. (in Russian)
15. Tereshchenko, N.N., Akimova, E.E., Minaeva, O.M. *Sovremennyye metody otsenki mikrobiologicheskikh svoystv i ekologicheskogo statusa pochvy: praktikum* [Modern methods for assessing the microbiological properties and ecological status of soil: a practical course]. Izdatel'skiy dom TGU: Tomsk, 2017, 152 p. (in Russian)
16. Tishin, A.S., Tishina, Yu.R. Metody i sposoby fitotestirovaniya pochv (obzor) [Methods and techniques for soil phytotesting (review)]. *Mezhd. nauch.-issled. zhurn.*, 2021, No. 11 (113), Part 2, pp. 93–99. (in Russian)
17. Ovsyannikova, V.S., Fufaeva, M.S. Biorazlozheniye kriogeley na osnove polivinil'nogo spirta i krakhmala s glitserinom i bornoy kislotoy [Biodegradation of cryogels based on polyvinyl alcohol and starch with glycerol and boric acid]. *Izvestiya VUZov. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2025, Vol. 68, pp. 126–134. (in Russian)
18. Du Toit J.P., Pott R.W.M. Transparent polyvinyl-alcohol cryogel as immobilisation matrix for continuous biohydrogen production by phototrophic bacteria. *Biotechnol Biofuels*. 2020 Jun 9;13:105. DOI: 10.1186/s13068-020-01743-7.

Сведения об авторах:

Овсянникова Варвара Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: varja@inbox.ru

Фуфаева Мария Сергеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории коллоидной химии нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ovsyannikova Varvara S. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Fellow, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: varja@inbox.ru

Fufaeva Maria S. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Fellow, Laboratory of Colloidal Chemistry of Petroleum, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 03.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 03.11.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 504.064.36:574
doi: 10.17223/24135542/40/8

Постпирогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы древовидной

Ольга Викторовна Серебренникова¹,
Наталья Алексеевна Красноярова²

^{1, 2} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

¹ ovs49@yahoo.com

² natalex@ipc.tsc.ru

Аннотация. Лесные пожары оказывают влияние на содержание в растениях биологически активных органических соединений, необходимых для их развития и обладающих лекарственными свойствами. Карагана древовидная издавна используется в народной медицине для получения средств, обладающих лечебным действием при разнообразных заболеваниях. После лесного пожара содержание отдельных соединений в растениях может как уменьшаться из-за повреждения клеточных мембран и окисления, так и временно увеличиваться в ответ на стресс.

Для оценки влияния низового пожара на сохранность биологически активных компонентов в растениях нами проведено исследование состава и содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы, растущей на постпирогенном и фоновом участках.

Образцы листьев караганы были отобраны в июле (в период активного развития растения) на территории Томского района, где в апреле произошел низовой пожар. Одновременно были отобраны образцы на фоновом, не затронутом пожаром участке. Высушенные листья были проэкстрагированы 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C. Исследование состава экстракта проводили методом хроматомасс-спектрометрии. Показано, что пожар на слабо увлажненном участке соснового бора привел к снижению содержания в листьях караганы большинства стероидов и тритерпеноидов. В большей степени снижение затронуло концентрацию сквалена – исходного соединения в синтезе в растениях этих двух структурных групп. В составе стероидов караганы, перенесшей пирогенное воздействие, исчезли практически все соединения с ненасыщенной связью в боковой цепи у C-24 или их содержание резко снизилось. Мало изменилось содержание стероидов с ненасыщенной связью в циклической части молекулы, а также насыщенного спирта. Содержание стигмастерола незначительно возросло. Появление дополнительного количества стигмастерола и увеличение отношения стигмастерола к ситостеролу мы связываем с дегидрированием ситостерола в положении 22 при пожаре при отсутствии доноров водорода на слабо увлажненном участке. Влияние пожара на синтез в карагане из сквалена пентациклических тритерпеноидов ограничивает миграцию связей в промежуточном карбокатионе с образованием шестичленного Е-кольца и миграцию в нем метильной группы, но мало влияет на протекание процесса депротонирования этого карбокатиона. В результате после пожара в составе пентациклических тритерпеноидов караганы возросла доля лупеола и существенно снизилась доля α-амирина и тараксастерола.

Ключевые слова: лесной пожар, карагана древовидная, стероиды, тритерпеноиды, состав, биосинтез

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования: Серебренникова О.В., Красноярова Н.А. Постпирогенное изменение содержания и состава стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы древовидной // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 75–83. doi: 10.17223/24135542/40/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/8

Postpyrogenic changes in the content and composition of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana Arborescens*

Olga V. Serebrennikova¹, Natalya A. Krasnoyarova²

^{1, 2}Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹*ovs49@yahoo.com*

²*natalex@ipc.tsc.ru*

Abstract. Forest fires affect the content of biologically active organic compounds in plants, which are necessary for their development and possess medicinal properties. *Caragana arborescens* has long been used in folk medicine to obtain remedies that have a therapeutic effect on various diseases. After a forest fire, the content of individual compounds in plants may decrease due to damage to cell membranes and oxidation, or temporarily increase in response to stress.

To assess the impact of ground fire on the preservation of biologically active components in plants, we investigated the composition and content of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana* growing in post-pyrogenic and background areas.

In July (during the plant's active growth period), *Caragana* leaf samples were collected from plants in the territory of Tomsk region, affected by a ground fire in April. Simultaneously samples were also collected from a background area unaffected by the fire. The dried leaves were extracted with a 7% methanol/chloroform solution at 60 °C. The composition of the extract was analyzed using gas chromatography-mass spectrometry.

It was established that a fire in a poorly moistened area of a pine forest resulted in a decrease in the content of most steroids and triterpenoids in *Caragana* leaves. To a greater extent, the decrease affected the concentration of squalene, which is the initial compound in the synthesis of these two structural groups in plants.

In the composition of caragana steroids, which underwent pyrogenic effects, almost all compounds with an unsaturated bond in the side chain of C-24 disappeared, or their content decreased sharply.

Both the content of steroids with an unsaturated bond in the cyclic part of the molecule and the content of saturated alcohol has changed little. The stigmasterol content increased slightly.

We attribute the appearance of an additional amount of stigmasterol and an increase in the ratio of stigmasterol to sitosterol to the dehydrogenation of sitosterol at position 22

during a fire in the absence of hydrogen donors in a poorly moistened area. The effect of fire on the synthesis of pentacyclic triterpenoids from squalene in karagane limits the migration of bonds in the intermediate carbocation to form a six-membered E-ring and the migration of a methyl group in it, but has little effect on the deprotonation of this carbocation. As a result, after the fire, the proportion of lupeol in the pentacyclic triterpenoids of karagana increased and α -amyrine and taraxasterol decreased significantly.

Keywords: forest fire, *Caragana arborescens*, steroids, triterpenoids, composition, biosynthesis

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of IPC SB RAS (R&D 121031500046-7), funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Serebrennikova, O.V., Krasnoyarova, N.A. Postpyrogenic changes in the content and composition of steroids and triterpenoids in the leaves of *Caragana Arborescens*. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 75–83. doi: 10.17223/24135542/40/8

Введение

Стероиды и тритерпеноиды представляют собой многочисленные группы природных органических соединений, обладающих широким спектром биологической активности и выполняющих важнейшие функции во всех живых организмах.

В основе структуры стероидов лежит четыре сопряженных цикла, формирующих структуру циклопентанопергидрофенантрена. Тритерпеноиды представляют собой класс ациклических и циклических природных соединений, состоящих из шести изопреновых единиц. Пентациклические тритерпеноиды (ПЦТ) в растениях представлены двумя группами с макроциклами циклопентанопергидрохризена и пергидропицена. Отдельные представители стероидов и ПЦТ различаются положением в макроциклах ненасыщенных связей, алкильных и кислородсодержащих заместителей.

Тритерпеноиды выполняют защиту растений от патогенов и вредителей, а также от отрицательных факторов окружающей среды, таких как солнечное излучение и засуха [1]. Наряду с этим они выполняют в растениях биосинтетическую функцию, являясь предшественниками для стероидов. В свою очередь, стероиды в растениях выполняют важную функцию контроля текучести и проницаемости клеточных мембран [2].

Карагана древовидная (тривиальное название – желтая акация) издавна используется в народной медицине для получения средств, обладающих противовоспалительным, антибактериальным, гепатопротекторным и гипогликемическим действием при самых разнообразных заболеваниях [3].

В последние годы в Сибири участились лесные пожары, которые оказывают влияние на биосинтез в растениях органических соединений, необходимых для их развития, в частности осуществляющих фотосинтез [4], и соединений, обладающих лекарственными свойствами. После лесного пожара

содержание отдельных соединений в растениях может как уменьшаться из-за повреждения клеточных мембран и окисления, так и временно увеличиваться в ответ на стресс.

Для оценки влияния низового пожара на сохранность биологически активных компонентов в растениях нами проведено исследование состава и содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы, растущей на постпирогенном и фоновом участках.

Методы

Образцы листьев караганы были отобраны в июле (в период активного развития растения) на территории Томского района, где в апреле произошел низовой пожар. Одновременно были отобраны образцы на фоновом, не застронутом пожаром участке. После высушивания и измельчения листья были проэкстрагированы 7%-ным раствором метанола в хлороформе при 60°C для выделения из них концентраты жирорастворимых органических соединений. Исследование их индивидуального и компонентного состава проводили методом хроматомасс-спектрометрии с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS, аттестованного с погрешностью определения не более 5%. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы Agilent с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0,25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-фрагментограммам в программе X-Calibur 10 с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров NIST. Количественные определения проводили по площадям пиков с использованием дейтероаценафтина $C_{12}D_{10}$ в качестве внутреннего стандарта.

Результаты

В листьях караганы с фонового участка идентифицировано 7 представителей тритерпеноидов и 12 стероидов (таблица). Суммарная концентрация тритерпеноидов в листьях почти в 4 раза выше, чем стероидов. В результате пирогенного воздействия резко (в 35 раз) снизилась концентрация сквалена – линейного тритерпеноида, предшественника циклических стероидов, и ПЦТ. В три раза снизилось суммарное содержание ПЦТ, в меньшей степени – стероидов (в 1,6 раза). Таким образом, воздействие при пожаре повышенных температур привело к снижению концентрации в листьях караганы большинства идентифицированных биологически активных соединений, сблизилось содержание ПЦТ и стероидов. Только концентрация стигмастерола (стигмаста-5,22-диен-3-ола) в листьях караганы на постпирогенном участке незначительно возросла. В результате несколько повысилась величина отношения концентраций стигмастерола к ситостеролу (стигмаста-5-ен-3-олу).

Содержание стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы с фонового и постпирогенного участков, мкг/г сухих листьев

Соединение	Фон	Пожар	Соединение	Фон	Пожар
<i>Стероиды</i>					
Холестерол	0,30	0,18	Стигмаст-4-ен-3-он	0,48	0,31
<i>Тритерпеноиды</i>					
Кампестерол	1,12	0,67	Сквален	14,15	0,41
Стигмастерол	2,01	2,20	δ-Амирин	0,63	0,17
Ситостерол	12,12	10,66	α-Амирин	21,84	3,04
Стигмстан-3-ол	0,30	0,19	Лупенон	1,42	0,55
9,19-Циклоланост-24-ен-3-ол	0,90	0,06	Лупеол	37,14	17,02
26,26-Диметил-5,24(28)-эргоста-3-ол	1,29	0,07	Таракастерол	1,62	0,21
Стигмаста-7,24(28)-диен-3-ол, 4-метил-	0,46	0			
9,19-Циклоланост-7-ен-3-ол	0,95	0			
Стигмаста -3,5-диен-7-он	0,28	0,17			

Увеличение относительного содержания стигмастерола, называемого «стресс-стеролом», в ряде случаев обусловлено его образованием в растениях из ситостерола при пониженных температурах [5] и под воздействием патогенных бактерий [6]. Вероятно, термический стресс, вызванный пожаром, также способствует процессу десатурации положения 22 молекулы ситостерола. В то же время доля ситостерола, как и стигмастерола, в общей сумме стероидов на постпирогенном участке возросла (от 55 до 71% и от 9 до 15% соответственно) за счет частичного исчезновения и существенного снижения (в 16–18 раз) содержания соединений с ненасыщенной по С₂₄ связью в боковой цепи (см. таблицу). Концентрация остальных стероидных спиртов и кетонов, присутствующих в карагане на постпирогенном участке, снизилась в 1,5–1,7 раза по сравнению с фоновой. Существенно снизилось (в 5 раз) содержание стигмост-3,5-диена, не содержащего в молекуле кислородсодержащих заместителей.

Пониженная концентрация стероидов на постпирогенном участке может быть обусловлена ограничением скорости образования в растениях сквалена – исходного соединения в биосинтезе стероидов, и промежуточного – циклоартенола (9,19-циклоланост-24-ен-3-ола) [2, 7], содержание которых в карагане после пожара мало.

Следует отметить, что на фоне снижения содержания стероидов и тритерпеноидов в листьях караганы возросла от 2,0 до 3,7 мкг/г концентрация дигидроактинидиолида, обладающего антиоксидантной активностью и повышающего жизнеспособность клеток растения, снижая генерацию активных форм кислорода, повышенная продукция которых приводит к оксидативному стрессу [8].

В составе ПЦТ караганы, произрастающей на фоновом и постпирогенном участках, присутствуют представители обеих структурных разновидностей с углеродным скелетом пергидропицена (олеанены и урсены) и циклопентанопергидрохризена (лупены). Содержание всех идентифицированных ПЦТ в акации, растущей на фоновом участке, выше, чем на постпирогенном, но снижение концентрации отдельных представителей не равноценно (см. таблицу). Наибольшие изменения наблюдаются в случае α-амирина и

тараксастерола, содержание которых снижается более чем в 7 раз, а наиболее стабильными являются лупены.

Все идентифицированные в карагане ПЦТ образуются под действием различных ферментов из сквалена, который окисляется ферментом сквален-монооксигеназой до 2,3-оксидосвалена ((S)-2,3-эпоксисвалена) [9]. Непосредственно из оксидосвалена оксидосвален-циклизазами синтезируется наиболее устойчивый к термическому воздействию лупеол (рис. 1). Его концентрация в карагане на постпирогенном участке лишь 2,2 раза ниже, чем в растущей на фоновом (см. таблицу). Оксидосвален-циклизазы катализируют циклизацию, перегруппировку и депротонирование оксидосвалена с одновременным образованием различных тритерпеновых соединений в различных количествах. При этом лупеол-сигназа катализирует образование не только лупеола, но также β -амирина (олеан-12-ен-3-ола). Образование лупеола и β -амирина происходит одним и тем же путем вплоть до стадии катиона лупанила (I), где депротонирование метильной группы приводит к образованию лупеола, тогда как миграция связей C₁₉–C₂₁ с образованием шестичленного Е-кольца, а также двух последовательных миграций водорода и депротонирование H-12 α приводят к образованию β -амирина (рис. 1). Синтез δ -амирина отличается от β -амирина только путями миграции водорода в молекуле на заключительной стадии синтеза.

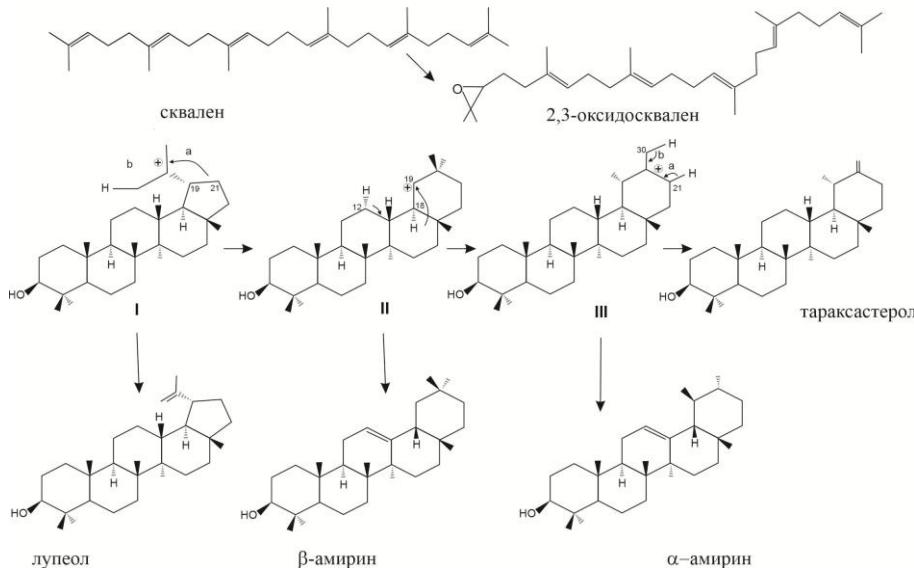


Рис. 1. Схема образования лупеола, β -амирина, α -амирина и тараксастерола из сквалена ([9] с изм.)

Преобразование карбокатионного промежуточного продукта II наряду с образованием β -амирина, приводит также к α -амирину (урс-12-ен-3-олу). Путь к α -амирину состоит из нескольких стадий: миграция метильной группы из C-20 в карбокатионе (II) с образованием катиона тараксастерила (III),

три последовательных водородных сдвига в нем (с С-19 на С-20, с С-18 на С-19 и с С-13 на С-18) и окончательное депротонирование Н-12 β . Ответвление пути синтеза тараксастерола протекает на стадии преобразования катиона тараксастерила (III). Образование из него тараксастерола включает в себя удаление водорода из С-21 и из метильной группы С-30.

Видимо, пирогенное воздействие на карагану сдерживает в процессе биосинтеза тритерпенов образование шестичленного Е-кольца. В результате в карагане на постпирогенном участке преимущественно синтезируется лупеол, а дополнительное торможение сдвига метильной группы в промежуточном карбокатионном продукте приводит к преимущественному снижению относительного содержания α -амирина и тараксастерола. Это согласуется с минимальным снижением после пожара относительного содержания в составе ПЦТ δ - и β -амиринов, биосинтез которых отличается только путями миграции водорода в молекуле на заключительной стадии синтеза. Образование α -амирина и тараксастерола, доля которых в составе ПЦТ снижается существенно, включает в обоих случаях дополнительную миграцию метильной группы, являющуюся, видимо, процессом, который тормозится пирогенным воздействием.

Заключение

Таким образом, пожар на слабо увлажненном участке соснового бора привел к снижению содержания в листьях караганы большинства представителей стероидов и тритерпеноидов. В большей степени снижение затронуло концентрацию сквалена – исходного соединения в синтезе в растениях этих двух структурных групп. Для сохранения жизнеспособности в карагане активизировался биосинтез дигидроактинидиолида, который повышает устойчивость клеток, снижая генерацию активных форм кислорода.

В составе стероидов караганы, перенесшей пирогенное воздействие (по сравнению с растущей на фоновом участке), исчезли практически все соединения с ненасыщенной связью в боковой цепи у С-24 или их содержание резко снизилось. Мало изменилось содержание стероидов с ненасыщенной связью в циклической части молекулы, а также насыщенного спирта, а содержание стигмастерола, стероида с ненасыщенными связями, у С-5 в цикле и у С-22 в боковой цепи незначительно возросло. Появление дополнительного количества стигмастерола и увеличение отношения стигмастерола к ситостеролу мы связываем с дегидрированием ситостерола в положении 22 при пожаре при отсутствии доноров водорода на слабо увлажненном участке.

Влияние пожара на синтез в карагане из сквалена пентациклических тритерпеноидов ограничивает миграцию связей в промежуточном карбокатионе с образованием шестичленного Е-кольца и миграцию в нем метильной группы, но мало влияет на протекание процесса депротонирования этого карбокатиона. В результате после пожара в составе пентациклических тритерпеноидов караганы возросла доля лупеола и существенно снизились доли α -амирина и тараксастерола.

Список источников

1. Денисов М.С. Тriterpenoиды: природные соединения с высоким фармацевтическим потенциалом // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. 2024. № 4. С. 6–17. doi: 10.7242/2658-705X/2024.4.1
2. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. Plant Sterols, Biosynthesis Biological Function and Importance to Human Nutrition // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80. P. 939–966.
3. Хасаншина А.Р. Ботанико-фармакогностическое изучение караганы древовидной (*Caragana arborescens* Lam.) : автореф. дис. ... канд. фарм. наук. М., 2010. 24 с.
4. Коротаева Н.Е., Гетте И.Г., Косов И.В., Пахарькова Н.В., Боровский Г.Б. Белки теплового шока и фотосинтетическая активность хвои сосны обыкновенной в постпирогенный период // Вестник КрасГАУ. Биологические науки. 2017. № 10. С. 79–87.
5. Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in *Triticum aestivum*: structural characteristics and effects of cold stress // *Biol. Plantarum*. 2019. Vol. 63. P. 59–69.
6. Griebel T., Zeier J. A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions // *Plant J*. 2010. Vol. 63 (2). P. 254–268.
7. Gas-Pascual E., Berna A., Bach T.J., Schaller H. Plant oxidosqualene metabolism: cycloartenol synthase-dependent sterol biosynthesis in *Nicotiana benthamiana* // *PLoS One*. 2014. Vol. 9 (10). Art. e109156. doi: 10.1371/journal.pone.0109156. PMID: 25343375; PMCID: PMC4208727.
8. Das M., Prakash S., Nayak C., Thangavel N., Singh S.K., Manisankar P., Devi K.P. Dihydroactinidiolide, a natural product against $\text{A}\beta_{25-35}$ induced toxicity in Neuro2a cells: Synthesis, in silico and in vitro studies // *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 81. P. 340–349. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.08.037. PMID: 30189414.
9. Kushiro Tetsuo, Ebizuka Yutaka. Natural Products Structural Diversity-I Secondary Metabolites: Organization and Biosynthesis // *Comprehensive Natural Products II*. 2010. Vol. 1. P. 673–708.

References

1. Denisov, M.S. Triterpenoidy: prirodnye soedineniya s vysokim farmatsevticheskim potentsialom [Triterpenoids: natural compounds with high pharmaceutical potential]. *Vestnik Permskogo federal'nogo issledovatel'skogo tsentra*, 2024, No. 4, pp. 6–17. DOI: 10.7242/2658-705X/2024.4.1.
2. Piironen V., Lindsay D.G., Miettinen T.A., Toivo J., Lampi A.M. Plant Sterols, Biosynthesis Biological Function and Importance to Human Nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000. Vol. 80. P. 939–966.
3. Khasanshina, A.R. *Botaniko-farmakognosticheskoe izuchenie karagany drevovidnoy* (*Caragana arborescens* Lam.) [Botanical and pharmacognostic study of *Caragana arborescens* Lam.]. Avtoref. dis. ... kand. farm. nauk. Moscow, 2010, 24 p.
4. Korotaeva, N.E., Gette, I.G., Kosov, I.V., Pakharkova, N.V., Borovskiy, G.B. Belki teplovogo shoka i fotosinteticheskaya aktivnost' khvoi sosny obyknovennoy v postpirogennyy period [Heat shock proteins and photosynthetic activity of Scots pine needles in the post-fire period]. *Vestnik KrasGAU. Biologicheskie nauki*, 2017, No. 10, pp. 79–87.
5. Renkova A., Valitova J., Schaller H., Minibayeva F. The homoeologous genes encoding C24-sterol methyltransferase 1 in *Triticum aestivum*: structural characteristics and effects of cold stress. *Biol. Plantarum*. 2019. Vol. 63. P. 59–69.
6. Griebel T., Zeier J. A role for beta-sitosterol to stigmasterol conversion in plant-pathogen interactions. *Plant J*. 2010. Vol. 63 (2). P. 254–268.
7. Gas-Pascual E., Berna A., Bach T.J., Schaller H. Plant oxidosqualene metabolism: cycloartenol synthase-dependent sterol biosynthesis in *Nicotiana benthamiana*. *PLoS One*. 2014.

- Vol. 9 (10). Art. e109156. doi: 10.1371/journal.pone.0109156. PMID: 25343375; PMCID: PMC4208727.
8. Das M., Prakash S., Nayak C., Thangavel N., Singh S.K., Manisankar P., Devi K.P. Dihydroactinidiolide, a natural product against $\text{A}\beta_{25-35}$ induced toxicity in Neuro2a cells: Synthesis, in silico and in vitro studies. *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 81. P. 340–349. doi: 10.1016/j.bioorg.2018.08.037. PMID: 30189414.
 9. Kushiro Tetsuo, Ebizuka Yutaka. Natural Products Structural Diversity-I Secondary Metabolites: Organization and Biosynthesis. *Comprehensive Natural Products II*. 2010. Vol. 1. P. 673–708.

Сведения об авторах:

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: ovs49@yahoo.com

Красноярова Наталья Алексеевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Serebrennikova Olga V. – Professor, Doctor of Chemistry, Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ovs49@yahoo.com

Krasnoyarova Natalya A. – Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 07.11.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 543.3: 543.635
doi: 10.17223/24135542/40/9

Сезонные изменения состава биогенных органических соединений в водах низинного болота Западной Сибири

**Евгения Борисовна Стрельникова¹, Ирина Владимировна Русских²,
Ольга Викторовна Серебренникова³**

*^{1, 2, 3} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

¹ *seb@ipc.tsc.ru*

² *rus@ipc.tsc.ru*

³ *ovs49@yahoo.com*

Аннотация. Высокая заболоченность территории Западной Сибири (до 70–75%) влияет на химический состав поверхностных и подземных вод. Болота играют важную экологическую и водохозяйственную роль: регулируют паводки и половодья, способствуют естественному самоочищению водных ресурсов от техногенных загрязнений и при этом выступают природными источниками разнообразных органических соединений биогенного и техногенного генезиса. Поэтому актуальной является оценка влияния потенциальных источников на состав и сезонную динамику органических соединений в водах низинного болота, типичного для территории южной тайги Западной Сибири. Торфяная залежь низинного болота Самара, расположенного в Томской области вдали от источников загрязнения, представлена осоковым низинным торфом со степенью разложения 20%. Методика исследований включала ежемесячный отбор проб воды с марта по сентябрь с глубины 30–60 см с помощью торфяного бура. Методом хроматомасс-спектрометрии исследованы состав и содержание алифатических соединений, включающих жирные кислоты, длинноцепочечные эфиры, спирты (алканолы), альдегиды, углеводороды (*n*-алканы), а также изопреноидных структур – пентациклических тритереноидов, тетрациклических стероидов и трициклических дитереноидов. Болотная вода в исследованный период характеризуется невысоким содержанием органических соединений (от 3 до 59 мкг/дм³). Минимальное содержание липидов наблюдается в периоды значительного разбавления вод: в апреле–мае, вызванного снеготаянием, и в июле – вследствие обильных дождей. С начала лета в воде преобладают *n*-алканы и жирные кислоты, а в конце периода – длинноцепочечные эфиры. Доля стероидов снижается от 20% (в начале сезона) до 5% (в августе–сентябре). Накопление в болотной воде пентациклических тритереноидов происходит в летний период. В первую очередь в воду поступают соединения со скелетом пергидропицена, содержащие среди заместителей макроцикла спиртовую группу. Набор стероидов в водах значительно шире, чем в торфе, где доминируют ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол) и его структурные аналоги (C₂₉). В воде наряду с C₂₉ присутствуют холестерол и его производные, характерные для фитопланктона и животных организмов. Воды богаты отсутствующими в торфе фитостеролами с ненасыщенной связью в положении 7 макроцикла, источниками которых являются различные растения. Поступление отдельных липидных компонентов в воду из залежей торфа и болотных растений зависит

от температурного режима, способствующего или препятствующего развитию болотного фитоценоза и миграции органических соединений в системе торф–вода.

Ключевые слова: болотные воды, торфяная залежь, липиды, химический состав, сезонные изменения

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Благодарим Ю.А. Харанжевскую, кандидата геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника Сибирского НИИ сельского хозяйства и торфа – филиала СФНЦА РАН, за отбор и предоставление образцов.

Для цитирования: Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Серебренникова О.В. Сезонные изменения состава биогенных органических соединений в водах низинного болота Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 84–92. doi: 10.17223/24135542/40/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/9

Seasonal changes in the composition of biogenic organic compounds in the waters of a low-land swamp in Western Siberia

Eugenia B. Strelnikova¹, Irina V. Russkikh², Olga V. Serebrennikova³

^{1, 2, 3} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

¹ *seb@ipc.tsc.ru*

² *rus@ipc.tsc.ru*

³ *ovs49@yahoo.com*

Abstract. The high degree of swampiness in Western Siberia (up to 70–75%) influences the chemical composition of surface and groundwater. Swamps play an important ecological and water management role: they regulate floods and high waters, facilitate the natural self-purification of water resources from anthropogenic pollution, and are also natural sources of a variety of organic compounds of biogenic and anthropogenic origin. Therefore, assessing the influence of potential sources on the composition and seasonal dynamics of organic compounds in the waters of a lowland swamp typical of the southern taiga of Western Siberia is relevant. The peat deposit of the Samara lowland swamp, located in the Tomsk region, far from pollution sources, is represented by sedge lowland peat with a decomposition degree of 20%. The research methodology included monthly water sampling from March to September from a depth of 30–60 cm using a peat auger. Chromatography–mass spectrometry was used to study the composition and content of aliphatic compounds, including fatty acids, long-chain esters, alcohols (alkanols), aldehydes, hydrocarbons (n-alkanes), and isoprenoid structures – pentacyclic triterpenoids, tetracyclic steroids, and tricyclic diterpenoids. During the studied period, the bog water was characterized by low organic compound content (from 3 to 59 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). The minimum lipid content was observed during periods of significant water dilution: in April–May, caused by snowmelt, and in July, due to heavy rainfall. From early summer, n-alkanes and fatty acids predominated in the water, while

long-chain esters became dominant at the end of the period. The proportion of steroids decreases from 20% (at the beginning of the season) to 5% (in August-September). Pentacyclic triterpenoids accumulate in swamp water during the summer. Compounds with a perhydropicene skeleton containing an alcohol group among the macrocycle substituents are primarily released into the water. The range of steroids in the waters is significantly broader than in peat, where sitosterol (stigmast-5-en-3-ol) and its structural analogs (C29) predominate. Along with C29, cholesterol and its derivatives, characteristic of phytoplankton and animal organisms, are present in the water. The waters are rich in phytosterols with an unsaturated bond at position 7 of the macrocycle, which are absent in peat and are sourced from various plants. The release of individual lipid components into water from peat deposits and bog plants depends on the temperature regime, which facilitates or hinders the development of bog phytocoenosis and the migration of organic compounds in the peat-water system.

Keywords: marsh water, peat deposit, lipids, chemical composition, seasonal changes

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of IPC SB RAS (R&D 121031500046-7), funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. Authors would like to thank Yu.A. Hranzhevskaya, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, a leading researcher at the Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – branch of the Siberian Federal Scientific Center of Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences, for selecting and providing samples.

For citation: Strelnikova, E.B., Russkikh, I.V., Serebrennikova, O.V. Seasonal changes in the composition of biogenic organic compounds in the waters of a low-land swamp in Western Siberia. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 84–92. doi: 10.17223/24135542/40/9

Введение

Западная Сибирь является одним из самых заболоченных регионов мира, поэтому проблема качества природных вод здесь стоит весьма остро. В зависимости от условий водно-минерального питания болота подразделяют на низинные (эвтрофные) и верховые (олиготрофные) [1]. Первые расположены в поймах рек, по берегам озер, в местах выхода ключей, в низких местах и получают богатое водно-минеральное питание в основном за счет грунтовых вод. Верховые болота расположены обычно на плоских водоразделах, питаются только за счет атмосферных осадков, в которых очень мало минеральных веществ. Характер питания определяет тип растительности на болоте. Условия формирования болотных вод находятся в тесной взаимосвязи с процессами трансформации растительных остатков и накоплением торфа, вследствие чего болотные воды содержат целый ряд специфических компонентов. Источником органического вещества болотных вод могут служить и техногенные продукты, в том числе нефтяные углеводороды, попадающие в болотные воды в местах добычи и транспортировки нефти, а также воздушным путем. В течение года в результате снеготаяния, выпадения атмосферных осадков, цветения растений и других процессов происходят изменения химического состава вод, как было показано для вод

верхового Бакчарского болота [2]. Цель данной работы – оценка влияния потенциальных источников на состав и сезонную динамику органических соединений в водах низинного болота, типичного для территории южной тайги Западной Сибири.

Объекты и методы исследования

Отбор проб болотных вод проводили в марте–сентябре 2016 г. на болоте Самара ($56^{\circ}55'16,0''$, $82^{\circ}30'26,74''$), расположенном в Бакчарском районе Томской области, на 1-й надпойменной террасе р. Бакчар, вдали от источников загрязнения. Торфяная залежь на данном участке представлена осоковым низинным торфом со степенью разложения 20%. Методика исследований включала отбор проб воды с помощью торфяного бура с глубины 30–60 см; pH воды = 6,7. Органические вещества (липиды) экстрагировали из болотных вод 10%-ным раствором гексана в хлороформе, исследования проводили с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS. Условия проведения анализа приведены в работе [2].

Результаты

В составе биогенных органических соединений болотных вод присутствуют представители алифатических соединений, включающие жирные кислоты (ЖК), длинноцепочечные эфиры (ДЦЭ), спирты (алканолы), альдегиды и углеводороды (*n*-алканы), а также изопреноидные структуры – пентациклические тритерпеноиды (ПЦТ), тетрациклические стероиды (СТ) и трициклические дитерпеноиды (ДТ). Суммарное содержание идентифицированных соединений и количество атмосферных осадков, выпавших за период наблюдения, представлены на рис. 1.

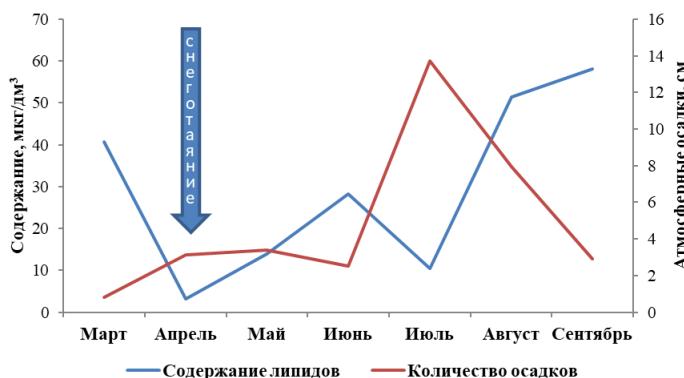


Рис. 1. Содержание липидов в болотных водах и количество осадков в период с марта по сентябрь

Максимальное содержание органических соединений в водах низинного болота приходится на сентябрь (конец вегетационного периода), минимальное

зарегистрировано в апреле–мае и июле – в периоды, когда наблюдалось значительное разбавление вод, вызванное соответственно снеготаянием и обильными ливнями.

Распределение отдельных групп идентифицированных соединений в водах низинного болота отличается в разные периоды вегетационного цикла (рис. 2). В целом в водах низинного болота преобладают алифатические структуры (*н*-алканы и ЖК – в апреле–июне, ДЦЭ – в марте и августе–сентябре), доля стероидов, составляющая до 20% в начале сезона, снижается до 5% в августе–сентябре, а ПЦТ на протяжении всего исследованного периода присутствуют в водах в довольно низкой концентрации. Еще ниже доля дитерпеноидов (до 0,6%).

Результаты исследования *н*-алканов низинного болота с высокой степенью вероятности свидетельствуют о биогенном источнике этих соединений, их состав типичен для торфов и болотных растений региона [3]: они представлены гомологами C_{15} – C_{33} с преобладанием нечетных структур C_{23} – C_{31} (с максимумом на C_{27}). Их максимальное относительное содержание в воде приходится на период активного таяния обогащенного *н*-алканами снегового покрова (см. рис. 2). Распределение отдельных биомолекул алифатических структур – *н*-алканов, ЖК, ДЦЭ, алканолов, альдегидов – не имеет существенных отличий в течение всего периода наблюдений. По-другому ведут себя циклические представители биомолекул. От месяца к месяцу в болотной воде меняется как набор, так и соотношение концентраций отдельных циклических соединений.

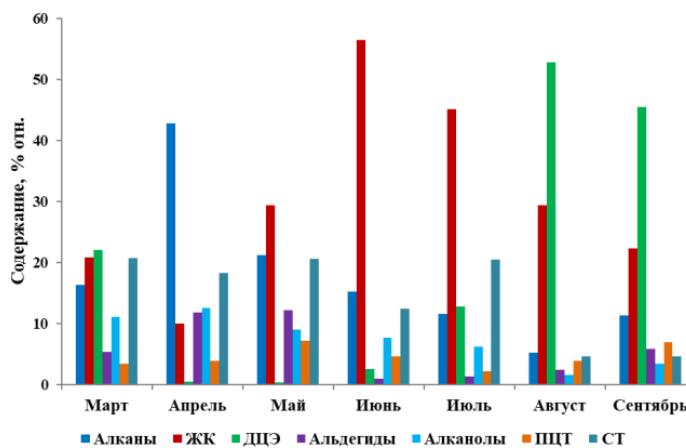


Рис. 2. Распределение органических соединений в воде низинного болота в период март–сентябрь

В марте, когда поверхность болота еще покрыта льдом, все присутствующие в воде ПЦТ представлены только соединениями, характерными для залегающего в этом болоте торфа. Но в воде отсутствуют представители гопенов – УВ, продуцируемых бактериями [4] и вносящих существенный вклад в состав ПЦТ торфа. Гопены появляются в воде в апреле, несмотря на

снижение общей концентрации ПЦТ. С июня по сентябрь концентрация в воде гопенов и УВ со скелетом пергидропицена постепенно повышается. Представители ПЦТ пергидропиценового строения, содержащие в своей структуре спиртовую и карбонильную группы, составляют основную массу ПЦТ в марте (96,7%). Резкое снижение доли этих соединений (до 55,3%) начинается в августе и продолжается в сентябре (до 34,2%). В августе в составе ПЦТ болотных вод появляется редко встречающийся в природе, но выделенный из некоторых экзотических растений [5] ацетат 13,27-циклоурсан-3-ола. Становится заметным количество лупенов. Лупенов нет в торфе, но они присутствуют в высокой концентрации в коре берез [6]. В сентябре содержание лупенов и ацетата 13,27-циклоурсан-3-ола снижается.

Относительное содержание тетрациклических стероидов в болотных водах в марте–августе выше, чем ПЦТ (рис. 3, *а*), а в сентябре приближается к соотношению этих соединений в торфе, в котором преобладают ПЦТ [3]. В составе стероидов (рис. 3, *б*) в воде, как и в торфе, доминирует ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол) и его структурные аналоги (C_{29}). Но наряду с характерными для торфа представителями стероидов их набор в водах значительно шире. Так, стероиды C_{27} , характерные для животных организмов и фитопланктона и редко встречающиеся в высших растениях, в торфе представлены единственным соединением – холестан-3-оном, в водах они включают также холестеноны, холестанолы и холестерол (холест-5-ен-3-ол), среди которых холестерол преобладает во всех водах. В отличие от торфа, все воды, за исключением июньской, богаты отсутствующими в торфе фитостеролами с ненасыщенной связью в положении 7 макроцикла. Это шоттенол (стигмаст-7-ен-3-ол), лоферол (стигмаста-7,24(28)-диен-3-ол, 4-метил) и спинастерол (стигмаста-7,22-диен-3-ол). Среди этих фитостеролов в июне преобладает шоттенол, в сентябре – лоферол, в остальные месяцы – спинастерол.

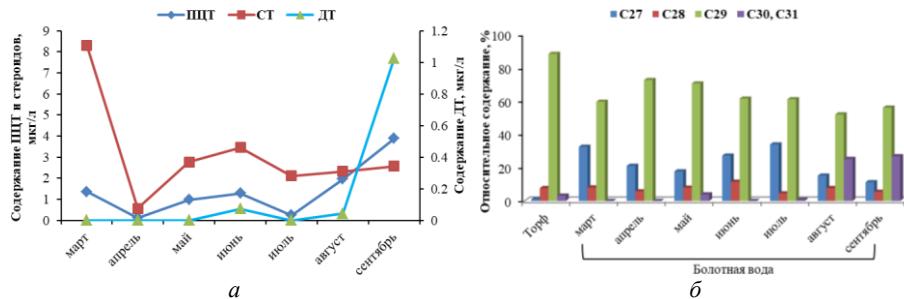


Рис. 3 Содержание циклических биомолекул (*а*) и вклад отдельных групп в состав стероидов (*б*)

В качестве источника спинастерола описаны листья шпината, плоды огурца, семена тыквы и др. [7]. Источником лоферола, присутствующего в водах августа–сентября, могут быть обогащенные им листья картофеля, а наличие шоттенола описано, например, для масел семян тыквы и расторопши пятнистой [8]. Ланостерол (C_{30}), циклоартенол (C_{31}) и 24-метилен-

циклоартан-3-он (C_{31}) не обнаружены в торфе, но присутствуют в августовской и сентябрьской воде. Вычленить их вероятный источник не представляется возможным вследствие их широкого распространения в различных растениях.

Трициклические дитерпеноиды, отсутствующие в торфе, зафиксированы в невысокой концентрации в болотных водах с максимумом в сентябре (см. рис. 3, *a*). Все их представители являются производными смоляных кислот, которые вырабатываются хвойными деревьями.

Выводы

Липидные компоненты в водах низинного болота Самара представлены широким набором биогенных органических соединений, состав и содержание которых подвержены значительным сезонным колебаниям. Вода низинного болота в период с марта по сентябрь характеризуется невысоким содержанием органических соединений с преобладанием среди них *n*-алканов и жирных кислот, а в конце периода – длинноцепочечных эфиров. Минимальное содержание липидов зафиксировано в апреле–мае и июле – в периоды, когда наблюдалось значительное разбавление вод, вызванное соответственно снеготаянием и обильными ливнями. Поступление в воду отдельных липидных компонентов определяется наличием в болоте залежи торфа, а также особенностями водного и наземного фитоценоза. Таким образом, достоверность данных об уровне содержания органических соединений в водах болот сильно зависит от степени разбавления этих вод атмосферными осадками и, вероятно, от температурного режима, способствующего или препятствующего развитию болотного фитоценоза и миграции органических соединений в системе торф–вода. Игнорирование этих факторов может приводить к ложным выводам об эколого-геохимическом состоянии водных объектов. Поэтому при анализе болотных вод необходимо также исследование потенциальных источников органических соединений – индивидуального состава биомолекул торфа и основных представителей болотного фитоценоза.

Список источников

1. Географический энциклопедический словарь / гл. ред. А.Ф. Трещников. М. : Сов. энцикл., 1988. 432 с.
2. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Russkikh I.V., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistinova E.S. Water Seasonal Dynamics of Organic Compounds Distribution in the Raised Bog of Southern Taiga (Western Siberia) // Chemistry for Sustainable Development. 2019. Vol. 27 (1). P. 53–60.
3. Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Strel'nikova E.B., Kharanzhevskaya Yu.A., Fedorov D.V. Composition of the Organic Compounds of Different Peat Types from the Southern Taiga Subzone of Western Siberia // Solid Fuel Chemistry. 2023. Vol. 57 (1). P. 21–28.
4. Sáenz J.P., Grosser D., Bradley A.S., Lagny T.J., Lavrynenko O., Broda M., Simons K. Hopanoids as functional analogues of cholesterol in bacterial membranes // PNAS. 2015. Vol. 112 (38). P. 11971–11976.
5. Lasekan O., Naidu R.M. Changes in the volatile constituents of the leaves of Stevia rebaudiana Bertoni caused by different drying procedures // Journal of Food Agriculture and Environment. 2013. Vol. 11 (3). P. 190–194.

6. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 1. С. 1–30.
7. Majeed M., Ahmad F., Mundkur L., Appian S. Pharmacology of α -spinasterol, a phytosterol with nutraceutical values: A review // Phytotherapy Research. 2022. Vol. 36 (10). P. 3681–3690.
8. Khallouki F. et al. Chemical and Biochemical Features of Spinasterol and Schottenol // Advances in Experimental Medicine and Biology. 2024. Vol. 1440. P. 45–55.

References

1. *Geograficheskiy entsiklopedicheskiy slovar'* / Gl. red. A.F. Treshnikov [Geographical encyclopedic dictionary / Chief editor A.F. Treshnikov]. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988. 432 p.
2. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Russkikh I.V., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistinova E.S. Water Seasonal Dynamics of Organic Compounds Distribution in the Raised Bog of Southern Taiga (Western Siberia). *Chemistry for Sustainable Development*. 2019. Vol. 27 (1). P. 53–60.
3. Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Strel'nikova E.B., Kharanzhevskaya Yu.A., Fedorov D.V. Composition of the Organic Compounds of Different Peat Types from the Southern Taiga Subzone of Western Siberia. *Solid Fuel Chemistry*. 2023. Vol. 57 (1). P. 21–28.
4. Sáenz J.P., Grosser D., Bradley A.S., Lagny T.J., Lavrynenko O., Broda M., Simons K. Hopanoids as functional analogues of cholesterol in bacterial membranes. *PNAS*. 2015. Vol. 112 (38). P. 11971–11976.
5. Lasekan O., Naidu R.M. Changes in the volatile constituents of the leaves of Stevia rebaudiana Bertoni caused by different drying procedures. *Journal of Food Agriculture and Environment*. 2013. Vol. 11 (3). P. 190–194.
6. Tolstikov, G.A., Flekhter, O.B., Shul'ts, E.E., Baltina, L.A., Tolstikov, A.G. Betulin i ego proizvodnye. Khimiya i biologicheskaya aktivnost' [Betulin and its derivatives. Chemistry and biological activity]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2005, No. 1, pp. 1–30.
7. Majeed M., Ahmad F., Mundkur L., Appian S. Pharmacology of α -spinasterol, a phytosterol with nutraceutical values: A review. *Phytotherapy Research*. 2022. Vol. 36 (10). P. 3681–3690.
8. Khallouki F. et al. Chemical and Biochemical Features of Spinasterol and Schottenol. *Advances in Experimental Medicine and Biology*. 2024. Vol. 1440. P. 45–55.

Сведения об авторах:

Стрельникова Евгения Борисовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Русских Ирина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: rus@ipc.tsc.ru

Серебренникова Ольга Викторовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: ovs49@yahoo.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Strelnikova Eugenia B. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: seb@ipc.tsc.ru

Russkikh Irina V. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: rus@ipc.tsc.ru, tel. 491-927

Serebrennikova Olga V. – Professor, Doctor of Chemistry, Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Natural Transformations of Oil, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ovs49@yahoo.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 10.11.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 004.8;546.824
doi: 10.17223/24135542/40/10

Перспективы применения машинного обучения для прогнозирования свойств и условий синтеза тонкопленочных материалов на основе диоксида титана для фотокатализа

Ольга Сергеевна Халипова¹, Светлана Анатольевна Кузнецова²

^{1, 2} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ Chalipova@mail.ru

² onm@chem.tsu.ru

Аннотация. Статья посвящена анализу современных достижений в области применения методов машинного обучения (МО) для решения задачи прогнозирования условий синтеза и свойств тонкопленочных материалов на основе диоксида титана для фотокатализа. Проведенный обзор показывает, что, несмотря на растущий интерес к данной теме, разработанные на сегодняшний день модели МО носят узкоспециализированный характер. Обучение моделей проводится на небольшом наборе экспериментальных данных, что существенно сужает область их практического применения и препятствует созданию универсальных инструментов для дизайна материалов. Основной проблемой является отсутствие комплексных моделей, способных устанавливать сквозные связи в цепочке «условия синтеза – свойства – фотокаталитическая активность» и целостно описывать целинаправленный синтез фотокатализаторов на основе TiO₂ как в тонкопленочном, так и в дисперсном состоянии. Так как итоговая эффективность фотокатализатора определяется в том числе параметрами фотокаталитического процесса, то их учет также затрудняет создание комплексных моделей МО. Для преодоления указанных ограничений в статье обосновывается необходимость создания стандартизованных и структурированных баз данных, которые должны обобщать разрозненные экспериментальные результаты из множества источников, обеспечивая их согласованность и машиночитаемость. Интеграция данных в единые платформы станет фундаментом для разработки более точных и надежных моделей МО, способных ускорить открытие и оптимизацию перспективных фотокаталитических материалов на основе TiO₂.

Ключевые слова: тонкопленочные материалы, диоксид титана, фотокатализатор, машинное обучение, прогнозирование свойств

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Для цитирования: Халипова О.С., Кузнецова С.А. Перспективы применения машинного обучения для прогнозирования свойств и условий синтеза тонкопленочных материалов на основе диоксида титана для фотокатализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 93–101. doi: 10.17223/24135542/40/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/10

The potential of applying machine learning techniques to predict the properties and synthesis conditions of thin-film materials based on titanium dioxide for photocatalytic applications

Olga S. Khalipova¹, Svetlana A. Kuznetsova²

^{1, 2} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ *Chalipova@mail.ru*

² *onm@chem.tsu.ru*

Abstract. This article analyzes recent developments in the use of machine learning techniques to predict the synthesis conditions and properties of thin film titanium dioxide photocatalytic materials. It demonstrates that, although there has been growing interest in this area, the machine learning models that have been developed so far are highly specialized and limited in their application. These models are trained using only a small set of experimental data, which limits their usefulness and hinders the creation of more general tools for the material design.

The main challenge is the absence of the comprehensive models that can establish connections between the «synthesis conditions – properties – photocatalytic activity» and comprehensively describe the targeted synthesis of the titanium dioxide photocatalysts, both in thin film and dispersed forms. Since the final photocatalytic efficiency is also dependent on the parameters of the photocatalytic process, considering these factors also complicates the development of comprehensive machine learning models. To address these challenges, this paper emphasizes the need for creating standardized and structured databases that synthesize diverse the experimental results from various sources, ensuring consistency and machine readability. Integrating data into unified platforms forms the basis for developing more accurate and dependable machine learning models capable of accelerating the identification and optimization of promising titanium dioxide based photocatalytic materials.

Keywords: thin-film, titanium dioxide, photocatalyst, machine learning, property prediction

Acknowledgments: The research was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority 2030).

For citation: Khalipova, O.S., Kuznetsova, S.A. The potential of applying machine learning techniques to predict the properties and synthesis conditions of thin-film materials based on titanium dioxide for photocatalytic applications. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 93–101. doi: 10.17223/24135542/40/10

Тонкопленочные материалы на основе диоксида титана становятся перспективной альтернативой дисперсным материалам в области фотоэлектрокатализа и фотокатализа [1–5]. Они отличаются большей площадью активных центров на поверхности, лучшей интеграцией с другими материалами и конкурируют с порошковыми фотокатализаторами по эффективности и

легкости применения [6]. Диоксид титана отличается высокой химической стабильностью, относительно невысокой стоимостью, нетоксичностью [7], однако высокая скорость рекомбинации носителей заряда, а также большое значение ширины запрещенной зоны (E_g) оксида в различных кристаллических модификациях (3,2–3,4 эВ) не позволяет ему эффективно использовать весь спектр солнечного излучения и давать высокий квантовый выход [8, 9]. Одной из стратегий повышение фотоактивности диоксида титана является его легирование другими полупроводниковыми оксидами редкоземельных элементов, в том числе диоксидом церия [3, 5, 8–12], что приводит к возникновению в материале гетеропереходов, которые способствуют эффективному разделению носителей зарядов, повышению их времени жизни, изменению значения E_g и росту степени использования видимого света.

Мощным инструментом для выявления скрытых и нелинейных взаимосвязей между условиями синтеза, структурой и свойствами материалов является машинное обучение (МО). Его применение для прогнозирования состава новых материалов с заданными функциональными свойствами и оптимизации условий их получения приводит к снижению ресурсов и времени, затрачиваемых на проведение исследований [13]. Несмотря на большой потенциал применения искусственного интеллекта в материаловедении, в том числе в области фотокатализа с участием диоксида титана, в литературе представлены в основном результаты исследований отдельных научных групп, поэтому данная статья посвящена анализу достижений в применении методов машинного обучения для прогнозирования свойств тонкопленочных материалов на основе диоксида титана, в том числе фотокаталитической активности, выявления существующих проблем и перспектив развития.

Большинство представленных в литературе работ направлено на применение МО для прогнозирования значения E_g диоксида титана в дисперсном состоянии [14–17], которая является одним из основных факторов, оказывавших влияние на его фотоактивность. Так, в работе [14] предложено проведение прогнозирования E_g фотокатализаторов на основе анатаза в диапазоне от 2,28 до 3,25 эВ с использованием модели регрессии гауссовского процесса, исходя из представленных в литературе экспериментальных данных о параметрах кристаллической решетки (структурного параметра) и площади поверхности (морфологического параметра) материалов. Модель, построенная на анализе экспериментальных данных, позволяет избежать ошибок, связанных с применением данных, полученных теоретически ab-initio [17], и демонстрирует высокий коэффициент корреляции (R^2) 99,99% с результатами эксперимента.

Форма и размер частиц диоксида титана также оказывают влияние на его фотокаталитическую активность, так как направление роста кристалла оказывает влияние на динамику носителей заряда в нем. Прогнозирование формы нанокристалла исходя из принципов ab-initio, которые учитывают только значения поверхностной энергии различных кристаллографических поверхностей, невозможно. В условиях реального эксперимента направление роста кристалла определяется наличием сорбирующихся на поверхности

ионов, которые могут выступать в качестве регуляторов формы. В работе [18] для прогнозирования формы и размера частиц TiO_2 была предложена модель МО с использованием алгоритмов искусственных нейронных сетей, обучение которой проводилось на экспериментальных данных, полученных непосредственно авторами. С применением методов экспериментального планирования авторы определили основные параметры гидротермального синтеза TiO_2 с заданной формой и размером (исходные концентрации триэтаноламин титаната и этианоламина, pH, температуры синтеза), что позволило разработать модель с высокой достоверностью на небольшом наборе данных. Разработанная авторами статьи [18] модель МО позволила не только предсказывать свойства конечного материала, но и определять условия гидротермальной обработки для получения наночастиц с формой усеченной бипирамиды или удлиненных частиц длиной от 20 до 140 нм.

Принципиально важное значение для фотокатализа также имеет контроль соотношения аморфной и кристаллической фаз в нанокомпозитах TiO_2 , так как несмотря на то, что кристаллические структуры отличаются более высокой фотоактивностью, аморфные структуры характеризуются меньшей скоростью рекомбинации носителей зарядов. Для прогнозирования и классификации соотношения аморфной и кристаллической фаз в нанокомпозитах TiO_2 , полученных золь-гель методом, модели машинного обучения также были разработаны при использовании собственных экспериментальных данных авторами работы [19]. Ими было установлено, что модель регрессии гауссовского процесса является наиболее успешной моделью, предсказывающей с точностью 99,9 % степень превращения аморфной фазы в кристаллическую в результате термической деструкции образцов при температуре от 200 до 550°C со скоростью нагрева 1, 5, 10, 20°C/мин золей на основе тетраизопропоксида титана, предварительно высушенных при 120°C.

Обзор достижений в применении методов МО для проектирования фотокатализических процессов с участием TiO_2 приведен в работе [1]. Авторы уделяют основное внимание прогнозированию параметров фотокатализического процесса и конфигурации фотопрессоров и не рассматривают вопросы, связанные с прогнозированием условий синтеза фотокатализаторов.

Прогнозирование фотоактивности TiO_2 в реакциях разложения органических загрязнителей в зависимости от условий процесса с использованием моделей МО также представлено в работах [20, 21]. Авторами работы [20] была собрана собственная база данных из 200 наборов результатов эксперимента по изучению фотокатализической активности диоксида титана из опубликованных источников, на основании которой и проводилось обучение моделей МО. Наилучшие результаты показали модели с использованием алгоритмов Adaboost, Catboost и XGBoost. Применение метода импутации позволило избежать удаления неполных наборов данных, а повышение точности моделей было достигнуто путем использования синтетически генерированных исходных данных. Анализ SHAP позволил установить, что скорость фотодеградации загрязняющих веществ в воздухе как выходной параметр в моделях в первую очередь зависит от количества фотокатализатора,

размера реактора и типа органического загрязнителя, а затем от его начальной концентрации, интенсивности и длины волны излучения и температуры. Авторы работы [21], проанализировав 13 алгоритмов моделей МО для прогнозирования константы скорости фотодеградации красителей на основе аналогичных входных параметров фотокаталитического процесса, также установили, что модель XGBoost показывает наибольшую точность (R^2 : 0,932–0,926 и 0,937–0,924 на этапах обучения и тестирования соответственно).

Работы, направленные на применение методов МО для прогнозирования фотокаталитической активности TiO_2 в тонкопленочном состоянии, в литературе практически отсутствуют. Авторами работы [22] модель МО на основе искусственных нейронных сетей (R^2 : 0,99) была применена для прогнозирования влияния времени фотодеградации органического красителя и содержания SiO_2 в составе тонкопленочного фотокатализатора $TiO_2:SiO_2$, полученных золь–гель методом, на степень деградации красителя. В работах [23–25] методы МО применяются только для прогнозирования свойств покрытий, таких как микротвердость, пористость, толщина, показатель преломления, в зависимости от условий синтеза. Все исследователи применяют для обучения только свои экспериментальные данные. Входными переменными для модели МО в работе [25] были условия электрохимического осаждения на Al-подложках пленок Ni–P– TiO_2 (соотношение компонентов в электролите $NiSO_4$ – NaH_2PO_2 – TiO_2 , время и температура), а выходным параметром – микротвердость по Виккерсу. Модель была разработана на основе алгоритма Extra Trees и показала высокий коэффициент корреляции 94,47. Зависимость между показателем преломления и пористостью пленок TiO_2 , а также составом исходной суспензии и методикой ее нанесения на стеклянную подложку обнаруживается с применением алгоритма машинного обучения Random Forest [23]. Для разработки модели авторами было проанализировано 32 образца. Модель демонстрирует невысокую корреляцию с экспериментальными данными (всего 93,5%), которая, по мнению авторов, может быть повышена при увеличении набора экспериментальных данных для обучения модели. Более высокую точность моделей МО для прогнозирования пористости пленок TiO_2 с использованием алгоритмов Random Forest и XGBoost удалось получить в работе [24]. Для обучения и тестирования моделей МО авторами была проанализирована пористость 100 пленок диоксида титана, полученных методом анодного окисления, в зависимости от напряжения и времени реакции. Учет всех параметров синтеза (тип электролита, состав электролита, pH, приложенное напряжение и разность потенциалов, температура и продолжительность анодирования) пока вызывает затруднение, так как требует проведения большого числа экспериментальных исследований для обучения моделей МО. Выбор наиболее значимых параметров произведен на основании интуиции экспериментатора.

Таким образом, применение методов МО для прогнозирования условий синтеза, свойств и фотокаталитической активности диоксида титана, в том числе в тонкопленочном состоянии демонстрирует значительный потенциал.

В настоящее время методы МО применяются для решения отдельных задач в рамках цепочки «условия синтеза – свойства – функциональные свойства» материалов. Требуется разработка комплексных моделей МО как для дисперсных материалов, так и для тонкопленочных, в том числе на основе диоксида титана, модифицированного другими полупроводниковыми оксидами (РЗЭ). Высокий коэффициент корреляции показывают модели, разработанные с применением алгоритмов машинного обучения XGBoost и Random Forest. Большинство моделей МО разрабатывается на основании ограниченного количества экспериментально полученных данных, что сужает область их применения, а также вызывает опасение в их достоверности. Выбор условий синтеза в качестве входных данных для моделей МО осуществляется зачастую на основании опыта экспериментатора, что также уменьшает их точность и обобщающую способность. Для прогнозирования значения ширины запрещенной зоны как одного из определяющих параметров фотоактивности материалов на основе диоксида титана для МО возможно применять данные, полученные *ab-initio*, что решает основную проблему нехватки экспериментальных данных для обучения. Однако теоретические расчеты не позволяют оценить все межатомные взаимодействия, что может приводить к заниженным значениям E_g и систематическим ошибкам разрабатываемых на их основе моделей МО. Решение существующих проблем возможно путем создания стандартизованных баз данных, в которых будут обобщены представленные в литературе результаты исследования влияния параметров синтеза, составов прекурсоров, фазового состава, морфологии, оптических свойств на фотокаталитическую активность материалов на основе диоксида титана. Результаты должны быть представлены в едином формате, пригодном для анализа с помощью моделей искусственного интеллекта. Данные базы станут основой для построения более точных и универсальных моделей, способных ускорить дизайн новых тонкопленочных фотокатализаторов.

Список источников

1. Jari Y., Najid N., Chaker Necibi M., Gourich B., Vial C., Elhalil A., Kaur P., Mohdeb I., Park Yu., Hwang Yu., Garcia A.R., Roche N., Midaoui A. A comprehensive review on TiO_2 -based heterogeneous photocatalytic technologies for emerging pollutants removal from water and wastewater: From engineering aspects to modeling approaches // Journal of environmental management. 2025. Vol. 373. Art. 123703.
2. Sabriantie Mulus D.A., Permana M.D., Deawati Y., Eddy D.R. A current review of TiO_2 thin films: synthesis and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity // Applied Surface Science Advances. 2025. Vol. 27. Art. 100746.
3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO_2 thin films // Journal of Luminescence. 2022. Vol. 244. Art. 118727.
4. Patnaik R.K., Divya N. A brief review on the synthesis of TiO_2 thin films and its application in dye degradation // Materials Today: Proceedings. 2023. Vol. 72. P. 2749–2756.
5. Pant B., Park M., Park S.-J. Recent advances in TiO_2 films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities // Coatings. 2019. Vol. 9. Art. 613.

6. Albert E., Basa P., Fodor B., Keresztes Z., Madarász J., Márton P., Olasz D., Rácz A.S., Sáfrán G., Szabó T., Tegze B., Höltzl T., Hórvölgyi Z. Experimental and computational synthesis of TiO₂ sol–gel coatings // Langmuir. 2025. Vol. 41. P. 704–718.
7. Armakovi S.J., Savanovic M.M., Armakovic S. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: an overview // Catalysts. 2025. Vol. 13. Art. 26.
8. Chung L., Chen W-F., Koshy P., Sorrell C.C. Effect of Ce-doping on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films // Materials Chemistry and Physics. 2017. Vol. 197. P. 236–239.
9. Hamdi D., Mansouri L., Srivastava V., Sillanpaa M., Bousselmi L. Enhancement of Eu and Ce doped TiO₂ thin films photoactivity: Application on Amido Black photodegradation // Inorganic Chemistry Communications. 2021. Vol. 133. Art. 108912.
10. Kayani Z.N., Riaz M.S., Naseem S. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO₂ thin films: Influence of Ce contents // Ceramics International. 2020. Vol. 46. P. 381–390.
11. Cirkovic L., Briševac D., Ljubas D., Mandic V., Gabelica I. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of sol-gel Ce-TiO₂ films // Processes. 2024. Vol. 12. Art. 1144.
12. Lukong V.T., Ukoba K., Jen T.-Ch. Review of self-cleaning TiO₂ thin films deposited with spin coating // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022. Vol. 122. P. 3525–3546.
13. Huang G., Guo Y., Chen Y., Nie Z. Application of Machine Learning in Material Synthesis and Property Prediction // Materials. 2023. Vol. 16. Art. 5977.
14. Zhang Y., Xu X. Machine learning band gaps of doped-TiO₂ photocatalysts from structural and morphological parameters // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 15344–15352.
15. Jiang Z. et al. Modeling and experimental studies on adsorption and photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO₂ prepared via the sol-gel method // Catalysts. 2020. Vol. 10 (12). Art. 1449.
16. Chen S., Zhang W., Luo R., Zhao Y., Yang Y., Zhang B., Lu Q., Hu B. System energy and band gap prediction of titanium dioxide based on machine learning // Journal of Molecular Structure. 2024. Vol. 1307. Art. 137934.
17. Ezeakunne C., Lamichhane B., Kattel S. Integrating density functional theory with machine learning for enhanced band gap prediction in metal oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2025. Vol. 27. P. 5338–5358.
18. Pellegrino F., Isopescu R., Pellutiè L., Sordello F., Rossi A.M., Orte E., Martra G., Hodoroba V.-D., Maurino V. Machine learning approach for elucidating and predicting the role of synthesis parameters on the shape and size of TiO₂ nanoparticles // Scientific Reports. 2020. Vol. 10. Art. 18910.
19. Demirci S., Sahin D.O., Demirci S. Design of the amorphous/crystalline TiO₂ nanocomposites via machine learning for photocatalytic applications // Materials Science in Semiconductor Processing. 2025. Vol. 192. Art. 109460.
20. Schossler R.T., Ojo S., Jiang Z., Hu J., Yu X. A novel interpretable machine learning model approach for the prediction of TiO₂ photocatalytic degradation of air contaminants // Scientific Reports. 2024. Vol. 14. Art. 13070.
21. Javed M.F., Shahab M.Z., Asif U., Najeh T., Aslam F., Khan M.A.I. Evaluation of machine learning models for predicting TiO₂ photocatalytic degradation of air contaminants // Scientific Reports. 2024. Vol. 14. Art. 13688.
22. Rahmani E., Jafari D., Rahmani H., Kazemi F. Prediction of photocatalytic activity of TiO₂ thin films doped by SiO₂ using artificial neural network and fuzzy model approach // Recent Innovations in Chemical Engineering. 2017. Vol. 10 (1). P. 59–71.
23. Abdellatif S., Fathi A., Abdullah K., Hassan M., Khalifa Z. Investigating the variation in the optical properties of TiO₂ thin-film utilized in bifacial solar cells using machine learning algorithm // Journal of Photonics for Energy. 2022. Vol. 12 (2). P. 022202–022202.
24. Kim S.-H., Jeong C. Feasibility of machine learning algorithms for predicting the deformation of anodic titanium films by modulating anodization processes // Materials. 2021. Vol. 14. Art. 1089.

25. Shozib I.A., Ahmad A., Rahaman M.S.A., Abdul-Rani A.M., Alam M.A., Beheshti M., Taufiqurrahman I. Modelling and optimization of microhardness of electroless Ni-P-TiO₂ composite coating based on machine learning approaches and RSM // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 12. P. 1010–1025.

References

1. Jari Y., Najid N., Chaker Necibi M., Gourich B., Vial C., Elhalil A., Kaur P., Mohdeb I., Park Yu., Hwang Yu., Garcia A.R., Roche N., Midaoui A. A comprehensive review on TiO₂-based heterogeneous photocatalytic technologies for emerging pollutants removal from water and wastewater: From engineering aspects to modeling approaches. *Journal of environmental management*. 2025. Vol. 373. Art. 123703.
2. Sabriantie Mulus D.A., Permana M.D., Deawati Y., Eddy D.R. A current review of TiO₂ thin films: synthesis and modification effect to the mechanism and photocatalytic activity. *Applied Surface Science Advances*. 2025. Vol. 27. Art. 100746.
3. Radha E., Komaraiah D., Sayanna R., Sivakumar J. Photoluminescence and photocatalytic activity of rare earth ions doped anatase TiO₂ thin films. *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 244. Art. 118727.
4. Patnaik R.K., Divya N. A brief review on the synthesis of TiO₂ thin films and its application in dye degradation. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 72. P. 2749–2756.
5. Pant B., Park M., Park S.-J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*. 2019. Vol. 9. Art. 613.
6. Albert E., Basa P., Fodor B., Keresztes Z., Madarász J., Márton P., Olasz D., Rácz A.S., Sáfrán G., Szabó T., Tegze B., Höltzl T., Hórvölgyi Z. Experimental and computational synthesis of TiO₂ sol-gel coatings. *Langmuir*. 2025. Vol. 41. P. 704–718.
7. Armakovi S.J., Savanovic M.M., Armakovic S. Titanium dioxide as the most used photocatalyst for water purification: an overview. *Catalysts*. 2025. Vol. 13. Art. 26.
8. Chung L., Chen W-F., Koshy P., Sorrell C.C. Effect of Ce-doping on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 197. P. 236–239.
9. Hamdi D., Mansouri L., Srivastava V., Sillanpää M., Bousselmi L. Enhancement of Eu and Ce doped TiO₂ thin films photoactivity: Application on Amido Black photodegradation. *Inorganic Chemistry Communications*. 2021. Vol. 133. Art. 108912.
10. Kayani Z.N., Riaz M.S., Naseem S. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO₂ thin films: Influence of Ce contents. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. P. 381–390.
11. Curkovic L., Briševac D., Ljubas D., Mandic V., Gabelica I. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of sol-gel Ce-TiO₂ films. *Processes*. 2024. Vol. 12. Art. 1144.
12. Lukong V.T., Ukoba K., Jen T.-Ch. Review of self-cleaning TiO₂ thin films deposited with spin coating. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2022. Vol. 122. P. 3525–3546.
13. Huang G., Guo Y., Chen Y., Nie Z. Application of Machine Learning in Material Synthesis and Property Prediction. *Materials*. 2023. Vol. 16. Art. 5977.
14. Zhang Y., Xu X. Machine learning band gaps of doped-TiO₂ photocatalysts from structural and morphological parameters. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 15344–15352.
15. Jiang Z. et al. Modeling and experimental studies on adsorption and photocatalytic performance of nitrogen-doped TiO₂ prepared via the sol-gel method. *Catalysts*. 2020. Vol. 10 (12). Art. 1449.
16. Chen S., Zhang W., Luo R., Zhao Y., Yang Y., Zhang B., Lu Q., Hu B. System energy and band gap prediction of titanium dioxide based on machine learning. *Journal of Molecular Structure*. 2024. Vol. 1307. Art. 137934.
17. Ezeakunne C., Lamichhane B., Kattel S. Integrating density functional theory with machine learning for enhanced band gap prediction in metal oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. Vol. 27. P. 5338–5358.

18. Pellegrino F., Isopescu R., Pellutiè L., Sordello F., Rossi A.M., Orte E., Martra G., Hodoroba V.-D., Maurino V. Machine learning approach for elucidating and predicting the role of synthesis parameters on the shape and size of TiO₂ nanoparticles. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. Art. 18910.
19. Demirci S., Sahin D.O., Demirci S. Design of the amorphous/crystalline TiO₂ nanocomposites via machine learning for photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2025. Vol. 192. Art. 109460.
20. Schossler R.T., Ojo S., Jiang Z., Hu J., Yu X. A novel interpretable machine learning model approach for the prediction of TiO₂ photocatalytic degradation of air contaminants. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. Art. 13070.
21. Javed M.F., Shahab M.Z., Asif U., Najeh T., Aslam F., Khan M.A.I. Evaluation of machine learning models for predicting TiO₂ photocatalytic degradation of air contaminants. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. Art. 13688.
22. Rahmani E., Jafari D., Rahmani H., Kazemi F. Prediction of photocatalytic activity of TiO₂ thin films doped by SiO₂ using artificial neural network and fuzzy model approach. *Recent Innovations in Chemical Engineering*. 2017. Vol. 10 (1). P. 59–71.
23. Abdellatif S., Fathi A., Abdullah K., Hassan M., Khalifa Z. Investigating the variation in the optical properties of TiO₂ thin-film utilized in bifacial solar cells using machine learning algorithm. *Journal of Photonics for Energy*. 2022. Vol. 12 (2). P. 022202–022202.
24. Kim S.-H., Jeong C. Feasibility of machine learning algorithms for predicting the deformation of anodic titanium films by modulating anodization processes. *Materials*. 2021. Vol. 14. Art. 1089.
25. Shozib I.A., Ahmad A., Rahaman M.S.A., Abdul-Rani A.M., Alam M.A., Beheshti M., Taufiqurrahman I. Modelling and optimization of microhardness of electroless Ni-P-TiO₂ composite coating based on machine learning approaches and RSM. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 12. P. 1010–1025.

Сведения об авторах:

Халипова Ольга Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: Chalipova@mail.ru

Кузнецова Светлана Анатольевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: onm@chem.tsu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Khalipova Olga S. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry of the Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: chalipova@mail.ru

Kuznetsova Svetlana A. – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Inorganic Chemistry of the Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: onm@chem.tsu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 07.11.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья
УДК 546.4'43'62'64
doi: 10.17223/24135542/40/11

Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия Ba_2YAlO_5 , активированных ионами европия (III)

Матвей Михайлович Леденёв¹, Людмила Николаевна Мишенина²

^{1, 2} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ *tsu.ledenevmm@gmail.ru*

² *lnmishenina@gmail.com*

Аннотация. Методом горения растворов (SCS) получен перспективный люминофор Ba_2YAlO_5 , активированный ионами европия ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$). С использованием методов рентгенофазового анализа, уточнения структуры по полнопрофильному методу Ритвельда и рентгеноспектрального микроанализа исследован процесс фазообразования в интервале температур 500–1 300°C. Установлено, что формирование целевой фазы Ba_2YAlO_5 начинается при температуре 1 000°C и протекает через образование оксидов и алюминатов бария и иттрия. Однофазный продукт получен после отжига при 1 300°C в течение 6 ч. Показано образование твердого раствора с замещением ионов Ba^{2+} и Y^{3+} ионами европия, построена структурная модель соединения (пр. гр. Р2₁). Люминесцентные свойства исследованных образцов характеризуются синим излучением с максимумом при 415 нм (переход $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ (${}^8\text{S}_{7/2}$) ионов Eu^{2+}) и набором полос в области 530–750 нм (переходы ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ионов Eu^{3+}). Координаты цветности (X, Y) в колориметрической системе CIE 1931 лежат в синей области диаграммы (X = 0,18, Y = 0,12 для образца с содержанием Eu^{3+} 0,05 моль).

Ключевые слова: сложный алюминат бария–иттрия, фазообразование, кристаллическая структура, метод горения

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Для цитирования: Леденёв М.М., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия Ba_2YAlO_5 , активированных ионами европия (III) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 102–109. doi: 10.17223/24135542/40/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/11

Investigation of the formation of crystallophosphores based on barium-yttrium aluminate Ba_2YAlO_5 activated by europium(III) ions

Matvey M. Ledenev¹, Liudmila N. Mishenina²

^{1, 2} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ tsu.ledenevmm@gmail.ru

² lnmishenina@gmail.com

Abstract. A promising phosphor, Ba_2YAlO_5 , activated by europium ions ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$) was synthesized via solution combustion synthesis (SCS) method. The phase formation process in the temperature range of 500–1300 °C was studied by X-ray powder diffraction (XPD), Rietveld refinement, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that the formation of the target Ba_2YAlO_5 phase begins at 1000 °C and proceeds through the formation of intermediate barium and yttrium oxides and aluminates. A single-phase product was obtained after annealing at 1300 °C for 6 hours. The formation of a solid solution with the substitution of Ba^{2+} and Y^{3+} ions sites by europium ions was demonstrated, and a structural model of the compound (space group $\text{P}2_1$) was constructed. The luminescent properties of the synthesized samples are characterized by blue emission with a maximum at 415 nm (matched to the $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ ($^8\text{S}_{7/2}$) transition of Eu^{2+} ions) and a set of bands in the 530–750 nm range (matched to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{(0,4)}$ transitions of Eu^{3+} ions). The chromaticity coordinates (x, y) in the CIE 1931 colorimetric system lie within the blue region of the diagram ($x = 0.18, y = 0.12$ for the sample with a nominal Eu^{3+} content of 0.05 mol).

Keywords: barium-yttrium aluminate, phase formation, crystal structure, solution combustion synthesis

Acknowledgments: The research was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority 2030).

For citation: Ledenev, M.M., Mishenina, L.N. Investigation of the formation of crystallophosphores based on barium-yttrium aluminate Ba_2YAlO_5 activated by europium(III) ions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 102–109. doi: 10.17223/24135542/40/11

Введение

Разработка новых эффективных люминофоров является одной из ключевых задач современного материаловедения, связанной с растущими потребностями в источниках света нового поколения, в частности светодиодах белого света (WLED). Перспективными матрицами для таких люминофоров выступают сложные оксиды, обладающие высокой химической и термической стабильностью, а также способностью эффективно включать в структуру ионы активаторов-лантаноидов [1].

Алюминат бария-иттрия состава Ba_2YAlO_5 привлекает внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию структурных и оптических

свойств, простоте и вариативности методов синтеза (твердофазный, золь-гель, гидротермальный и др.). Его кристаллическая структура, относящаяся к типу псевдоперовскита (замена части октаэдров на тетраэдры $[\text{AlO}_4]$), предоставляет различные кристаллографические позиции (Ba^{2+} , Y^{3+}) для введения ионов-активаторов, что позволяет гибко управлять люминесцентными характеристиками.

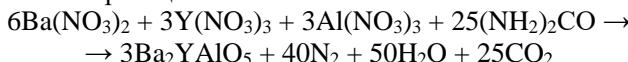
Особый интерес представляет активация матрицы Ba_2YAlO_5 ионами европия, которые могут стабилизироваться в двух степенях окисления: Eu^{3+} и Eu^{2+} . Ионы Eu^{3+} характеризуются узкими полосами излучения в красно-оранжевой области спектра (переходы $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$), в то время как Eu^{2+} благодаря разрешенным переходам $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$, обеспечивает широкую полосу излучения в сине-зелёной части спектра. Совместное присутствие ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} в одной матрице позволяет настраивать цветовые характеристики излучения, что важно для создания WLED с широким покрытием спектра и высоким индексом цветопередачи [2–4].

Основная цель настоящего исследования – синтез люминофоров на основе алюмината бария–иттрия, активированных ионами $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, методом горения растворов и установление взаимосвязи между условиями синтеза, фазовым составом, структурными параметрами и люминесцентными характеристиками синтезированных образцов.

Методы

Получение прекурсоров люминофоров проводили методом горения растворов. Выбор метода обусловлен его способностью обеспечивать высокое тепловыделение в процессе синтеза, что позволяет снизить температуру инициирования реакции и температуру последующего формирования целевой структуры [5].

В качестве окислителей и источников катионов использовали нитраты бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. В качестве горючего применяли мочевину $(\text{NH}_3)_2\text{CO}$. Процесс синтеза описывается следующей стехиометрической реакцией:



Первичный отжиг осуществляли при температурах 500, 700 и 900°C. Для завершения процессов фазообразования и получения однофазных продуктов проводили вторичный отжиг синтезированных прекурсоров в интервале температур 1 000–1 300°C, время отжига варьировали от 3 до 6 часов.

Для определения качественного и количественного фазового состава, уточнения параметров кристаллической структуры полученных образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK α -излучение, $2\theta = 10\text{--}95^\circ$, скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$), с уточнением структурных характеристик полнопрофильным методом Ритвельда в программе ReX [6], в качестве структурной модели брали CIF $\text{Ba}_2\text{NdAlO}_5$ (ICSD 62474). Визуализацию полученных структур осуществляли в программе Vesta [7].

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца. Элементный анализ проводили на энергодисперсионном спектрометре Quantax-70.

Спектры возбуждения и фотолюминесценции кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия, легированных ионами Eu^{3+} и Eu^{2+} , регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse Agilent Technologies при комнатной температуре, все измерения проводили в одинаковых условиях. Значения цветовых координат (x, y) рассчитаны с помощью калькулятора CIE в программе LED ColorCalculator [8].

Результаты

Результаты исследований прекурсоров, полученных при различных температурах методом рентгенофазового анализа показали, что при 500°C в продуктах реакции в кристаллическом состоянии находится только $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В образцах, синтезированных при 700 и 900°C, идентифицированы оксиды иттрия и алюминия, а также сложные оксиды бария–иттрия $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, BaY_2O_4 , алюминаты бария $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$, иттрия $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и карбонат бария. Образование этих фаз, вероятно, происходит через промежуточное взаимодействие карбонатов бария и оксидов алюминия и иттрия.

Исследование образцов после вторичного отжига показало, что формирование целевой фазы Ba_2YAlO_5 начинается при температуре 1 000°C. Процесс протекает через образование промежуточных фаз: оксида иттрия, оксида алюминия, алюминатов иттрия различного состава ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) и сложного алюмината бария–иттрия $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{O}_{7.5}$. После отжига при температуре 1 000°C в течение 6 часов основными фазами являются $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (78 мас. %) и Ba_2YAlO_5 (7 мас. %). С повышением температуры и увеличением времени отжига содержание целевой фазы Ba_2YAlO_5 возрастает. Однофазный образец был получен только после отжига при 1 300°C в течение 6 часов. Эволюция фазообразования представлена на рис. 1.

Исследование морфологии поверхности полученного однофазного продукта выявило равномерность распределения частиц по форме и размерам, а методом количественного элементного энергодисперсионного анализа установлено соответствие соединения составу Ba_2YAlO_5 (рис. 2).

Уточнение кристаллической структуры однофазного образца Ba_2YAlO_5 полнопрофильным методом Ритвельда показало, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $\text{P}2_1$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,2401 \text{ \AA}$, $b = 6,0222 \text{ \AA}$, $c = 7,4228 \text{ \AA}$, $\beta = 117,14^\circ$. Структура Ba_2YAlO_5 относится к типу псевдоперовскита, в которой половина октаэдрических позиций замещена тетраэдрами, и содержит октаэдры $[\text{YO}_6]$ со средней длиной связи $\text{Y}-\text{O}$ 2,3275 \AA , тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ со средней длиной связи $\text{Al}-\text{O}$ 1,6676 \AA и полизэдры $[\text{BaO}_8]$ со средней длиной связи $\text{Ba}-\text{O}$ 2,8819 \AA . Указанные полизэдры соединены вершинами через атомы кислорода. Визуализация структуры представлена на рис. 3.

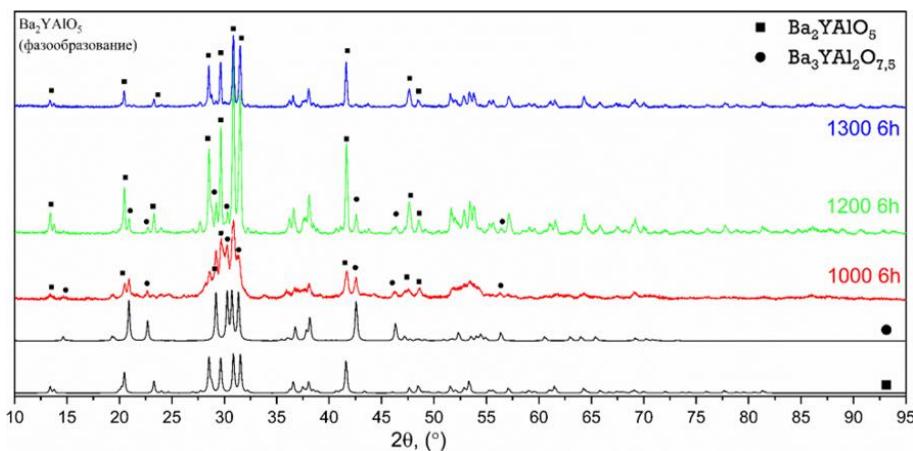


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных при 1 000, 1 200 и 1 300°C

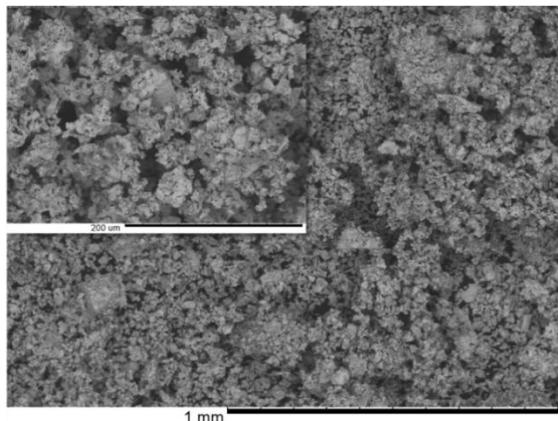


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образца, полученного при 1 300°C в течение 3 ч

При введении европия в структуру алюмината бария–иттрия наблюдаются смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов и увеличение объемов полиздротов $[\text{BaO}_8]$ и $[\text{YO}_6]$ на 25,5 и 12,0% соответственно, что подтверждает образование твердого раствора замещения, в котором ионы $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ занимают позиции как Ba^{2+} , так и Y^{3+} .

При исследовании спектральных характеристик полученных образцов установлено, что введение в структуру Ba_2YAlO_5 ионов европия приводит к образованию смешанно-валентной системы $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. В спектрах фотолюминесценции (рис. 4, a) наблюдается широкая полоса излучения в синей области с максимумом около 415 нм, соответствующая разрешенному переходу $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) ионов Eu^{2+} . Кроме того, регистрируется набор узких полос в области 530–750 нм, характерных для внутриконфигурационных $4f$ - $4f$ переходов ионов Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, где $J = 0, 1, 2, 3, 4$). Наличие полос в зеленой области (около 530 нм), соответствующих переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$,

а также особенности спектрального распределения интенсивности свидетельствуют о переносе энергии между ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} , что согласуется с литературными данными для соактивированных систем [9].

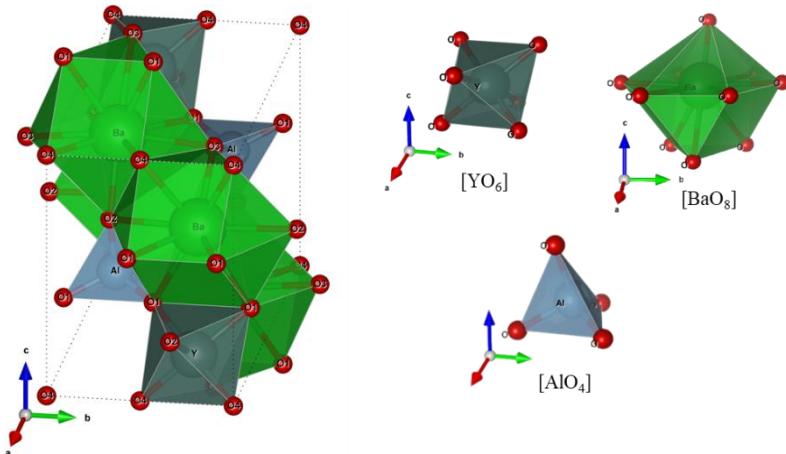


Рис. 3. Модель кристаллической структуры Ba_2YAlO_5 ($\text{P}2_1$)

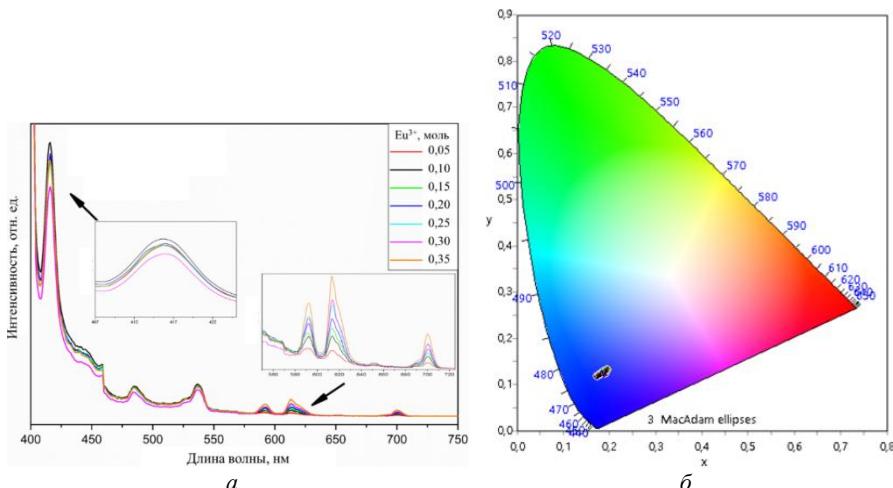


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции, $\lambda_{\text{возб.}} = 394$ нм (а) и диаграмма цветности люминофоров $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Eu}$ (б)

Измерение координат цветности (X , Y) в системе CIE 1931 для серии образцов с различным содержанием европия (0,05–0,35 моль) показало, что все значения лежат в синей области цветового пространства (рис. 4, б). С увеличением концентрации европия наблюдается незначительное смещение координат в сторону более длинных волн (увеличение X), что, вероятно, связано с изменением соотношения интенсивностей полос Eu^{2+} и Eu^{3+} за счет увеличения концентрации активатора.

Выводы

В работе методом горения растворов успешно синтезированы кристаллофосфоры на основе алюмината бария–иттрия, активированные ионами европия. Установлено, что формирование однофазного соединения Ba_2YAlO_5 наблюдается при температуре 1 300°C в течение 6 часов. Процесс фазообразования протекает через стадию образования промежуточных оксидных и алюминатных фаз.

Методом РФА подтверждено образование твердого раствора замещения, в котором ионы европия занимают позиции бария и иттрия в кристаллической решетке. Исследованные люминофоры демонстрируют смешанно-валентную люминесценцию $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, которая характеризуется синим излучением с максимумом около 415 нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 394$ нм) и набором узких полос в оранжево-красной области спектра. Координаты цветности лежат в синей области диаграммы CIE 1931, что делает полученные материалы перспективными для применения в качестве синего компонента в светодиодах белого света, а также для создания монохроматических синих светодиодов.

Список источников

1. Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Rakhmanova M.I., Kibis L.S. Creation of an oxygen-enriched environment during synthesis as an effective way to improve luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ // Journal of Rare Earths. 2025. Vol. 43 (1). P. 21–29. doi: 10.1016/j.jre.2023.12.008
2. Simura R., Suzukia Y., Yamane H. Perovskite-related structures of Ba_2YAlO_5 and the β and α phases of $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$ containing AlO_4 tetrahedra // Acta Cryst. 2023. Vol. 79. P. 464–471. doi: 10.1107/S2053229623008860
3. Chahar S., Dalal M., Devi R., Khatkar A., Boora P., Taxak V.B., Khatkar S.P. Optical analysis of a novel color tunable $\text{Ba}_2\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$ nanophosphor in Judd-Ofelt framework for solid state lighting // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 199. P. 442–449. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.039
4. Duan H., Cui R., Qi X., Deng Ch. Synthesis and photoluminescence of color tunable red emitting $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Eu}^{3+}$ phosphors // Journal of Molecular Structure. 2020. Vol. 1205. Art. 127551. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127551
5. Sehrawat P., Malik R.K., Punia R., Sheoran M., Bedia M., Dalal H. Low-Cost Combustion Synthesis, Spectroscopic and Optoelectronic Analysis of Novel $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Er}^{3+}$ Nanomaterials for Competent Illumination Applications // Transactions of the Indian Ceramic Society. 2021. Vol. 80 (4). P. 234–241. doi: 10.1080/0371750X.2021.2004238
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // Journal of Applied Crystallography. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
7. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
8. Osram Sylvania ColorCalculator_32. URL: <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp> (accessed: 05.02.2025).
9. Chenxi L., Bowen Ch., Degang D., Hua Y., Hao L., Changyu S., Le W., Shiqing X. A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ phosphors // J. Lumin. 2020. Vol. 221. Art. 117036. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117036

References

1. Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Rakhmanova M.I., Kibis L.S. Creation of an oxygen-enriched environment during synthesis as an effective way to improve luminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$. *Journal of Rare Earths*. 2025. Vol. 43 (1). P. 21–29. doi: 10.1016/j.jre.2023.12.008
2. Simura R., Suzukia Y., Yamane H. Perovskite-related structures of Ba_2YAlO_5 and the β and α phases of $Ba_6Y_2Al_4O_{15}$ containing AlO_4 tetrahedra. *Acta Cryst.* 2023. Vol. 79. P. 464–471. doi: 10.1107/S2053229623008860
3. Chahar S., Dalal M., Devi R., Khatkar A., Boora P., Taxak V.B., Khatkar S.P. Optical analysis of a novel color tunable $Ba_2Y_{(1-x)}Eu_xAlO_5$ nanophosphor in Judd–Ofelt framework for solid state lighting. *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 199. P. 442–449. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.039
4. Duan H., Cui R., Qi X., Deng Ch. Synthesis and photoluminescence of color tunable red emitting $Ba_2YAlO_5: Eu^{3+}$ phosphors. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1205. Art. 127551. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127551
5. Sehrawat P., Malik R.K., Punia R., Sheoran M., Bedia M., Dalal H. Low-Cost Combustion Synthesis, Spectroscopic and Optoelectronic Analysis of Novel $Ba_2YAlO_5:Er^{3+}$ Nano-materials for Competent Illumination Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2021. Vol. 80 (4). P. 234–241. doi: 10.1080/0371750X.2021.2004238
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
7. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
8. Osram Sylvania ColorCalculator_32. URL: <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp> (accessed: 05.02.2025).
9. Chenxi L., Bowen Ch., Degang D., Hua Y., Hao L., Changyu S., Le W., Shiqing X. A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on Eu^{2+}/Eu^{3+} co-doped $La_{1-y}Gd_yAlO_3$ phosphors. *J. Lumin.* 2020. Vol. 221. Art. 117036. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117036

Сведения об авторах:

Леденёв Матвей Михайлович – студент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tsu.ledenevmm@gmail.ru

Мишенина Людмила Николаевна – кандидат химических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Ledenev Matvey M. – Student, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tsu.ledenevmm@gmail.ru

Mishenina Liudmila N. – Candidate of Chemical Science, Docent, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.10.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 10.10.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья

УДК 661.862'027:544.452.015.2

doi: 10.17223/24135542/40/12

Исследование фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Лилия Александровна Селюнина¹,
Людмила Николаевна Мишенина², Анастасия Павловна Пицан³,
Татьяна Михайловна Ботвина⁴

^{1, 2, 3, 4} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ *l.selyuninaLA@mail.ru*

² *lnmishenina@gmail.com*

³ *nastyapican@yandex.ru*

⁴ *shaldyata@mail.ru*

Аннотация. Значительный интерес к тройной системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ в материаловедении обусловлен уникальным сочетанием функциональных характеристик алюминатов кальция и магния. Особый научный интерес представляет проблема формирования соединения состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Его стехиометрия логично следует из структурной аналогии с хорошо изученными и широко применяемыми алюминатами бария и стронция ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$), которые демонстрируют высокую эффективность в качестве матриц для люминофоров. В научной литературе встречаются отдельные указания на возможность синтеза данного соединения, однако надежные данные, однозначно подтверждающие его стабильное существование, в настоящее время отсутствуют. В данной работе синтез алюмината кальция–магния осуществляли методом горения растворов с последующим отжигом в интервале температур 550–1 300°C. Для анализа продуктов синтеза использовали термический анализ, ИК-спектроскопию и рентгено-фазовый анализ с полнопрофильным уточнением методом Ритвельда. Установлено, что в исследованных условиях целевое соединение $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ не образуется в качестве термодинамически стабильной фазы. Основными продуктами высокотемпературного отжига являются гексаалюминат кальция ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), алюминат магния (MgAl_2O_4) и диалюминат кальция (CaAl_4O_7). Доля предполагаемой фазы алюмината кальция–магния не превышает 6%.

Ключевые слова: метод горения растворов, алюминат кальция–магния, фазообразование

Благодарности: Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и науки Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

Для цитирования: Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Пицан А.П., Ботвина Т.М. Исследование фазообразования в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 110–118. doi: 10.17223/24135542/40/12

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/12

Study of phase formation in the $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system

Liliya A. Selyunina¹, Liudmila N. Mishenina²,
Anastasiya P. Pitsan³, Tatiana M. Botvina⁴

^{1, 2, 3, 4} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ selyuninaLA@mail.ru

² lnmishenina@gmail.com

³ nastyapican@yandex.ru

⁴ shaldyata@mail.ru

Abstract. Significant interest in the ternary $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system in materials science is due to the unique combination of functional properties of calcium and magnesium aluminates. A particular scientific focus is the challenge of forming a compound with the composition $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$. Its stoichiometry logically follows from the structural analogy with the well-studied and widely used barium and strontium aluminates ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ and $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$), which demonstrate high efficiency as host matrices for phosphors. While there are sporadic indications in the scientific literature regarding the possibility of synthesizing this compound, reliable data unambiguously confirming its stable existence are currently lacking. In this work, calcium-magnesium aluminate was synthesized using the solution combustion method followed by annealing in the temperature range of 550–1300 °C. The synthesis products were analyzed using thermal analysis, IR spectroscopy, and X-ray phase analysis with full-profile Rietveld refinement. It was established that under the investigated conditions, the target compound $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ does not form as a thermodynamically stable phase. The main products of high-temperature annealing are calcium hexaaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), magnesium aluminate (MgAl_2O_4), and calcium dialuminate (CaAl_4O_7). The content of the presumed calcium-magnesium aluminate phase does not exceed 6%.

Keywords: solution combustion method, calcium magnesium aluminate, phase formation

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2025-607 dated 01/07/2025).

For citation: Selyunina, L.A., Mishenina, L.N., Pitsan, A.P., Botvina, T.M. Study of phase formation in the $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 110–118. doi: 10.17223/24135542/40/12

Введение

Оксидные соединения в тройной системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес в современных областях материаловедения, что обусловлено уникальным сочетанием химической инертности, коррозионной стойкости и функциональных свойств алюминатов щелочноземельных металлов. Эти материалы востребованы

в качестве высокоогнеупорных материалов [1, 2], матриц для люминофоров [3–8], а также компонентов функциональной керамики. Перспективным направлением является их использование в светодиодах для растениеводства, где красные люминофоры, излучающие в диапазоне 650–700 нм, оптимально соответствуют зоне поглощения хлорофиллов А и В [6].

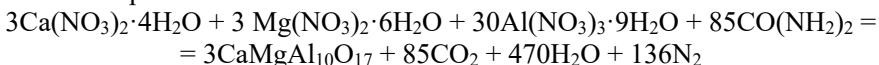
История исследования системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ насчитывает более ста лет. Первые фундаментальные работы Rankin и Merwin (1916) [9] не выявили наличия тройных соединений. Последующие эксперименты постепенно усложняли картину: Welch [10] впервые сообщил о трехкомпонентном соединении с химическим составом $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$, две новые фазы в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ были идентифицированы Gobbels [11] и Iyi [12] и соавт., их стехиометрические составы были определены как $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ и $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$. Логвинков и соавт. [13] экспериментально подтвердили существование метастабильного соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ с чрезвычайно узким температурным интервалом устойчивости. В научной литературе встречаются отдельные указания на возможность синтеза данного соединения [3–8], однако надежные данные, однозначно подтверждающие его стабильное существование на фазовой диаграмме системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, в настоящее время отсутствуют. Это создает значительную неопределенность в понимании термодинамической стабильности и условий формирования данной фазы, что ограничивает возможности ее целенаправленного синтеза и практического использования.

В связи с этим настоящая работа ставит своей задачей проведение комплексного экспериментального исследования для верификации возможности стабильного формирования алюмината кальция–магния состава $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$.

Методы

В качестве исходных веществ для синтеза алюмината кальция–магния методом горения растворов использовали гексагидрат нитрата магния, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия, мочевину и дистиллированную воду.

При получении алюминатов методом сжигания расчет навесок исходных веществ проводили в соответствии со следующим уравнением реакций в стехиометрических соотношениях:



Образцы реагентов по отдельности растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Полученные растворы сливали и сушили на песчаной бане при температуре 90°C до сиропообразного состояния. Полученный гель прокаливали в течение 15 мин при температуре 550°C. Полученный ксерогель растирали в ступке и прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч при температуре 1 300°C.

Фазообразование в тройной системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ изучали методом термического анализа с использованием прибора для термического анализа

NETZSCH STA 449C, держатель DSC (TG) HIGH RG 4 / C, скорость нагрева 5 град./мин, атмосфера – воздух, диапазон температур 25–1 350°C. Эволюцию фазообразования алюминатов кальция и магния, полученных при температуре 1 000–1 300°C, исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) (Cu К α -излучение, диапазон углов 20 10–80°, скорость съемки 2 град./мин). Для идентификации фаз использовали базы данных PDF-2. Уточнение структуры и количественный анализ были выполнены полнопрофильным методом Ритвельда. Для полнопрофильного уточнения структуры $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ методом Ритвельда использовали CIF-файл, созданный на основе результатов, полученных Thomas и соавт. [14], это единственный файл, существующий для алюмината данного состава. Определение фазового состава проводилось с помощью программы Profex.

Результаты

Согласно данным термического анализа (рис. 1), при отжиге прекурсора синтеза $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ происходит лишь незначительная потеря массы (~ 7 мас. %). На основании этого наблюдения можно предположить, что разложение промежуточных металлсодержащих соединений с выделением летучих продуктов реакции завершается в процессе горения раствора.

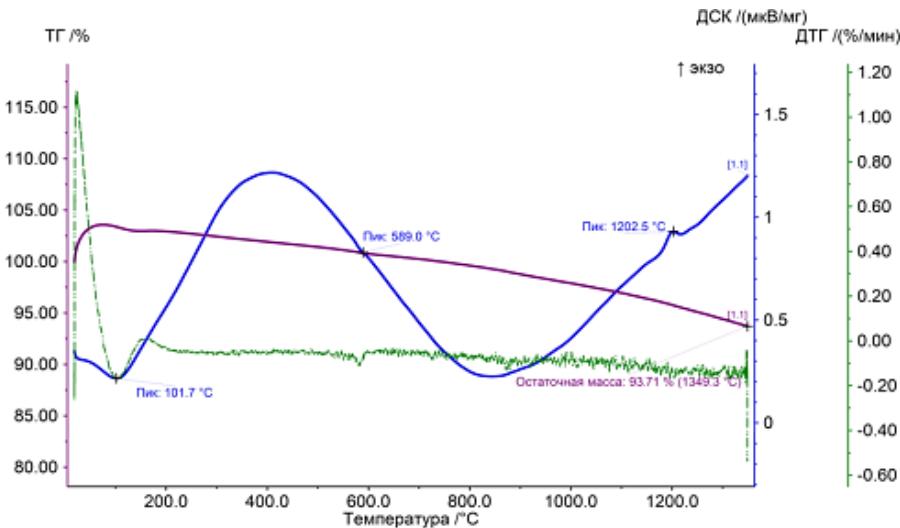


Рис. 1. Термограммы прекурсора синтеза, полученного методом горения

Наблюдаемый эндотермический эффект в диапазоне температур от 50 до 150°C соответствует удалению адсорбированной воды с поверхности прекурсора. В интервале температур 350–800°C происходит завершение процессов разложения промежуточных металлсодержащих соединений с выделением летучих продуктов реакции, что сопровождается небольшим уменьшением

массы образца. Экзотермический пик в области 1 200–1 205°C указывает на процесс формирования новой, более стабильной и упорядоченной кристаллической фазы, что приводит к выделению небольшого количества энергии. Потеря массы, наблюдаемая выше 1 000°C, вероятно, обусловлена разложением нестехиометрических оксидов, сопровождающимся образованием кислородных вакансий и выделением молекулярного кислорода в газовую фазу. Таким образом, метод термического анализа позволяет сделать вывод, что основные стадии разложения прекурсора протекают при температурах ниже 800°C, а последующий высокотемпературный отжиг необходим для завершения процессов кристаллизации и формирования целевой кристаллической структуры.

Для подтверждения образования кристаллических алюминатов при 550°C была проведена ИК-спектроскопия исследуемых образцов, полученных при различных температурах (рис. 2).

ИК-спектры образцов, полученных методом горения растворов при 550°C в течение 15 мин и с последующей термической обработкой при 1 300°C в течение 3 ч демонстрируют высокую степень сходства. Отсутствие полос поглощения, характерных для колебаний нитратных групп и N–H-связей мочевины, свидетельствует о полном протекании процессов горения и термического разложения исходных реагентов в данных условиях.

В спектре образца, отожженного при 1 300°C, наблюдается появление новой полосы в области 910–980 cm^{-1} , а также увеличение структурированности полос в области 450–650 cm^{-1} , что может указывать на преобладание колебаний связей Al–O в тетраэдрических фрагментах AlO_4 [15, 16]. Кроме того, наличие характерной системы полос в области 543–691–740 cm^{-1} , согласно литературным данным, является признаком формирования кристаллической решетки шпинели MgAl_2O_4 [17].

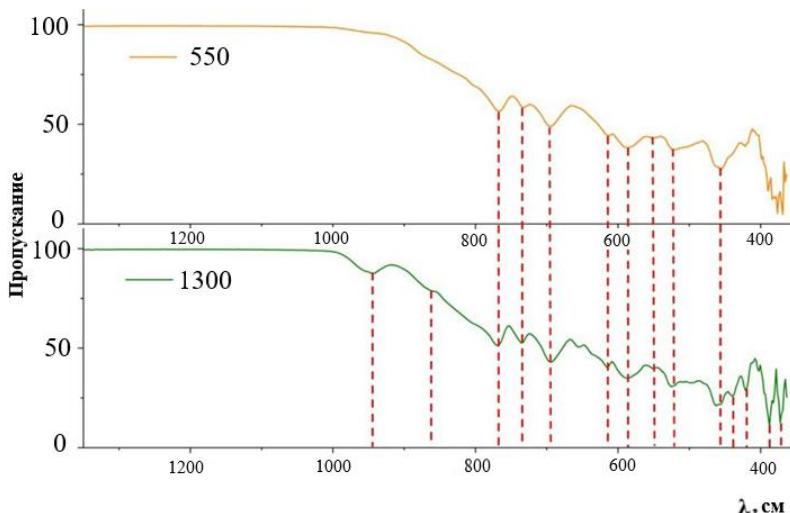


Рис. 2. ИК-спектры алюминатов кальция и магния, полученных при 550 и 1 300°C

Согласно результатам рентгенофазового анализа (таблица), образец, полученный при $550^{\circ}C$, является кристаллическим. Наблюдаемое уширение дифракционных максимумов свидетельствует о малом размере кристаллитов, что характерно для продуктов, синтезированных методом горения, в процессе которого интенсивное выделение газообразных продуктов препятствует росту кристаллических частиц. Идентификация фазового состава с использованием программы Profex показала, что при сжигании при $550^{\circ}C$ в течение 15 мин формируется многофазная система, состоящая из гексаалюмината кальция, алюмината магния и оксида магния. Последующая термообработка при $1300^{\circ}C$ в течение 3 ч приводит к улучшению кристалличности образца, что проявляется в уменьшении ширины и увеличении интенсивности дифракционных пиков. При этом происходит исчезновение рефлексов, соответствующих оксиду магния, и образование новой фазы – диалюмината кальция. Структура $CaAl_4O_7$ представляет собой трехмерный каркас из тетраэдров AlO_4 , что согласуется с появлением в ИК-спектрах характеристических полос поглощения, соответствующих колебаниям связей Al–O в тетраэдрических фрагментах.

Данные рентгенофазового анализа

Фазы	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки				ω , %	Rwp, %
		a , Å	b , Å	c , Å	Углы, °		
$CaAl_{12}O_{19}$	$P6_3/mmc$	5,5614		21,8942	$\gamma = 120$	44	
$MgAl_2O_4$	P1	5,7200	5,7280	56,0140	$\alpha = 90,13;$ $\beta = 89,84;$ $\gamma = 120,14$	24	11
$CaAl_4O_7$	C2/c	12,8986	8,8870	5,4368	$\gamma = 107,105$	28	
$CaMgAl_{10}O_{17}$	R3m	5,5722		33,4030	$\gamma = 107,105$	6	
$CaAl_{12}O_{19}$	$P6_3/mmc$	5,5685		21,8951	$\gamma = 120$	38	
$MgAl_2O_4$	P1	2,8192	9,3440	9,3674	$\alpha = 90,24;$ $\beta = 90,90;$ $\gamma = 90,69$	4	10
MgO	P1	9,0538	9,7607	10,5313	$\alpha = 94,39;$ $\beta = 92,46;$ $\gamma = 91,87$	58	

Результаты полнопрофильного уточнения методом Ритвельда (см таблицу) демонстрируют хорошую сходимость с теоретическими данными ($R_{wp} < 0,2$; $\chi^2 < 2$), при этом погрешность количественного фазового анализа не превышает 1 мас. %. Установлено, что при $550^{\circ}C$ основными кристаллическими фазами являются оксид магния и гексаалюминат кальция, тогда как оксиды алюминия и кальция, вероятно, присутствуют в аморфном состоянии. После отжига при $1300^{\circ}C$ наблюдаются увеличение содержания алюмината магния и появление диалюмината кальция. При этом доля предполагаемой фазы алюмината кальция–магния не превышает 6%, что свидетельствует о термодинамической нестабильности соединения $CaMgAl_{10}O_{17}$ в исследуемых условиях и ставит под сомнение существование этой фазы. Причиной отсутствия целевой фазы является неспособность иона Ca^{2+} стабилизировать

структуру β -глинозема из-за малого ионного радиуса: ионный радиус Ca^{2+} (1,04 Å) существенно меньше, чем у Ba^{2+} (1,38 Å) и Sr^{2+} (1,20 Å) [18], это создает геометрические напряжения в кристаллической решетке, препятствуя стабилизации слоистой структуры β -глинозема, характерной для $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ и $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$.

На основании совместного анализа данных РФА и ИК-спектроскопии можно предложить, что на первой стадии происходит горение и разложение нитратов до соответствующих оксидов, на втором этапе оксиды магния и кальция реагируют с оксидом алюминия с образованием гексаалюмината магния и алюмината кальция. Низшие алюминаты не образуются из-за избытка оксида алюминия в системе. При дальнейшем повышении температуры доля алюмината магния увеличивается, оксид магния исчезает, и образуется диалюминат кальция, так как содержание оксида алюминия уже меньше, чем на начальном этапе. Затем образовавшиеся диалюминат кальция, гексаалюминат кальция и алюминат магния реагируют друг с другом, образуя алюминат кальция–магния.

Заключение

На основании проведенного комплексного экспериментального исследования можно сделать вывод, что формирование целевого соединения $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ в тройной системе $\text{CaO}–\text{MgO}–\text{Al}_2\text{O}_3$ в изученных условиях не подтверждается. Основными продуктами синтеза методом горения растворов с последующим отжигом являются гексаалюминат кальция ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), алюминат магния (MgAl_2O_4) и диалюминат кальция (CaAl_4O_7). Причина невозможности стабилизации фазы $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ – малый ионный радиус Ca^{2+} , который создает геометрические напряжения в кристаллической решетке и препятствует образованию стабильной слоистой структуры β -глинозема, характерной для ее аналогов на основе бария и стронция. Данные термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа согласованно свидетельствуют о полном протекании процессов разложения прекурсоров и последующей кристаллизации термодинамически стабильных фаз, однако доля предполагаемого алюмината кальция–магния не превышает 6%.

Список источников

1. Shahraki A. et al. Performance improvement of $\text{MgO}–\text{CaO}$ refractories by the addition of nano-sized Al_2O_3 // Materials Chemistry and Physics. 2017. Vol. 198. P. 354–359.
2. Krasnyanskaya I.A. et al. Mechanism of $\text{MgO}–\text{C}$ refractories corrosion interacting with $\text{CaO}–\text{MgO}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2–\text{FeO}$ slags // CIS Iron and Steel Review. 2024. Vol. 27. P. 20–30.
3. Pawade V.B., Dhoble S.J. Blue emission in Eu^{2+} activated $\text{MgXAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($\text{X} = \text{Sr, Ca}$) phosphors // Optik – Int. J. Light Electron Opt. 2012. Vol. 123. P. 1879–1883.
4. Anupam S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of Ce^{3+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1591 (1). P. 1746–1747.
5. Gavrilenko E.A. et al. Study of Calcium Magnesium Aluminate $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Formation // Key Engineering Materials. 2016. Vol. 670. P. 162–167.
6. Zhou Yu. et al. Design of Highly Efficient Deep-red Emission in Mn^{4+} Doped New-Type Structure $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ for Plant Growth LED Light // Dalton Transactions. 2021. Vol. 50. P. 11793–11803.

7. Yifeng Y. et al. Deep-red emission in Mn^{4+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor and enhanced optical photoluminescence by charge compensator of Mg^{2+} // *Optical Materials*. 2022. Vol. 132. Art. 112818.
8. Yerojwar R.M. et al. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for n-UV solid-state lighting // *Journal of Optics*. 2024. Vol. 53. P. 4423–4428.
9. Rankin G.A. et al. The Ternary System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ // *J. Amer. Chem. Soc.* 1916. Vol. 38. P. 568–588.
10. Welch J.H. Ternary Compound Formation in the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ // *Nature*. 1961. Vol. 191. P. 559–560.
11. Gobbels M. et al. The Al–Rich Part of the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part I. Phase Relationships // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120. P. 358–363.
12. Iyi N. et. al. The Al–Rich Part of the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. Part II. Structure Refinement of Two New Magnetoplumbite – Related Phases // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120. P. 364–371
13. Логвинков С.М. и др. Экспериментальная проверка стабильности тройного соединения $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ и триангуляции системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // Огнеупорные материалы. 2007. № 3. С. 14–18.
14. Thomas J.O. et. al. The relationship between structure and ionic conductivity in divalent beta-aluminas // *Solid State Ionics*. 1983. Vol. 9. P. 301–306.
15. Yi Wu et al. Crystal structure, vibrational spectroscopy, and microwave dielectric properties of CaAl_4O_7 ceramics with low permittivity // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31. P. 4520–4526.
16. Sibel O. et al. Development of high luminous efficacy red-emitting $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ phosphor using Al- and K-doped ZnO NWs/CFs // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34 (16). Art. 1267.
17. Goliev E.V. Infrared reflection and transmission spectra of MgAl_2O_4 ceramic spinel // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2020. Vol. 87 (3). P. 471–475.
18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 2-е изд. М. : Химия, 1978. 392 с.

References

1. Shahraki A. et al. Performance improvement of $\text{MgO}-\text{CaO}$ refractories by the addition of nano-sized Al_2O_3 . *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 198. P. 354–359.
2. Krasnyanskaya I.A. et al. Mechanism of $\text{MgO}-\text{C}$ refractories corrosion interacting with $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ slags. *CIS Iron and Steel Review*. 2024. Vol. 27. P. 20–30.
3. Pawade V.B., Dhoble S.J. Blue emission in Eu^{2+} activated $\text{MgXAl}_{10}\text{O}_{17}$ (X = Sr, Ca) phosphors. *Optik – Int. J. Light Electron Opt.* 2012. Vol. 123. P. 1879–1883.
4. Anupam S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of Ce^{3+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor. *AIP Conf. Proc.* 2014. Vol. 1591 (1). P. 1746–1747.
5. Gavrilenko E.A. et al. Study of Calcium Magnesium Aluminate $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ Formation. *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 670. P. 162–167.
6. Zhou Yu. et al. Design of Highly Efficient Deep-red Emission in Mn^{4+} Doped New-Type Structure $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ for Plant Growth LED Light. *Dalton Transactions*. 2021. Vol. 50. P. 11793–11803.
7. Yifeng Y. et al. Deep-red emission in Mn^{4+} activated $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ phosphor and enhanced optical photoluminescence by charge compensator of Mg^{2+} . *Optical Materials*. 2022. Vol. 132. Art. 112818.
8. Yerojwar R.M. et al. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{CaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for n-UV solid-state lighting. *Journal of Optics*. 2024. Vol. 53. P. 4423–4428.
9. Rankin G.A. et al. The Ternary System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. *J. Amer. Chem. Soc.* 1916. Vol. 38. P. 568–588.
10. Welch J.H. Ternary Compound Formation in the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. *Nature*. 1961. Vol. 191. P. 559–560.

11. Gobbels M. et al. The Al–Rich Part of the System CaO–Al₂O₃–MgO. Part I. Phase Relationships. *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120. P. 358–363.
12. Iyi N. et. al. The Al–Rich Part of the System CaO–Al₂O₃–MgO. Part II. Structure Refinement of Two New Magnetoplumbite – Related Phases. *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 120. P. 364–371
13. Logvinkov, S.M. et al. Eksperimental'naya proverka stabil'nosti troynogo soedineniya Ca₃MgAl₄O₁₀ i triangulyatsii sistemy CaO–MgO–Al₂O₃ [Experimental verification of the stability of the ternary compound Ca₃MgAl₄O₁₀ and triangulation of the CaO–MgO–Al₂O₃ system]. *Ogneupornye materialy*, 2007, No. 3, pp. 14–18.
14. Thomas J.O. et. al. The relationship between structure and ionic conductivity in divalent beta-aluminas. *Solid State Ionics*. 1983. Vol. 9. P. 301–306.
15. Yi Wu et al. Crystal structure, vibrational spectroscopy, and microwave dielectric properties of CaAl₄O₇ ceramics with low permittivity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31. P. 4520–4526.
16. Sibel O. et al. Development of high luminous efficacy red-emitting CaAl₁₂O₁₉:Mn phosphor using Al- and K-doped ZnO NWs/CFs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2023. Vol. 34 (16). Art. 1267.
17. Goliev E.V. Infrared reflection and transmission spectra of MgAl₂O₄ ceramic spinel. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2020. Vol. 87 (3). P. 471–475.
18. Rabanovich, V.A., Khavin, Z.Ya. Kratkiy khimicheskiy spravochnik [Brief Chemical Handbook]. 2nd ed. Moscow: Khimiya, 1978. 392 p.

Сведения об авторах:

Селюнина Лилия Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru

Мишенина Людмила Николаевна – кандидат химических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Пицан Анастасия Павловна – магистрант Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nastyapican@yandex.ru

Ботвина Татьяна Михайловна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности», доцент кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: shaldyata@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Selyunina Liliya A. – Candidate of Chemical Science, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: SelyuninaLA@mail.ru;

Mishenina Liudmila N. – Candidate of Chemical Science, Docent, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnmishenina@gmail.com

Pitsan Anastasia P. – Master's Student, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nastyapican@yandex.ru

Botvina Tatiana M. – Candidate of Chemical Science, Junior Researcher at the Department of New Materials for the Electrotechnical and Chemical Industries, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: shaldyata@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 06.11.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 06.11.2025; accepted for publication 03.12.2025*

Научная статья
УДК 546.821; 621.793
doi: 10.17223/24135542/40/13

Синтез и свойства сферических биокомпозитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250

Екатерина Сергеевна Лютова¹, Кристина Сергеевна Агуленко²,
Людмила Павловна Борило³, Александр Александрович Бузаев⁴,
Лариса Николаевна Спивакова⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ lyutova.tsu@mail.ru

² a20052005k@yandex.ru

³ borilo@mail.ru

⁴ buzaev92@icloud.com

⁵ borilo@inbox.ru

Аннотация. В последние годы большой интерес представляют кальций-фосфатные материалы с добавками ионов редкоземельных элементов. Введение ионов редкоземельных элементов в кальций-фосфатные соединения – перспективный путь создания биоматериалов для применения в медицине. Ион иттрия (Y^{3+}) обладает рядом преимуществ, делающих его ценным компонентом для модификации кальций-фосфатных биоматериалов. Прежде всего иттрий демонстрирует хорошую биологическую совместимость и малую токсичность, что минимизирует возможность негативного влияния на ткани и снижает риск иммунной реакции после имплантации. Во-вторых, иттрий обладает антимикробными свойствами, что позволяет предотвратить возникновение инфекции в области имплантата. Кроме того, присутствие ионов иттрия стимулирует адгезию и размножение остеобластов – клеток, формирующих костную ткань, ускоряя тем самым процессы заживления и срастания с костью. В медицине для заполнения костных дефектов находят широкое применение сферические материалы (диаметр до 0,7 мм), способствующие восстановлению костной ткани благодаря высокой пористости поверхности. Поэтому данная работа посвящена исследованию процессов формирования и изучению свойств сферического композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250. При получении сферических композитов использовали золь-гель и темплатный метод синтеза. В работе исследованы физико-химические характеристики катионита, и из-за высокой селективности по отношению к иону Y^{3+} в качестве шаблона использовался катионит Токем-250. Спиртовые растворы по золь-гель технологии получали с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) для системы $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ 52 / 48 мас. % соответственно. Растворы могут использоваться для получения материалов на протяжении до 6 сут. В работе определены условия и процессы, протекающие при формировании сферических композитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250. Ступенчатая термообработка образцов приводит к образованию композитов, повторяющих форму катионита, который используется в качестве шаблона. Поверхность образцов пористая и шероховатая, с равномерным распределением элементов по поверхности. Установлено, что активные центры (Ti^{4+}) на поверхности полученных

сферических композитов способствуют осаждению и минерализации кальций-фосфатов в биологических средах в условиях *in vitro*.

Ключевые слова: биоматериалы, кальций-фосфатный материал, оксид иттрия, сферический композит, золь-гель синтез

Благодарности: Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

Для цитирования: Лютова Е.С., Агуленко К.С., Борило Л.П., Бузав А.А., Спивакова Л.Н. Синтез и свойства сферических биокомпозитов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250 // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 119–130. doi: 10.17223/24135542/40/13

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/13

Synthesis and properties of spherical $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ biocomposites based on cation exchange resin Tokem-250

**Ekaterina S. Lyutova¹, Kristina S. Agulenko², Lyudmila P. Borilo³,
Alexander A. Buzaev⁴, Larisa N. Spivakova⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ *lyutova.tsu@mail.ru*

² *a20052005k@yandex.ru*

³ *borilo@mail.ru*

⁴ *buzaev92@icloud.com*

⁵ *borilo@inbox.ru*

Abstract. In recent years, calcium phosphate materials with rare earth ions have been of great interest. The introduction of rare-earth ions into calcium-phosphate compounds is a promising way to create biomaterials for use in medicine. Yttrium (Y^{3+}) ion has a number of advantages that make it a valuable component for modifying calcium phosphate biomaterials. First of all, yttrium demons good biological compatibility and low toxicity, which minimizes the possibility of negative effects on tissues and reduces the risk of an immune reaction after it plantation. Secondly, yttrium has antimicrobial properties, which prevents the occurrence of infection in the implant area. In addition, the presence of yttrium ions stimulates the adhesion and reproduction of osteoblasts - cells that form bone tissue, thereby accelerating the processes of healing and fusion with bone. In medicine, spherical materials (up to 0.7 mm in diameter) are widely used to fill bone defects, which contribute to the restoration of bone tissue due to the high porosity of the surface. Therefore, this work is devoted to the study of formation processes and the study of the properties of the spherical composite $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ based on the Tokem-250 cation. A sol-gel and template synthesis method were used to prepare the spherical composites. The physicochemical characteristics of the cationite were studied and due to the high selectivity towards the Y^{3+} ion, the Tokem-250 cationite was used as a template. Alcohol solutions by sol-gel technology were obtained with the ratio of components (in terms of oxides) for the $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ system of 52-48 wt. %, respectively. Solutions can be used to obtain materials for up to 6 days. Conditions and processes occurring during formation of spherical compositions $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ based on Tokem-250 cationite are determined in the paper. Stepwise heat treatment of the

sample leads to the formation of composites that follow the form of cationite, which is used as a template. The surface of the samples is porous and rough, with an equal distribution of elements over the surface. It has been found that the active sites (Ti^{4+}) on the surface of the obtained spherical composites contribute to the precipitation and mineralization of calcium phosphates in biological environments *in vitro*.

Keywords: biomaterials, calcium-phosphate material, yttrium oxide, spherical composite, sol-gel synthesis

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2025-607 dated 01/07/2025).

For citation: Lyutova, E.S., Agulenko, K.S., Borilo, L.P., Buzaev, A.A., Spivakova, L.N. Synthesis and properties of spherical $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ biocomposites based on cation exchange resin Tokem-250. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 119–130. doi: 10.17223/24135542/40/13

Введение

Кальций-фосфатные материалы (КФМ) занимают ключевое место в современной регенеративной медицине и тканевой инженерии благодаря своей биосовместимости, остеокондуктивным свойствам и способности к биоразложению [1–5]. Сходный с минеральной фазой костной ткани человека химический состав делает их идеальными кандидатами для замены и восстановления поврежденных костных структур [2]. В последние десятилетия интерес к этим материалам значительно вырос [3].

Однако для улучшения функциональных характеристик конечного материала необходима модификация кальций-фосфатов. Возможности традиционных кальций-фосфатов ограничены пассивной ролью матрикса для костной регенерации. Введение ионов редкоземельных элементов (РЗЭ), например европия, тербия, церия, иттрия, иттербия, в кристаллическую решетку апатита позволяет целенаправленно влиять на его характеристики, придавая ему способность к люминесценции для визуализации, антибактериальную активность, усиление остеогенной дифференцировки стволовых клеток и даже управляемую резорбцию [6–8]. Поэтому в последние годы для придания кальций-фосфатным биоматериалам новых функциональных свойств широко используется допирование ионами РЗЭ кальций-фосфатного материала [6].

Допирование редкоземельными элементами, такими как церий (Ce), лантан (La), иттрий (Y) и европий (Eu), оказывает значительное влияние на поверхностные свойства биоматериалов. Введение этих элементов изменяет адсорбцию белков на поверхности пленки, что, в свою очередь, влияет на адгезию клеток. Модификация координационного окружения фосфатных групп (P_2O_5) способствует улучшению сродства материала к ионам кальция и ускоряет формирование гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), который является основным компонентом костной ткани [9].

Кроме того, иттрий не провоцирует сильного иммунного ответа, характеризуются низкой токсичностью и не вызывает выраженных побочных эффектов при контакте с живыми клетками, что делает его безопасным для применения в медицинских имплантатах и других биоматериалах. Механизм антибактериального действия иттрия связан с нарушением целостности клеточных мембран бактерий под воздействием ионов (Y^{3+}), что приводит к гибели микроорганизмов. Благодаря этому иттрий может эффективно использоваться для предотвращения инфекционных осложнений [9].

Переход от традиционных кальций-фосфатных (КФ) порошков к материалам со сложной функциональной архитектурой является актуальным направлением в биоматериаловедении [10]. Среди различных морфологий сферические микро- и наночастицы занимают особое место благодаря своим уникальным свойствам: высокой сыпучести, упрощающей хирургическое применение, большой удельной поверхности и способности к плотной упаковке [11].

Цель данной работы заключается в синтезе и исследовании свойств сферических композитов $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250.

Методы

Композиты состава $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ получены при комбинировании золь-гель и темплатного методов синтеза. В качестве сферического шаблона использовали ионит Токем-250 (ООО «НПО Токем»). Токем-250 представляет собой макропористые сферические зерна со средним размером 0,9 мм на основе акрил-дивинилбензольной матрицы. Навески воздушно-сухих катионитов Токем-250 помещали в коническую колбу с 0,02 М раствором $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч., Новосибирский завод редких металлов) на 2–3 сут для достижения равновесия с последующей сушкой при 100°C. Далее высушенный катионит, насыщенный ионами Y^{3+} , погружали в золь на основе системы $TiO_2-P_2O_5$, полученный по золь-гель технологии [12, 13]. Для получения золя на основе системы $TiO_2-P_2O_5$ использовали тетрабутоксититан (ос.ч., Acros Organics BVBA), оксид фосфора(V) (ч., Китай) с соотношением компонентов 52 / 48 мас. % соответственно (в пересчете на оксиды) с концентрацией 0,1 моль/л, растворитель – бутиловый спирт (х.ч., АО «Экос-1»). Полученный раствор перемешивали до появления однородного прозрачного раствора и выдерживали в течении 2 сут. Изучение полной обменной и сорбционной емкости ионитов выполняли сорбционными методами [14]. Определение влагосодержания ионитов проводили по методике [15]. Определение содержания ионов Y^{3+} в растворах с концентрацией ~ 0,001 М и выше проводили методом комплексонометрического титрования с индикатором мурексид.

Температурные стадии формирования композитов были определены с помощью термического анализатора STA 449 F1 Jupiter, сопряженного с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos при нагреве до 1 000°C (скорость нагрева 10 град/мин) в потоке воздуха 100 мл/мин. ИК-спектры

порошков были получены с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области 400–4 000 см^{-1} .

Для определения кислотно-основных свойств поверхности образцов измеряли pH во времени погруженных в воду образцов с последующим определением pH_{равн}. Измерения pH проводили на pH-метре «Мультитест» с электродом марки ЭСК-10601/7. По методике, предложенной Kokubo [16], в растворе SBF (Simulated Body Fluid) исследована способность образцов образовывать кальций-фосфатный слой на поверхности. На 14 сут при постоянной температуре 37°C образцы были погружены в раствор SBF. Трилонометрическим титрованием определена концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (индикатор эриохром черный Т).

Элементный состав и морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Результаты

Для катионита Токем-250 исследованы физико-химические свойства. Полная обменная (ПОЕ) и сорбционная емкость (СЕ) – $9,75 \pm 0,27$ ммоль/г и $6,80 \pm 0,08$ ммоль-экв/г соответственно, влагосодержание $54,0 \pm 0,5\%$. Из значений ПОЕ и СЕ следует, что большая часть функциональных групп участвует в сорбционном процессе, и Токем-250 может быть использован в качестве сферического шаблона для получения композитов.

Для формирования каркаса материала со сферической формой частиц готовили агрегативно устойчивый золь. Созревание золей проводили при комнатной температуре в течение 3 сут. Установлено, что минимальное содержание оксида титана в системе должно быть 50 мас. % для формирования равномерного каркаса биоактивного материала [17], поэтому для системы $TiO_2-P_2O_5$ было выбрано соотношение компонентов 52 / 48 мас. % соответственно. Растворы пригодны для получения материалов до 6 сут при значениях вязкости 2–2,2 $\text{мм}^2/\text{с}$.

Полученные композиты представляют собой сферические гранулы, состоящие из Y_2O_3 , во внутренней части и внешнего слоя – пленки состава $TiO_2-P_2O_5$.

Условия и процессы, протекающие при формировании сферических материалов, можно проанализировать по результатам синхронного термического анализа (СТА) (рис. 1). Условно их можно разделить на три стадии.

Первая стадия до 400°C ($T_{\max} = 77^\circ\text{C}$, $E_{\text{акт}} = 52 \text{ кДж/моль}$) – происходит сгорание катионита с образованием воды и углекислого газа. Вторая стадия в интервале температур от 400 до 600°C – структура катионита разрушается, что сопровождается экзотермическим эффектом при 414°C ($E_{\text{акт}} = 159 \text{ кДж/моль}$). Помимо разрушения катионита, при температуре, большей 420°C, происходит разложение $Y(\text{NO}_3)_3$. Третья стадия в диапазоне от 600 до 1 000°C связана с переходом TiO_2 из аморфной фазы в рутильную и деструкцией полифосфатной сети (P_2O_5).

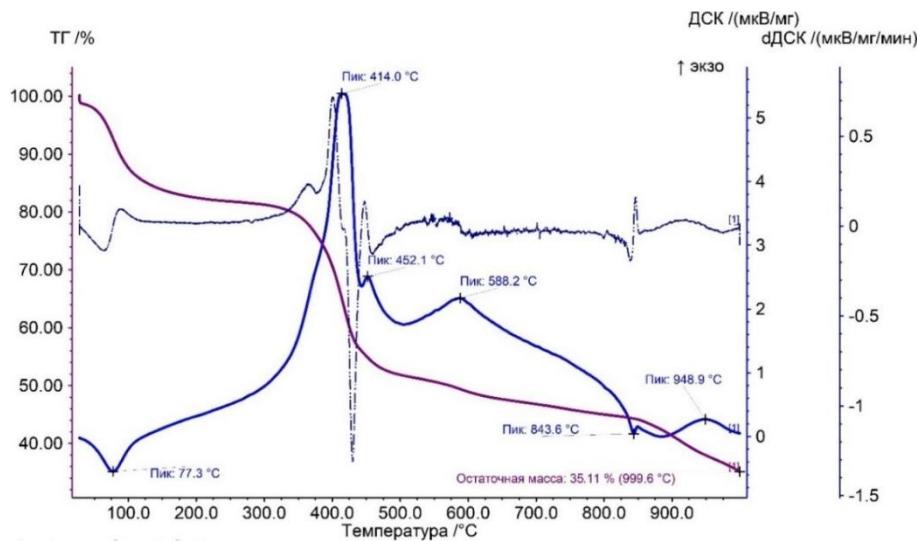


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа сферического композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250

Методом ИК-спектроскопии была установлена структура сферических материалов при различных температурах отжига (рис. 2).

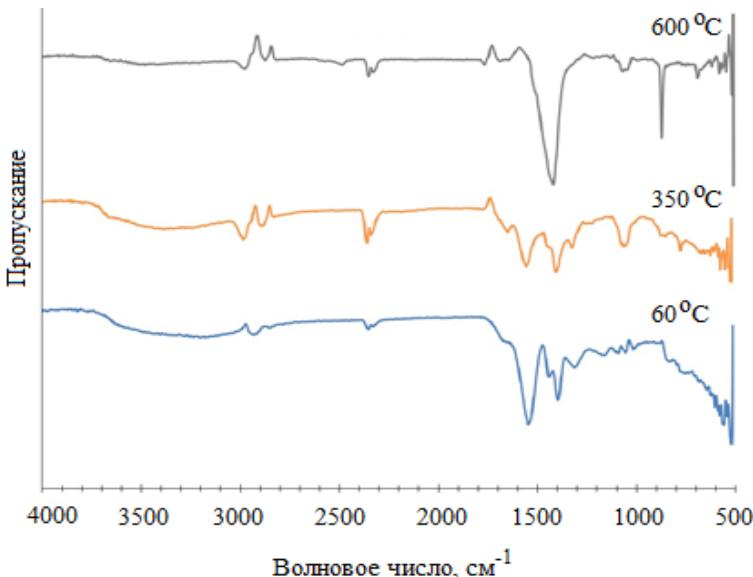


Рис. 2. ИК-спектры образцов, обработанных при различных температурах отжига

При более низких температурах присутствуют полосы, характерные для органических соединений. Полосы $1320, 1328 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям связи спиртов $-\text{OH}$, полосы $1541, 1542 \text{ cm}^{-1}$ – колебаниям карбоксилат-

аниона [18]. Присутствуют полосы, характерные для колебаний связи $Ti-O$ ($600-800\text{ cm}^{-1}$), с увеличением температуры обработки образцов интенсивность растет, что может быть связано с процессом кристаллизации TiO_2 , и при температуре 600°C фиксируются симметричные валентные колебания $Ti-O$ (750 cm^{-1}). Полосы поглощения при колебаниях 595 , 590 и 610 cm^{-1} соответствуют полосам поглощения связи $Y-O-Y$ [9].

Таким образом, температура отжига образцов необходима более 600°C . Для формирования композита и сохранения сферической формы композиты после сушки подвергались ступенчатой термической обработке при температурах 150 , 250°C , 350°C в течение 30 мин на каждой температурной ступени, при 600°C в течение 6 ч.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ), ступенчатая термообработка образцов приводит к образованию композитов, повторяющих форму катионита, который используется как шаблон (рис. 3).

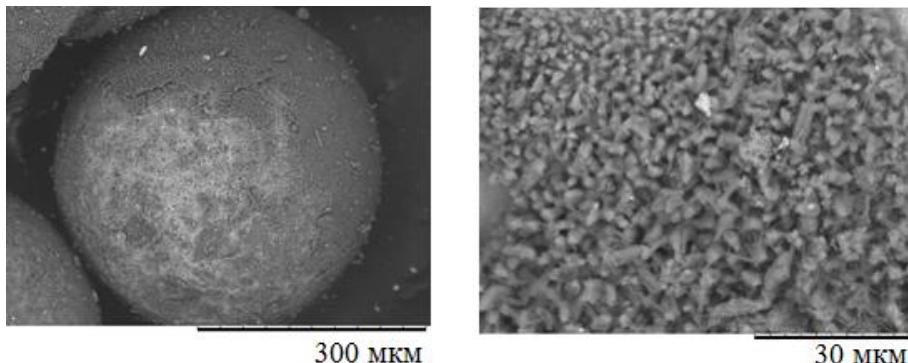


Рис. 3. Микрофотографии сферического композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250 при различном увеличении

Поверхность образцов (рис. 3) пористая и шероховатая, что важно для закрепления биологических клеток на поверхности материалов при введении в биосреду.

Установлено, что элементы распределены по поверхности равномерно (рис. 4). Согласно результатам качественного МРСА анализа, поверхность и приповерхностные слои полученных образцов содержат элементы O , P , Ti , Y .

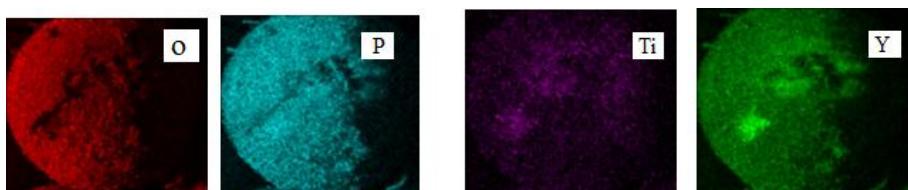


Рис. 4. Карты распределения элементов по поверхности композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250

Помимо высокоразвитой поверхности, для практического применения важны кислотно-основные свойства поверхности материалов. Поверхностный заряд влияет на распределение ионов возле него при погружении в биосреду [16]. После введения образцов $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$, отожженных при 600°C , в водный раствор, в первые несколько секунд pH резко увеличивается происходит десорбция гидроксильно-гидратного покрова из воздуха, в результате чего резко возрастает pH суспензии. После 8 мин значение pH стабилизируется ($\text{pH}_{\text{равн}} 10,3$), что свидетельствует о присутствии на поверхности образцов сильных аprotонных центров основного типа. Поскольку, по данным ИК-спектроскопии, в образцах, прокаленных при 600°C , не идентифицированы связи $\text{Ti}\text{--OH}$, то поверхность представляет собой основный центр Льюиса. Находясь в растворе, образцы основными центрами взаимодействуют с протонами молекул воды. Оставшиеся менее прочно связанные гидроксогруппы воды переходят в раствор, в связи с чем резко увеличивается основность среды. Схема механизма представлена на рис. 5 [19].

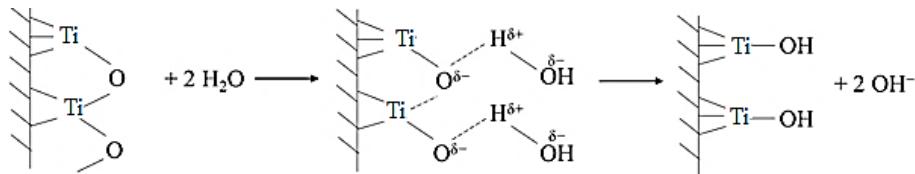


Рис. 5. Механизм взаимодействия молекул воды с центрами на поверхности материала

Таким образом, на поверхности образцов преобладают основные центры Льюиса, что способствует образованию аппатитоподобного слоя на поверхности образцов при погружении в биосреду [20]

Биоактивность материала, а именно его способность к образованию кальций-фосфатного слоя, исследовали *in vitro* в растворе SBF, следуя методике Кокубо [16]. Результаты, отображенные на рис. 6, демонстрируют кинетику сорбции ионов кальция и магния на поверхности образца.

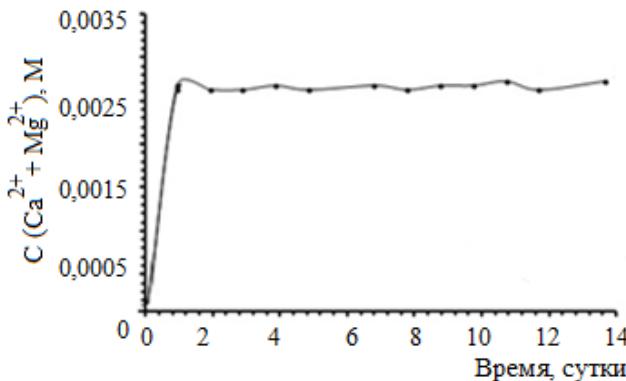


Рис. 6. Кривая осаждения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности композита $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{/Y}_2\text{O}_3$ на основе катионита Токем-250 после погружения в раствор SBF

Условно можно выделить две стадии осаждения ионов. Начальная стадия (первые сутки) характеризуется интенсивной адсорбцией ионов и повышением pH до 8,4, что связано с образованием гидроксильных групп и миграцией катионов щелочных и щелочноземельных металлов [12, 21]. Далее для сферического композита $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе катионита Токем-250 концентрация ионов кальция и магния остается постоянной, но значение pH продолжает постепенно увеличиваться до 10, это может быть связано с наличием большого количества активных аprotонных центров основного типа.

Выводы

Проведено исследование процессов формирования сферических композитов на основе катионита Токем-250 для системы $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$. Композиты получены при комбинированном золь-гель и темплатном методах синтеза. Катионит Токем-250 обладает высокой сорбционной способностью к ионам Y^{3+} , полная обменная емкость составляет $9,75 \pm 0,27$ ммоль/г, сорбционная емкость $6,80 \pm 0,08$ ммоль-экв/г. Установлены условия и процессы, протекающие при формировании сферических материалов. Для получения композиционных материалов с регулярной структурой, высокоразвитой поверхностью необходимо проводить ступенчатую термообработку: сушку при $60^{\circ}C$ с последующим отжигом при 150 , 250 , $350^{\circ}C$ в течение 30 мин при каждой температуре и 6 ч при $600^{\circ}C$. На поверхности образцов преобладают основные центры Льюиса, что благоприятно для практического применения.

Поверхностные ионы Ti^{4+} в сферическом композите $TiO_2-P_2O_5/Y_2O_3$ на основе Токем-250 обеспечивают его высокую биологическую активность, катализируя осаждение кальций-фосфатных соединений в биологических средах.

Список источников

1. Xue N., Ding X., Huang R., Jiang R., Huang H., Pan X., Min W., Chen J., Duan J.A., Liu P., Wang Y. Bone tissue engineering in the treatment of bone defects // *Pharmaceutics*. 2022. Vol. 15. P. 879–889.
2. Hou X., Zhang L., Zhou Z., Luo X., Wang T., Zhao X., Lu B., Chen F., Zheng L. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair // *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. Vol. 13. Art. 187.
3. Wenting Z., Rui He, Ran Du, Bingyang Chu. Application and Potential of Nanobiomaterials in Bone Regeneration // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2024. Vol. 14. P. 1–20.
4. Wajda A., Goldmann W.H., Detsch R., Boccaccini A.R., Sitarz M. Influence of zinc ions on structure, bioactivity, biocompatibility and antibacterial potential of melt-derived and gel-derived glasses from $CaO-SiO_2$ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 511 (1). P. 86–99.
5. Ткачук В.А., Лютова Е.С., Борилю Л.П., Бузаев А.А. Получение композитов $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$, исследование их свойств и возможностей применения в качестве биоматериала // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2024. Т. 67, № 5. С. 70–76.

6. Abdulkhalil A., Alshadidi A. An in vitro surface characterization and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis to examine the impact of Y-TZP ceramic pretreatment with hot H₂SO₄, Nd: YAP laser, and Al₂O₃ on both surface texture and bond integrity // Journal of Biomaterials and Tissue Engineering. 2023. Vol. 13. P. 903–908.
7. Jinyu Wang, Sheng Li. Applications of rare earth elements in cancer: Evidence mapping and scientometric analysis // Frontiers in Medicine. 2022. Vol. 9. Art. 946100.
8. Пузырев И.С., Иванов М.Г., Крутикова И.В. Физико-химические свойства нанопорошков Al₂O₃ и Y₂O₃, полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 7. С. 1504–1510.
9. Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченко И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств золей оксида иттрия // Труды ВИАМ. 2023. № 2. С. 5–10.
10. Miyazaki T., Imanaka S., Akaike J. Relationship between valence of titania and apatite mineralization behavior in simulated body environment // Journal of The American Ceramic Society. 2021. Vol. 104 (7). P. 3545–3553.
11. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration // Biomaterials Research. 2019. Vol. 23. Art. 4.
12. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutov E.S., Brichkov A.S., Chen Lu-Wen, Izosimova E.A. Preparation of CaO@TiO₂-SiO₂ biomaterial with a sol-gel method for bone implantation // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P. 27221–27226.
13. Shamsutdinova A.N., Kozik V.V. Obtaining and properties of thin films based on titanium, silicon and nickel oxides // Chemistry for Sustainable Development. 2016. Vol. 24 (5). P. 699–704.
14. Гудымович Е.Н., Киселева М.А., Скворцова Л.Н. Комплексонометрическое титрование. Томск, 2000. 58 с.
15. Чугунов А.С. Кислотно-основные свойства карбоксильного катионита Токем-200 при сорбции ионов щелочных металлов и аммония // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического Института (технического университета). 2015. № 29. С. 19–23.
16. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic // Biomaterials. 1990. Vol. 24. P. 721–734.
17. Лютова Е.С., Солтанова А.О., Борило Л.П. Синтез биоактивных сферических композитов TiO₂-P₂O₅/CaO на основе катионита токем-250 // Цветные металлы. 2023. № 2. С. 22–29.
18. Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO₂-SiO₂ // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 5. С. 724–728.
19. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // Ползуновский вестник. 2013. № 1. С. 67–71.
20. Brady J., Dürig T., Lee P. I., Li J.-X. Polymer Properties and Characterization // Developing Solid Oral Dosage Forms. 2017. Vol. 7. P. 181–223.
21. Wu S.C., Hsu H.C., Hsu S.K., Tseng C.P., Ho W.F. Effects of calcination on synthesis of hydroxyapatite derived from oyster shell powders // Journal of the Australian Ceramic Society. 2019. Vol. 55. P. 1051–1058.

References

1. Xue N., Ding X., Huang R., Jiang R., Huang H., Pan X., Min W., Chen J., Duan J.A., Liu P., Wang Y. Bone tissue engineering in the treatment of bone defects. *Pharmaceuticals*. 2022. Vol. 15. P. 879–889.
2. Hou X., Zhang L., Zhou Z., Luo X., Wang T., Zhao X., Lu B., Chen F., Zheng L. Calcium phosphate-based biomaterials for bone repair. *Journal of Functional Biomaterials*. 2022. Vol. 13. Art. 187.

3. Wenting Z., Rui He, Ran Du, Bingyang Chu. Application and Potential of Nanobiomaterials in Bone Regeneration. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2024. Vol. 14. P. 1–20.
4. Wajda A., Goldmann W.H., Detsch R., Boccaccini A.R., Sitarz M. Influence of zinc ions on structure, bioactivity, biocompatibility and antibacterial potential of melt-derived and gel-derived glasses from $CaO-SiO_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. Vol. 511. No. 1. P. 86–99.
5. Tkachuk V.A., Lyutova E.S., Borilo L.P., Buzaev A.A. Poluchenije kompozitov $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$, issledovaniye ikh svoystv i vozmozhnostej primeneniya v kachestve biomateriala [Synthesis of $TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO$ composites, study of their properties and potential applications as biomaterial]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2024. Vol. 67. No. 5. P. 70–76.
6. Abdulkhalil A., Alshadidi A. An in vitro surface characterization and energy dispersive X-ray spectroscopy analysis to examine the impact of Y-TZP ceramic pretreatment with hot H_2SO_4 , Nd: YAP laser, and Al_2O_3 on both surface texture and bond integrity. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2023. Vol. 13. P. 903–908.
7. Jinyu Wang, Sheng Li. Applications of rare earth elements in cancer: Evidence mapping and scientometric analysis. *Frontiers in Medicine*. 2022. Vol. 9. Art. 946100.
8. Puzyrev I.S., Ivanov M.G., Krutikova I.V. Fiziko-khimicheskiye svoystva nanoporoshkov Al_2O_3 i Y_2O_3 , poluchennykh metodom lazernogo sinteza, i ikh vodnykh dispersiy [Physicochemical properties of laser-synthesized Al_2O_3 and Y_2O_3 nanopowders and their aqueous dispersions]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2014. No. 7. P. 1504–1510.
9. Lebedeva Yu.E., Chaynikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenko I.O., Turchenko M.V. Sintez i issledovaniye svoystv zoley oksida ittrija [Synthesis and study of properties of yttrium oxide sols]. *Trudy VIAM*. 2023. No. 2. P. 5–10.
10. Miyazaki T., Imanaka S., Akaike J. Relationship between valence of titania and apatite mineralization behavior in simulated body environment. *Journal of The American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104. No. 7. P. 3545–3553.
11. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H., Hwang N.S., Heo C.Y. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration. *Biomaterials Research*. 2019. Vol. 23. Art. 4.
12. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutov E.S., Brichkov A.S., Chen Lu-Wen, Izosimova E.A. Preparation of $CaO@TiO_2-SiO_2$ biomaterial with a sol-gel method for bone implantation. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. P. 27221–27226.
13. Shamsutdinova A.N., Kozik V.V. Obtaining and properties of thin films based on titanium, silicon and nickel oxides. *Chemistry for Sustainable Development*. 2016. Vol. 24 (5). P. 699–704.
14. Gudymovich E.N., Kiseleva M.A., Skvortsova L.N. *Kompleksometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Tomsk, 2000. 58 p.
15. Chugunov A.S. Kislotno-osnovnyye svoystva karboksilnogo kationita Tokem-200 pri sorbsii ionov shchelochnykh metallov i ammoniya [Acid-base properties of carboxyl cation exchanger Tokem-200 during sorption of alkali metal and ammonium ions]. *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2015. No. 29. P. 19–23.
16. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface–structure changes in bioactive glass–ceramic. *Biomaterials*. 1990. Vol. 24. P. 721–734.
17. Lyutova E.S., Soltanova A.O., Borilo L.P. Sintez bioaktivnykh sfericheskikh kompozitov $TiO_2-P_2O_5/CaO$ na osnove kationita tokem-250 [Synthesis of bioactive spherical composites $TiO_2-P_2O_5/CaO$ based on cation exchanger tokem-250]. *Tsvetnye metally*. 2023. No. 2. P. 22–29.
18. Murashkevich A.N., Lavitskaya A.S., Barannikova T.I., Zharskiy I.M. Infrakrasnyye spektry pogloshcheniya i struktura kompozitov TiO_2-SiO_2 [Infrared absorption spectra and structure of TiO_2-SiO_2 composites]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2008. Vol. 75. No. 5. P. 724–728.

19. Ekimova I.A., Minakova T.S. Kislotno-osnovnyye i adsorbsionnyye svoystva poverkhnosti oksidov i ftoridov shchelochnozemelnykh metallov i magniya [Acid-base and adsorption properties of the surface of oxides and fluorides of alkaline earth metals and magnesium]. *Polzunovskiy vestnik*. 2013. No. 1. P. 67–71.
20. Brady J., Dürig T., Lee P.I., Li J.-X. Polymer Properties and Characterization. *Developing Solid Oral Dosage Forms*. 2017. Vol. 7. P. 181–223.
21. Wu S.C., Hsu H.C., Hsu S.K., Tseng C.P., Ho W.F. Effects of calcination on synthesis of hydroxyapatite derived from oyster shell powders. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2019. Vol. 55. P. 1051–1058.

Сведения об авторах:

Лютова Екатерина Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Агуленко Кристина Сергеевна – студент, лаборант Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: a20052005k@yandex.ru

Борило Людмила Павловна – доктор технических наук, заведующая кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

Бузаев Александр Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: buzaev92@icloud.com

Спивакова Лариса Николаевна – кандидат технических наук, научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@inbox.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Lyutova Ekaterina S. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Agulenko Kristina S. – Student, Laboratory Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: a20052005k@yandex.ru

Borilo Lyudmila P. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@mail.ru

Buzaev Alexander A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: buzaev92@icloud.com

Spivakova Larisa N. – Candidate of Technical Sciences, Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@inbox.ru.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 29.10.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 29.10.2025; accepted for publication 03.12.2025*

Original article

UDC 544.478

doi: 10.17223/24135542/40/14

Evolutionary prediction and experimental identification of stable phases in Pd–Ni/γ-Al₂O₃ bimetallic catalysts

**Semyon A. Gulevich¹, Mariya P. Shcherbakova-Sandu²,
Eugene P. Meshcheryakov³, Yurij A. Abzaev⁴, Sergey A. Guda⁵,
Aleksander A. Buzaev⁶, Lyudmila P. Borilo⁷, Alexey S. Knyazev⁸,
Irina A. Kurzina⁹**

1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

4 Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

5 Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

¹ *semen2020@gmail.com*

² *mpsandu94@gmail.com*

³ *meevgeni@mail.ru*

⁴ *abzaev2010@yandex.ru*

⁵ *gudasergey@yandex.ru*

⁶ *buzaev92@icloud.com*

⁷ *borilo@mail.ru*

⁸ *knyazev@ectcenter.com*

⁹ *kurzina99@mail.ru*

Abstract. This work presents a combined theoretical and experimental study of the structural features of Pd–Ni bimetallic nanoclusters. A comprehensive exploration of the configurational space of Pd–Ni nanoclusters (13–56 atoms) across a wide range of compositions (Pd:Ni = 1:1 – 50:1) was performed using the evolutionary algorithm USPEX in conjunction with density functional theory (DFT) calculations. Our approach revealed thermodynamically stable and metastable intermetallic phases with a low-symmetry triclinic structure (space group P1), characterized by complex atomic ordering and a propensity for segregation. The predicted structures were used for a detailed interpretation of experimental X-ray diffraction (XRD) data, enabling the identification of the phase composition of synthesized Pd–Ni/γ-Al₂O₃ samples. We demonstrate that the phase equilibrium in the system non-linearly depends on the overall component ratio, encompassing both single-phase states (e.g., Ni-Pd13 at Pd:Ni = 1:1 and Ni-Pd33 at 10:1) and regions of phase coexistence (e.g., Ni-Pd50 and Ni-Pd33 at 5:1). These findings elucidate the atomistic origins of the synergistic interaction between Pd and Ni and provide a foundation for the rational digital design of highly efficient and selective bimetallic catalysts.

Keywords: bimetallic nanoclusters, Pd–Ni, USPEX, low-symmetry phases, intermetallic phases

Acknowledgments: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2025-607 dated 01/07/2025).

For citation: Gulevich S.A., Shcherbakova-Sandu M.P., Meshcheryakov E.P., Abzaev Yu.A., Guda S.A., Buzaev A.A., Borilo L.P., Knyazev A.S., Kurzina I.A. Evolutionary prediction and experimental identification of stable phases in Pd–Ni/γ-Al₂O₃ bimetallic catalysts. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 131–142. doi: 10.17223/24135542/40/14

Научная статья
doi: 10.17223/24135542/40/14

Эволюционное прогнозирование и экспериментальная идентификация стабильных фаз в биметаллических катализаторах Pd–Ni/γ-Al₂O₃

Семён Андреевич Гулевич¹, Мария Петровна Щербакова-Санду²,
Евгений Павлович Мещеряков³, Юрий Афанасьевич Абзаев⁴,
Сергей Александрович Гуда⁵, Александр Александрович Бузаев⁶,
Людмила Павловна Борило⁷, Алексей Сергеевич Князев⁸,
Ирина Александровна Курзина⁹

^{1, 2, 3, 6, 7, 8, 9} Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

⁵ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

¹ semen2020@gmail.com

² mpsandu94@gmail.com

³ meevgeni@mail.ru

⁴ abzaev2010@yandex.ru

⁵ gudasergey@yandex.ru

⁶ buzaev92@icloud.com

⁷ borilo@mail.ru

⁸ knyazev@ectcenter.com

⁹ kurzina99@mail.ru

Аннотация. Проведено комплексное теоретико-экспериментальное исследование структурных особенностей биметаллических нанокластеров Pd–Ni. С использованием эволюционного алгоритма USPEX в сочетании с методами теории функционала плотности (DFT) выполнено всестороннее изучение конфигурационного пространства нанокластеров Pd–Ni (13–56 атомов) в широком диапазоне составов (Pd:Ni = 1:1 – 50:1). Выявлены термодинамически стабильные и метастабильные интерметаллические фазы с низкосимметричной триклиновой структурой (пр. гр. P1), которые характеризуются сложным атомным упорядочением и склонностью к сегрегации. На основе предсказанных структур выполнена детальная интерпретация экспериментальных данных рентгеновской дифракции, что позволило идентифицировать фазовый состав синтезированных образцов Pd–Ni/γ-Al₂O₃. Показано, что фазовое равновесие в системе нелинейно зависит от общего соотношения компонентов и включает как монофазные состояния (например, Ni–Pd13 при Pd:Ni = 1:1 или Ni–Pd33 при 10:1), так и области сосуществования нескольких фаз (например, Ni–Pd50 и Ni–Pd33 при 5:1). Полученные результаты раскрывают атомистические основы синергетического взаимодействия Pd и Ni и закладывают основу для рационального цифрового проектирования высокоеффективных и селективных биметаллических катализаторов.

Ключевые слова: биметаллические нанокластеры, Pd–Ni, USPEX, низкосимметричные фазы, интерметаллические фазы

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

Для цитирования: Гулевич С.А., Щербакова-Санду М.П., Мещеряков Е.П., Абзаев Ю.А., Гуда С.А., Бузаев А.А., Борило Л.П., Князев А.С., Курзина И.А. Эволюционное прогнозирование и экспериментальная идентификация стабильных фаз в биметаллических катализаторах Pd–Ni/ γ -Al₂O₃ // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 131–142. doi: 10.17223/24135542/40/14

Introduction

Bimetallic catalysts are widely employed in heterogeneous catalysis due to their ability to fine-tune catalytic properties, including activity, selectivity, and stability, which are often unattainable in monometallic systems. The synergistic interaction between the two metals allows for the modulation of the electronic and geometric structure of active sites, opening up broad possibilities for the rational design of highly efficient catalytic materials. Among them, palladium-nickel (Pd-Ni) nanoalloys attract particular attention due to their unique combination of palladium's high capacity for activating hydrogen molecules and certain organic substrates, and nickel's low cost and electronic-structural flexibility. The interaction between the components leads to the emergence of ligand and strain effects in the crystal lattice, which modulate the geometry and electronic structure of the active centers [1–3]. Owing to this synergy, Pd-Ni catalysts demonstrate high efficiency in a number of technologically important processes, including the selective hydrogenation of nitroarenes and alkynes [4], the hydrogen evolution reaction (HER) and formic acid oxidation reaction (FAOR) [5], as well as the catalytic hydrolysis of chemical hydrides (e.g., NaBH₄) for on-demand hydrogen generation [6].

However, the catalytic properties of Pd-Ni systems are extremely sensitive to their nanostructure, specifically, to the atomic distribution, surface composition, propensity for segregation, and morphology of the nanoclusters. Even with a fixed component ratio and total number of atoms, the configurational space includes thousands of possible isomers, ranging from structures with a Pd shell and Ni core to homogeneous alloys or phase-separated aggregates [7]. Minor variations in these characteristics can drastically alter the adsorption energies of key reaction intermediates (e.g., H, CO, OH), thereby modifying the catalytic pathways or completely deactivating the active sites. Traditional experimental synthesis typically yields polydisperse mixtures with an undefined atomic distribution, which hinders the establishment of clear structure–property relationships.

Under these conditions, *in silico* approaches based on first-principles calculations become indispensable. Evolutionary algorithms, particularly USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography), provide a powerful tool

for exploring the vast configurational space of nanoclusters and identifying thermodynamically stable (or metastable) structures without a priori assumptions about their morphology [8]. In recent years, USPEX has been successfully applied to predict low-energy structures of bimetallic clusters, including Pd-Ni systems. For instance, Bozdag et al. demonstrated that a combination of USPEX and Density Functional Theory (DFT) can reveal the dependence of the preferred structure on composition in Pd_nNi_m clusters ($n + m \leq 20$), as well as establish a correlation between palladium surface enrichment and the optimal hydrogen binding energy (H) for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) [9]. Similarly, Zhu et al. utilized USPEX to identify the thermodynamic driving forces behind the formation of core-shell structures with a Ni core and Pd shell in larger clusters, which helped explain their enhanced selectivity in hydrogenation reactions [10].

However, a systematic investigation of Pd-Ni nanoclusters across a broad range of sizes (from sub-nanometer to ~ 2 nm) and compositions (Pd:Ni = 1:1 – 50:1), coupled with a detailed analysis of their surface electronic properties and catalytic descriptors, remains an unfinished task. Furthermore, the integration of evolutionary structure prediction with machine learning for screening the catalytic activity of Pd-Ni systems is still in its nascent stage.

In this work, we employ the evolutionary algorithm USPEX in combination with Density Functional Theory (DFT) calculations to comprehensively map the structural landscape of Pd-Ni nanoclusters containing 13 to 56 atoms. We identify the global and local energy minima for a series of stoichiometries and analyze their thermodynamic stability, propensity for segregation, and geometric motifs. The obtained results provide an atomic-level understanding of the synergy mechanisms in Pd-Ni systems and establish a foundation for the rational design of new generations of bimetallic catalysts based on digital materials science.

Materials and methods

The catalyst support (γ -Al₂O₃) with a particle size fraction of 125-250 μ m was selected for the synthesis of the bimetallic Pd-Ni catalysts. Prior to synthesis, the support was degassed in a vacuum oven for 24 hours at 120 °C to remove moisture and adsorbed atmospheric contaminants. The precursors—palladium acetylacetone (Pd(C₅H₇O₂)₂) and nickel acetylacetone (Ni(C₅H₇O₂)₂)—were dissolved in glacial acetic acid and stirred for 18-24 hours. The resulting powders were then evacuated for 24 hours and subjected to a three-stage thermal treatment under different atmospheres: argon (525 °C, heating rate 1 °C/min), oxygen (375 °C, heating rate 1 °C/min), and hydrogen (525 °C, heating rate 1 °C/min). The dwell time at each stage under the respective gas flow was 2 hours.

The phase composition identification and crystallographic parameter refinement of the synthesized nanostructures were performed using X-ray diffraction on a Miniflex 600 diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) in Bragg-Brentano geometry with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54178$ Å). Measurements were carried out in the 2θ range of 10–90° with a step size of 0.02° and a counting time of 2 seconds per step. The diffraction data processing and full-profile analysis were conducted

using the Rietveld method. The quality of the fit to the experimental data was assessed using the reliability factor R_{wp} .

The lattice parameter for the Pd phase was determined by applying a scale correction to the 2θ axis:

$$2\theta_2 = 2 \sin^{-1} \frac{\sin 2\theta_1}{\xi},$$

where $2\theta_1$ is the peak position before refinement, $2\theta_2$ is the peak position after refinement, and ξ is the parameter characterizing the degree of compression or stretching of the unit cell relative to the initial values. Thus, after refining the scale parameter ξ , the lattice parameter was calculated.

The lattice parameter for the Pd phase was refined by correcting the 2θ scale using a scale factor:

$$a_{refined} = \xi * a_{initial}.$$

The experimental diffractograms were described using a model incorporating three main contributions:

$$I_{calc}(2\theta) = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot 2\theta^i + S_{SPT}I_{SPT}(2\theta) + S_{CTLST}I_{\Sigma}(2\theta, \mu, \sigma),$$

where the first term is a polynomial background a_0, \dots, a_5 (6th degree), $S_{SPT}I_{SPT}(2\theta)$ is the contribution from the diffraction pattern of the support (γ -Al₂O₃), and $S_{CTLST}I_{\Sigma}(2\theta, \mu, \sigma)$ is the contribution from the catalyst nanoparticles.

Optimization of the 11 model parameters (background coefficients, scale factors, particle size distribution parameters μ and σ , lattice scale factor ξ) was performed using the *curve_fit* module from the *SciPy* library in the *Python* programming environment.

The agreement between the calculated and experimental diffraction patterns was assessed using the weighted profile R-factor, R_{wp} , adjusted for the background intensity:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{ci} - I_{bi})^2}{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{bi})^2} \right]^{1/2} \times 100\%,$$

where I_{oi} is the intensity at the i-th point of the experimental diffractogram of the mixture, I_{ci} is the intensity at the i-th point of the calculated diffractogram, I_{bi} is the background intensity at the i-th point, $w_i = 1/I_{oi}$ is the weight at the i-th point, and N is the size of the analyzed data array.

For the identification of the observed phases and the analysis of their thermodynamic stability, extensive crystallographic databases containing the results of *ab initio* calculations were used: the Open Quantum Materials Database (OQMD) and the Materials Project. These databases provide information on the crystal structure, unit cell parameters, and static lattice energy at 0 K for thousands of inorganic compounds.

An independent prediction of stable crystalline phases with variable composition was additionally performed for the Pd-Fe system using the USPEX code (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). The calculations

were carried out on the "Blochin" supercomputer at the International Research Institute of Intelligent Materials, Southern Federal University. The population size was set to 30 structures per generation. The proportions of generational operators were as follows: 50% heredity, 30% random structures, and 20% mutations. A selection rate of 60% of the best structures was used for progression to the next generation. The number of optimization steps (VASP) was set to 6.

All density functional theory (DFT) calculations utilized in the databases and in conjunction with USPEX were performed within the generalized gradient approximation (GGA). Valence electron wavefunctions were expanded in a plane-wave basis set with a high cutoff energy of 330 eV. The convergence criterion for the total energy was set to $\sim 0.5 \times 10^{-6}$ eV/atom, ensuring high accuracy in determining the lattice energies.

The spatial distribution of atoms within the unit cells of the identified phases was visualized using the VESTA crystal structure analysis based on the obtained crystallographic data (unit cell parameters, atomic positions, space group).

Results

The prediction of thermodynamically stable atomic structures of Pd-Ni was performed using the evolutionary algorithm USPEX. The calculations identified a series of energetically favorable phases across a wide composition range, which formed a targeted crystallographic database for the subsequent interpretation of experimental data. The spatial distribution of atoms in the most stable predicted structures is presented in Figure 1.

Analysis of the predicted structures revealed a general trend: all of them are characterized by triclinic symmetry (space group P1) and a complex, often cluster-like, type of atomic ordering. This indicates that in the Pd-Ni system, the formation of low-symmetry intermetallic phases is energetically more favorable than the formation of disordered solid solutions based on an FCC lattice. This structure results in unique local atomic environments, which can act as highly specific active centers.

A comparative analysis of the experimental diffraction patterns with the calculated profiles for the predicted structures allowed for the unambiguous identification of the phase composition in each of the synthesized samples. The results of the quantitative phase analysis are summarized in Table.

For the 1Pd-1Ni sample (Fig. 2), an almost monophasic state corresponding to the predicted Ni-Pd13 structure (97.02%) is observed. The refined lattice parameters demonstrate significant distortion, indicating structural relaxation in the supported state.

In the 3Pd-1Ni sample (Fig. 3), the dominant phase is Ni-Pd38 (56.83%), indicating a high sensitivity of the phase composition to stoichiometry. The significantly lower lattice energy of this phase (-15000.163 eV) compared to Ni-Pd13 confirms its greater thermodynamic stability in this composition range.

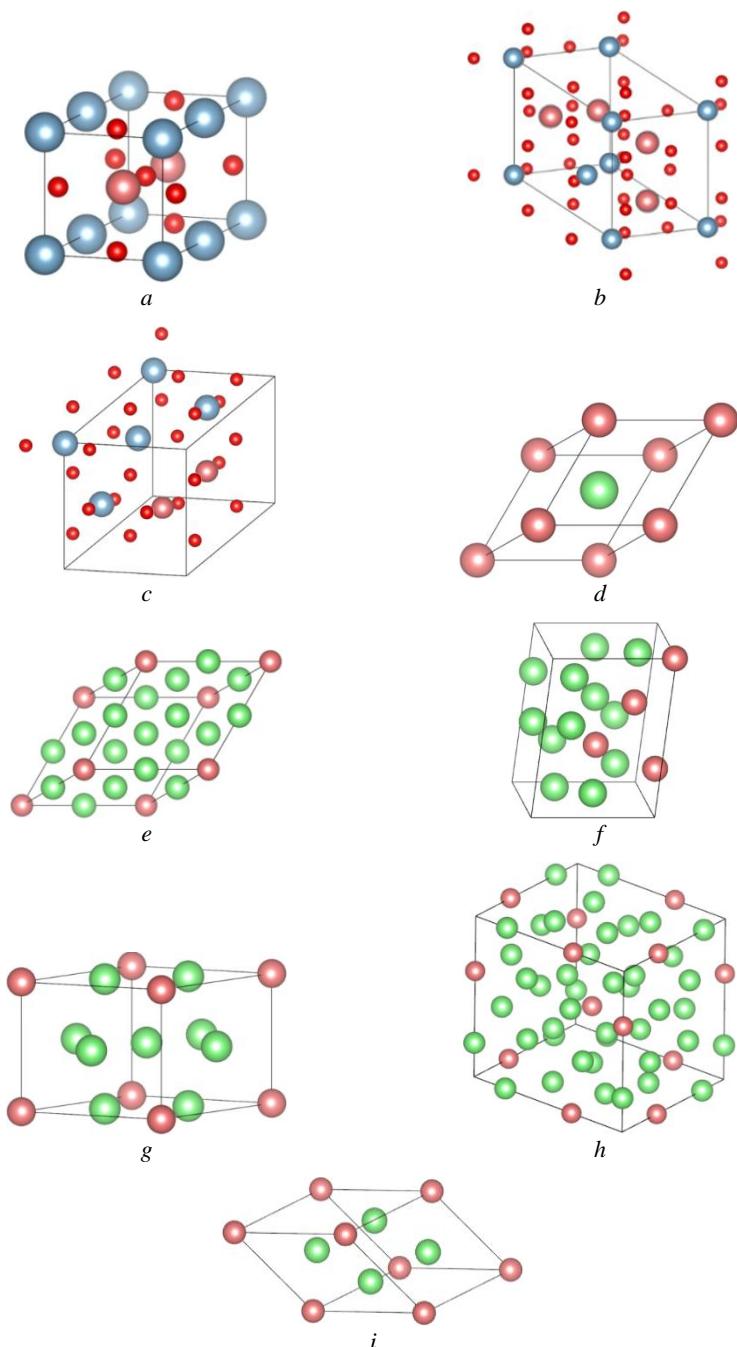


Fig. 1. Atomic structures of the most stable phases in the Pd-Ni system predicted by the USPEX method: a) $\text{Al}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$; b) $\text{Al}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$; c) Al_2NiO_4 ; d) Ni-Pd_{13} ; e) Ni-Pd_{33} ; f) Ni-Pd_{38} ; g) Ni-Pd_{50} ; h) Ni-Pd_{55} ; i) Ni-Pd_6

Structural parameters of Pd–Ni samples

Sample	Phase	Lattice Pa- rameters	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	E, eV	Space group	Phase content, %	R _{wp} , %	
1Pd– 1Ni	Ni– Pd13	Initial	3.4791	3.4791	3.4791	60.00	60.00	60.00	–2151.863	P1, Triclinic	97.02	12.48	
		Refined	3.5602	3.6602	3.4956	55.97	60.09	65.39	–2151.628				
3Pd– 1Ni	Ni– Pd38	Initial	4.7266	6.1461	8.1399	98.88	95.15	97.84	–15000.718	P1, Triclinic	56.83	11.49	
		Refined	4.7459	6.2336	8.3263	104.71	93.91	97.97	–15000.163				
5Pd– 1Ni	Ni– Pd50	Initial	5.0974	5.0974	4.5237	90.00	90.00	120.00	–5344.687	P1, Triclinic	67.76	10.36	
		Refined	5.3809	5.1272	4.6712	86.88	92.41	125.01	–5344.346				
	Ni– Pd33	Initial	5.5295	5.5295	5.5295	60.00	60.00	60.00	–6944.751	P1, Triclinic	30.49		
		Refined	5.5761	5.5761	5.5108	59.19	61.09	63.49	–6944.304				
10Pd– 1Ni	Ni– Pd33	Initial	5.5295	5.5295	5.5295	60.00	60.00	60.00	–6944.751	P1, Triclinic	92.515	10.42	
		Refined	5.2970	5.6601	5.6810	61.20	61.95	60.76	–6944.400				
	Ni– Pd55	Initial	7.9625	7.9625	7.9625	109.471	109.471	109.471	–22985.381	P1, Triclinic	4.492		
		Refined	8.6819	8.0706	7.9098	105.23	109.08	113.63	–22982.975				
20Pd– 1Ni	Ni– Pd50	Initial	5.0974	5.0974	4.5237	90.00	90.00	120.00	–5344.687	P1, Triclinic	95.35	10.22	
		Refined	5.1687	5.0521	4.5135	90.28	93.05	120.68	–5344.621				
Ni	Al ₂ Ni O ₄	Initial	5.6254	5.6814	5.6814	90.08	119.67	119.67	–6442.218	P1, Triclinic	82.65	12.42	
		Refined	5.5291	5.5976	5.4871	90.67	120.21	119.54	–6441.119				
	AlNi ₂ O ₄	Initial	5.6883	5.6883	5.6883	120.00	90.00	120.00	–6441.974	P1, Triclinic	7.81		
		Refined	5.7050	5.7051	5.6992	118.52	118.48	61.57	–9026.42				
	Al ₂ Ni ₂ O ₅	Initial	7.5182	3.5278	3.5278	90.00	90.00	90.00	–5004.029	P1, Triclinic	4.40		
		Refined	7.5182	3.5278	3.5223	90.00	90.00	90.00	–5004.02				

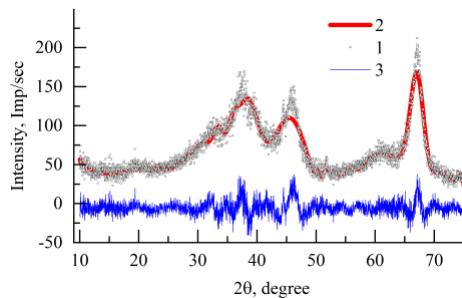


Fig. 2. Diffractogram of the 1Pd-1Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

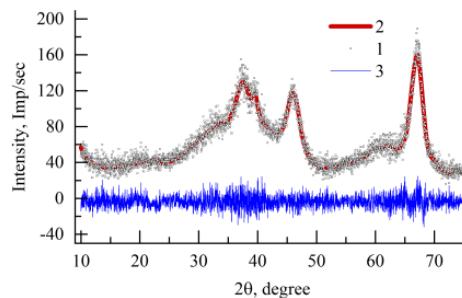


Fig. 3. Diffractogram of the 3Pd-1Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

The most complex pattern is observed for the 5Pd-1Ni sample (Fig. 4), where the system reaches a two-phase equilibrium between Ni-Pd50 (67.76%) and Ni-Pd33 (30.49%). The presence of two competing phases with comparable fractions indicates the proximity of their formation energies under the given synthesis conditions.

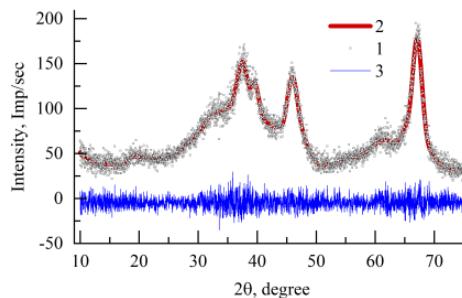


Fig. 4. Diffractogram of the 5Pd-1Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

In the 10Pd-1Ni sample (Fig. 5), the system again transitions to a state with a single dominant phase—Ni-Pd33 (92.52%). Notably, a minor phase of Ni-Pd55 (4.49%) is present, which exhibits an anomalously low lattice energy (-22982.975 eV). Despite its small fraction, this indicates its exceptional thermodynamic stability.

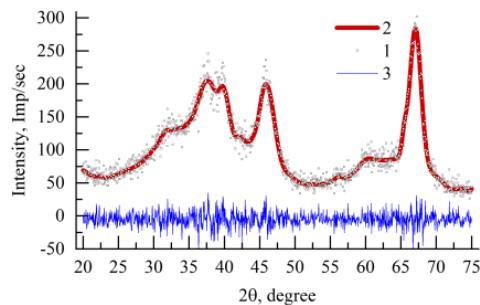


Fig. 5. Diffractogram of the 10Pd-1Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

With a further increase in palladium content (20Pd-1Ni), the Ni-Pd50 phase (95.35%) becomes dominant (Fig. 6), but with lattice parameters different from those in the 5Pd-1Ni sample, which may indicate polymorphism.

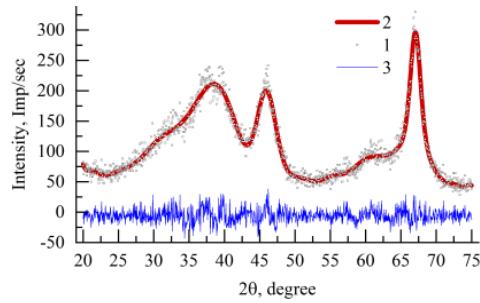


Fig. 6. Diffractogram of the 20Pd-1Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

It should be separately noted that in the control sample Ni/Al₂O₃ (Fig. 7), nickel aluminate phases (Al₂NiO₄, AlNi₂O₄, Al₂Ni₂O₅) were identified. This proves a strong chemical interaction between nickel and the support, which must be taken into account when assessing the actual composition of the active bimetallic particles.

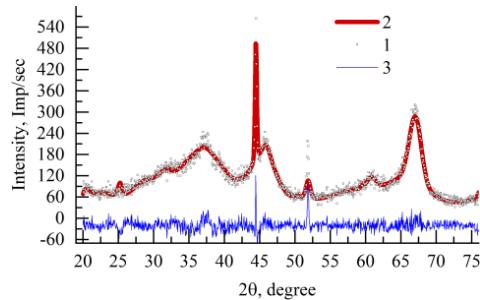


Fig. 7. Diffractogram of the Ni/Al₂O₃ sample:
1 – experimental; 2 – model; 3 – difference between the curves

Conclusions

The combined use of evolutionary prediction (USPEX) and X-ray phase analysis established that an ensemble of discrete intermetallic phases with complex, low-symmetry structures (Ni-Pd13, Ni-Pd33, Ni-Pd38, Ni-Pd50, Ni-Pd55) forms in the Pd-Ni/ γ -Al₂O₃ system. Their composition non-linearly depends on the overall component ratio and includes regions where several phases coexist. The calculations confirmed the high thermodynamic stability of the palladium-enriched phases (Ni-Pd33, Ni-Pd55), and their unique atomic ordering suggests the formation of highly specific active sites, opening prospects for the targeted design of selective catalysts.

References

1. Zhang, L., Liu, Y., Wang, Z., Li, J., Zhao, Y., Yang, H., Zhang, T. Boosting the Selectivity of CO₂ Electrocatalysis to C₂ Products via Surface Engineering of Cu-Based Catalysts. *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12(8). P. 4567–4577.
2. Li, H., Liu, S., Wang, X., Zhang, Y., Zhang, Q., Zhao, Y. Atomic-Level Insight into the Selective Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol Over Pd-TiO₂ Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. Vol. 320. P. 122015.
3. Liu, J., Zhang, Y., Wang, H., Li, X., Zhao, C., Liu, Z., Sun, Y. Engineering Bimetallic Pd–Ni Nanocatalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17(3). P. e202301456.
4. Wang, Y., Li, X., Zhao, Y., Li, H., Liu, J., Zhang, Q. Structure–Activity Relationship in Pd–Fe Bimetallic Catalysts for Formic Acid Decomposition. *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 404. P. 512–521.
5. Chen, X., Li, Y., Zhang, L., Wang, H., Liu, Z., Sun, Y. Pd–Ni Nanoalloys on Nitrogen-Doped Carbon as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy*. 2020. Vol. 75. P. 104951.
6. Demirci, U.B. Recent Developments in Catalysts for Hydrogen Generation via Chemical Hydride Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46(40). P. 21845–21865.
7. Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108(3). P. 845–910.
8. Lyakhov, A.O., Oganov, A.R., Valle, M., Zhu, Q. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why. *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184(3). P. 1172–1182.
9. Bozdag, M., Taha, A.A., Kvashnin, A.G., Şahin, C., Kvashnin, D.G., Sorokin, P.B., Çakmak, M. Global Search for Thermodynamically Stable Pd–Fe and Pd–Ni Clusters: Implications for Electrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25(27). P. 18944–18955.
10. Zhu, Q., Li, H., Liu, Y., Zhang, Y., Wang, Z., Zhao, Y., Sun, Y. Tuning the Electronic Structure of Pd–Ni Nanoclusters for Enhanced Catalytic Activity in Methanol Oxidation. *Nanoscale*. 2021. Vol. 13(25). P. 12045–12055.

Information about the authors:

Gulevich Semyon A. – Junior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: semen2020@gmail.com
Shcherbakova-Sandu Mariya P. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mpsandu94@gmail.com

Meshcheryakov Eugene P. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: meevegeni@mail.ru

Abzaev Yurij A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Director of the Materials Science Center for Collective Use, Material Research Centre for Collective Use,

Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Guda Sergey A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Vorovich Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russian Federation); Deputy Director, International Research Institute of Intelligent Materials, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia). E-mail: gudasergey@yandex.ru

Buzaev Aleksander A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: buzaev92@icloud.com

Borilo Lyudmila P. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@mail.ru

Knyazev Aleksey S. – Doctor of Sciences, Director of LLC “Engineering Chemical Technology Center”, Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Гулевич Семён Андреевич – младший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: semen2020@gmail.com

Шербакова-Санду Мария Петровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mpsandu94@gmail.com

Мещеряков Евгений Павлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: meevegeni@mail.ru

Абзаев Юрий Афанасьевич – доктор физико-математических наук, профессор, директор Материаловедческого центра коллективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Гуда Сергей Александрович – доктор физико-математических наук, доцент Института математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета; заместитель директора Международного научно-исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Россия). E-mail: gudasergey@yandex.ru

Бузаев Александр Александрович – кандидат химических наук, старший преподаватель химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: buzaev92@icloud.com

Борило Людмила Павловна – доктор технических наук, заведующая кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

Князев Алексей Сергеевич – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The article was submitted 16.10.2025; accepted for publication 03.12.2025

Статья поступила в редакцию 16.10.2025; принята к публикации 03.12.2025

Научная статья
УДК 544.478
doi: 10.17223/24135542/40/15

Комбинация USPEX/DFT-подхода и РФА для идентификации стабильных фаз Pd–Fe

Мария Петровна Щербакова-Санду¹, Семён Андреевич Гулевич²,
Евгений Павлович Мещеряков³, Юрий Афанасьевич Абзаев⁴,
Сергей Александрович Гуда⁵, Александр Александрович Бузаев⁶,
Людмила Павловна Борило⁷, Алексей Сергеевич Князев⁸,
Ирина Александровна Курзина⁹

^{1, 2, 3, 6, 7, 8, 9} Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия
⁵ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

¹ mpsandu94@gmail.com

² semen20200@gmail.com

³ meevegeni@mail.ru

⁴ abzaev2010@yandex.ru

⁵ gudasergey@yandex.ru

⁶ buzaev92@icloud.com

⁷ borilo@mail.ru

⁸ knyazev@ectcenter.com

⁹ kurzina99@mail.ru

Аннотация. Представлено комплексное теоретико-экспериментальное исследование биметаллических нанокатализаторов на основе палладия и железа (Pd–Fe), сочетающее методы моделирования *ab initio*, эволюционного структурного поиска и рентгеноструктурного анализа. С использованием эволюционного алгоритма USPEX в связке с теорией функционала плотности (DFT) предсказаны термодинамически стабильные атомные конфигурации нанокластеров Pd–Fe в диапазоне составов Pd:Fe = 1:1–20:1 и размеров 13–55 атомов. На основании полученных данных сформирована кристаллографическая база эталонных интерметаллических фаз, включая известные соединения FePd, Fe₂Pd₄, FePd₃ и более сложные низкосимметричные структуры Fe₂Pd₁₀ и Fe₂Pd₁₆. Экспериментальный синтез катализаторов на носителе γ -Al₂O₃ с последующим трехэтапным термическим восстановлением позволил получить наночастицы переменного состава. Идентификация фазового состава синтезированных образцов выполнена методом Ритвельда с использованием созданной базы. Установлено, что фазовое равновесие в системе Pd–Fe нелинейно зависит от стехиометрического соотношения компонентов: при низком содержании Pd доминирует фаза Fe₂Pd₄, с увеличением концентрации палладия наблюдается появление фаз FePd₃, Fe₂Pd₁₀ и Fe₂Pd₁₆. Расчеты адгезионной и поверхностной энергий показали, что упорядоченные фазы состава FePd, Fe₂Pd₄ и FePd₃ обладают повышенной реакционной способностью, что делает их перспективными для катализитических приложений. Результаты работы демонстрируют эффективность синергии цифрового проектирования материалов и экспериментальной верификации для рационального создания высокоактивных и селективных биметаллических катализаторов.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, Pd–Fe, USPEX, метод Ритвельда, интерметаллические фазы

Благодарности: Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

Для цитирования: Щербакова-Санду М.П., Гулевич С.А., Мещеряков Е.П., Абзаев Ю.А., Гуда С.А., Бузаев А.А., Борило Л.П., Князев А.С., Курзина И.А. Комбинация USPEX/DFT-подхода и РФА для идентификации стабильных фаз Pd–Fe // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 143–156. doi: 10.17223/24135542/40/15

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/15

Combining USPEX/DFT Approach and XRD for Identifying Stable Pd–Fe Phases

Mariya P. Shcherbakova-Sandu², Semyon A. Gulevich²,
Eugene P. Meshcheryakov³, Yurij A. Abzaev⁴, Sergey A. Guda⁵,
Aleksander A. Buzaev⁶, Lyudmila P. Borilo⁷, Alexey S. Knyazev⁸,
Irina A. Kurzina⁹

^{1, 2, 3, 6, 7, 8, 9} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

⁴ Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

⁵ Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

¹ mpsandu94@gmail.com

² semen20200@gmail.com

³ meevegeni@mail.ru

⁴ abzaev2010@yandex.ru

⁵ gudasergey@yandex.ru

⁶ buzaev92@icloud.com

⁷ borilo@mail.ru

⁸ knyazev@ectcenter.com

⁹ kurzina99@mail.ru

Abstract. This work presents a comprehensive theoretical and experimental study of bimetallic palladium–iron (Pd–Fe) nanocatalysts, combining *ab initio* modeling, evolutionary structure search, and X-ray diffraction analysis. Using the evolutionary algorithm USPEX coupled with Density Functional Theory (DFT), thermodynamically stable atomic configurations of Pd–Fe nanoclusters were predicted for compositions in the range of Pd:Fe = 1:1 to 20:1 and cluster sizes of 13–55 atoms. Based on the results, a crystallographic database of reference intermetallic phases was compiled, including known compounds such as FePd, Fe₂Pd₄, and FePd₃, as well as more complex, low-symmetry structures like Fe₂Pd₁₀ and Fe₂Pd₁₆. The catalysts were synthesized on a γ -Al₂O₃ support followed by a three-stage thermal reduction treatment, yielding nanoparticles of variable composition. Phase identification of the synthesized samples was performed using the Rietveld method and the created database. It was established that the phase equilibrium in the Pd–Fe system non-linearly depends on the stoichiometric ratio of the components: the Fe₂Pd₄ phase dominates at low Pd content, while an

increase in palladium concentration leads to the formation of FePd_3 , $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$, and $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$ phases. Calculations of adhesion and surface energies revealed that the ordered phases FePd , Fe_2Pd_4 , and FePd_3 exhibit high reactivity, making them promising for catalytic applications. The results demonstrate the efficacy of a synergistic approach combining digital materials design with experimental verification for the rational creation of highly active and selective bimetallic catalysts.

Keywords: bimetallic catalysts, Pd-Fe, USPEX, Rietveld method, intermetallic phases

Acknowledgments: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2025-607 от 01.07.2025).

For citation: Shcherbakova-Sandu, M.P., Gulevich, S.A., Meshcheryakov, E.P., Abzaev, Yu.A., Guda, S.A., Buzaev, A.A., Borilo, L.P., Knyazev, A.S., Kurzina, I.A. Combining USPEX/DFT Approach and XRD for Identifying Stable Pd-Fe Phases. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 143–156. doi: 10.17223/24135542/40/15

Введение

Биметаллические катализаторы на основе палладия и железа (Pd–Fe) привлекают все большее внимание в области гетерогенного катализа благодаря их уникальным функциональным свойствам, сочетающим высокую катализическую активность палладия и экономическую доступность, экологическую совместимость и ферромагнитные характеристики железа [1–3]. Взаимодействие между компонентами в Pd–Fe-системах способствует проявлению синергетических эффектов – как электронного (лигандного), так и геометрического (деформационного) характера, что позволяет тонко «настраивать» адсорбционные и реакционные свойства активных центров [4]. Вследствие этого Pd–Fe-нанокатализаторы проявляют высокую эффективность в таких технологически значимых процессах, как селективное гидрирование органических соединений [5], электрохимическое выделение водорода (HER) [3], окисление муравьиной кислоты (FAOR) [6], а также катализическое разложение формиата натрия и гидролиз химических гидридов для генерации чистого водорода [2].

Однако каталитические характеристики систем Pd–Fe довольно чувствительны к ихnanoструктуре: атомному распределению, морфологии, степени сегрегации компонентов и природе поверхностных слоев [7]. Даже при фиксированном мольном соотношении Pd:Fe возможны тысячи структурных изомеров – от структуры типа «ядро–оболочка» (Pd-shell/Fe-core или наоборот) до полностью гомогенных сплавов или фазово-разделенных агрегатов [4]. Такое структурное разнообразие обусловливает широкий спектр энергетических ландшафтов и каталитических свойств, что делает традиционный эмпирический подход к синтезу и оптимизации данных материалов весьма неэффективным.

В этих условиях методы *in silico*-проектирования становятся ключевым инструментом для предсказания термодинамически стабильных и каталити-

чески активных конфигураций биметаллических нанокластеров. В частности, эволюционный алгоритм USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) позволяет без априорных предположений исследовать огромное конфигурационное пространство и выявлять глобальные и локальные энергетические минимумы для заданных состава и размера кластера [8]. В последние годы USPEX в сочетании с методами теории функционала плотности (DFT) уже продемонстрировал высокую эффективность при моделировании Pd-содержащих биметаллических систем, включая Pd–Ni и Pd–Cu [7, 9], а недавно – и Pd–Fe-кластеры малой размерности [7].

Перспективным направлением, дополняющим эволюционное моделирование, является интеграция данных USPEX / DFT с методами искусственного интеллекта (ИИ) и машинного обучения (МО). Такие гибридные подходы позволяют ускорить скрининг каталитически перспективных структур, выявлять скрытые корреляции между геометрическими / электронными характеристиками активных центров и их реакционной способностью, а также строить надежные предсказательные модели на основе ограниченных обучающих выборок [10–12]. В рамках парадигмы цифрового материаловедения подобные стратегии открывают путь к рациональному, «от структуры к свойству» проектированию новых поколений катализаторов с заданными функциональными характеристиками.

Настоящая работа посвящена систематическому экспериментальному (рентгеноструктурный анализ) и теоретическому исследованию структурного ландшафта Pd–Fe-нанокластеров (13–55 атомов) в широком диапазоне составов (Pd:Fe = 1:1–50:1) с использованием эволюционного алгоритма USPEX в связке с DFT-расчетами и элементами анализа данных на основе ИИ. Цель исследования – выявление термодинамически предпочтительных атомных конфигураций, анализ их склонности к сегрегации и интерметаллическому упорядочению, а также установление связи между предсказанными структурами и потенциальной каталитической активностью. Полученные результаты формируют основу для экспериментального синтеза и направленной оптимизации Pd–Fe-катализаторов в прикладных реакциях.

Объекты и методы

Биметаллические катализаторы Pd–Fe синтезировали методом пропитки предварительно дегазированного носителя γ -Al₂O₃ (125–250 мкм) раствором ацетилацтонатов палладия и железа в ледяной уксусной кислоте. После пропитки и сушки при 80°C в течение 18 ч образцы подвергали трехстадийной термической обработке в потоке газа (60 мл/мин): прокаливанию в аргоне при 525°C, окислению в кислороде при 375°C и восстановлению в водороде при 525°C (на всех стадиях нагрев 1 град./мин, выдержка 2 ч) для удаления органических лигандов и формирования металлических наночастиц. Полученные катализаторы маркировали в соответствии с мольным соотношением Pd:Fe.

Идентификация фазового состава и уточнение кристаллографических параметров синтезированных наноструктур проводились методом рентгеновской

дифракции на дифрактометре Miniflex 600 в геометрии Брэгга–Брентано с использованием Cu К α -излучения ($\lambda = 1.54178$ Å). Измерения выполнялись в угловом диапазоне $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем счета 2 с на точку. Для обработки дифракционных данных и полнопрофильного анализа использовался метод Ритвельда. Качество аппроксимации экспериментальных данных оценивалось по фактору достоверности R_{wp} .

Для фазы Pd параметр решетки определяли путем корректировки шкалы по 2θ :

$$2\theta_2 = 2 \sin^{-1} \frac{\sin 2\theta_1}{\xi},$$

где $2\theta_1$ – положение пика до уточнения; $2\theta_2$ – положение пика после уточнения; ξ – параметр, характеризующий степень сжатия или растяжения ячейки относительно начальных значений. Таким образом, после уточнения параметра масштаба ξ рассчитывался параметр решетки.

Параметр решетки для фазы Pd уточнялся путем коррекции шкалы 2θ с использованием коэффициента масштаба:

$$a_{refined} = \xi * a_{initial}.$$

Для описания экспериментальных дифрактограмм использовалась модель, включающая три основных вклада:

$$I_{calc}(2\theta) = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot 2\theta^i + S_{SPT}I_{SPT}(2\theta) + S_{CTLST}I_{\Sigma}(2\theta, \mu, \sigma),$$

где первое слагаемое – полиномиальный фон a_0, \dots, a_5 (6-й степени); $S_{SPT}I_{SPT}(2\theta)$ – вклад от дифракционной картины носителя (γ -Al₂O₃), $S_{CTLST}I_{\Sigma}(2\theta, \mu, \sigma)$ – вклад от наночастиц катализатора.

Оптимизация 11 параметров модели (коэффициенты фона, шкальные множители, параметры распределения частиц по размерам μ , σ , коэффициент масштаба решетки ξ) проводилась с использованием модуля *curve_fit* из библиотеки *SciPy* в среде программирования *Python*.

Средний размер и дисперсность наночастиц определялись путем аппроксимации экспериментальной дифракционной картины линейной комбинацией профилей, рассчитанных для частиц разного размера, в рамках подхода, разработанного *Cervellino*:

$$I_{\Sigma}(2\theta, \mu, \sigma) = \sum_{i=1}^N P_i(d_i, \mu, \sigma) I_i(2\theta).$$

Вероятностный множитель P_i задавался логнормальным распределением:

$$P_i(d_i, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d_i} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_i - \mu}{\sigma} \right)^2 \right],$$

где μ , σ – параметры распределения, а средний размер частиц вычислялся как

$$d^{AVG} = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}.$$

Согласие между расчетной и экспериментальной дифракционной картиной оценивалось с помощью взвешенного фактора сходимости R_{wp} , скорректированного на фоновую интенсивность:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{ci} - I_{bi})^2}{\sum_i^N w_i (I_{oi} - I_{bi})^2} \right]^{1/2} \times 100\%,$$

где I_{oi} – интенсивность в i -й точке экспериментальной дифрактограммы смеси; I_{ci} – интенсивность в i -й точке рассчитанной дифрактограммы; I_{bi} –

фоновая интенсивность в i -й точке; $w_i = 1/I_{oi}$ – вес в i -й точке; N – размер анализируемого массива данных.

Для идентификации наблюдаемых фаз и анализа их термодинамической стабильности были использованы обширные кристаллографические базы данных, содержащие результаты расчетов из первых принципов (*ab initio*): OQMD (Open Quantum Materials Database) и Materials Project. Эти базы предоставляют информацию о кристаллической структуре, параметрах элементарной ячейки и статической энергии решетки при 0 К для тысяч неорганических соединений.

Для системы Pd–Fe был дополнительно проведен независимый прогноз стабильных кристаллических фаз с переменным составом с помощью кода USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). Расчеты выполнялись на суперкомпьютере «Блохин» Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ЮФУ. Размер популяции: 30 структур на поколение. Доли генерационных операторов: 50% – наследственность, 30% – случайные структуры, 20% – мутации. Отбор: 60% лучших структур переходили в следующее поколение. Количество шагов оптимизации (VASP) – 6.

Все расчеты в рамках теории функционала плотности, использованные в базах данных и в связке с USPEX, были выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA). Волновые функции валентных электронов раскладывались в плосковолновом базисе с высокой энергией обрезания 330 эВ. Критерий сходимости по полной энергии составлял $\sim 0.5 \cdot 10^{-6}$ эВ/атом, что обеспечивает высокую точность определения энергий решеток.

Пространственное распределение атомов в элементарных ячейках идентифицированных фаз визуализировалось с использованием программного обеспечения для анализа кристаллических структур VESTA на основе полученных кристаллографических данных (параметры ячейки, позиции атомов, пространственная группа).

Результаты

Экспериментальное исследование процессов осаждения и анодного окисления двойных сплавов Pd–Fe в электролитах разной природы показало, что на подложке Al_2O_3 формируются в условиях равномерного анодного растворения наноструктурные частицы Pd–Fe переменного состава. Фазовая диаграмма двойного сплава Pd–Fe приведена на рис. 1. Палладий (Pd) и железо (Fe) обладают неограниченной растворимостью в жидком состоянии, что позволяет формировать сплавы с различными концентрациями компонентов. При понижении температуры происходит кристаллизация с образованием непрерывного ряда твердых растворов аустенитного класса. Линии ликвидуса и солидуса пересекаются в точке минимума, расположенной при температуре 1 304°C и концентрации 48 ат. % Pd. Температура перитектики составляет 1 310°C при 50 ат. % Pd. В твердом состоянии аустенитные растворы (γ -Fe, Pd) претерпевают полиморфные превращения, а также образуют

интерметаллические соединения, такие как FePd (γ 1) и FePd₃ (γ 2). Было установлено образование монотектоида [13] при температуре $815 \pm 20^\circ\text{C}$, при этом растворимость Pd в α -Fe составляет около 3,5 ат. %. Критическая температура монотектоидного купола составляет примерно 900°C , а монотектическая горизонталь простирается до 23 ат. % Pd. Эвтектоид между α -Fe и упорядоченной фазой FePd наблюдается при температуре 620°C и содержании 43 ат. % Pd. Максимальная температура образования FePd₃ составляет $820 \pm 20^\circ\text{C}$, что выше, чем для FePd ($790 \pm 20^\circ\text{C}$). Обе упорядоченные фазы образуют эвтектоид при температуре $760 \pm 30^\circ\text{C}$ и содержании 61,5 ат. % Pd. Двухфазная область между соединениями FePd и FePd₃ охватывает интервал концентраций 60,2–62,6 ат. % Pd.

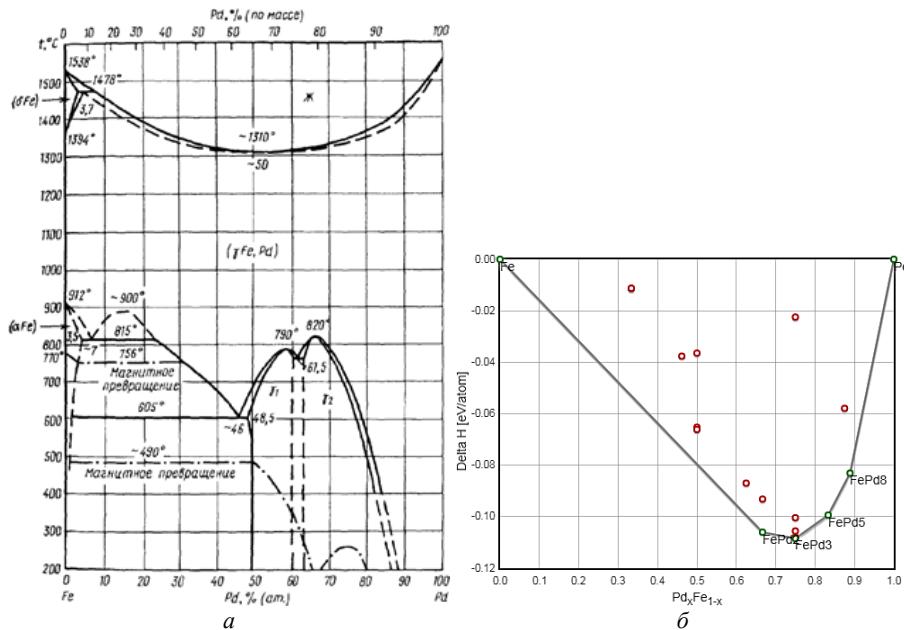


Рис. 1. Фазовая диаграмма Pd–Fe (a) [13]; выпуклая оболочка Pd–Fe (б).

Зеленым цветом выделены стабильные фазы

Необходимо отметить, однако, что в кристаллографических базах [14–16] приведены различные упорядоченные фазы, в частности FePd, FePd₃, Fe₂Pd₄, Fe₂Pd₁₀ и Fe₂Pd₁₆ [14], откуда следует, что список стабильных двойных сплавов Fe–Pd, обсуждаемых в [13], оказывается неполным. FePd – это упорядоченная интерметаллическая фаза, имеющая структуру, аналогичную структуре AuCu, с пространственной группой P4/mmm (тетрагональная симметрия). Параметры решетки приведены в табл. 1. Структура FePd₃ аналогична AuCu₃ и имеет кубическую симметрию с пространственной группой Pm3m. Параметры решетки для FePd₃ также приведены в табл. 1. Кубическая симметрия обеспечивает высокую степень симметрии и изотропности свойств. Структура Fe₂Pd₄ может быть представлена как комбинация упорядоченных

и неупорядоченных фаз, которая обладает более низкой симметрией по сравнению с FePd и FePd₃. Сплавы Fe₂Pd₁₀ и Fe₂Pd₁₆ обладают сложной кристаллической структурой с низкой симметрией, на формирование которой оказывает влияние рост концентрации палладия. Они обладают хорошей механической прочностью и стойкостью к коррозии. Выбор оптимального состава Fe–Pd актуален для каталитических характеристик.

Таблица 1

Структурные параметры соединений Pd–Fe

Фазы	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град.	β, град.	γ, град.	<i>E</i> , эВ	Пространственная группа
Al ₂ O ₃	5.6635	5.6635	23.479	90.00	90.00	90.00	–23 088.279	115, P-4m2, Tetragonal
FePd	2.707	2.707	3.760	90.00	90.00	90.00	–1 663.013	123, P4/mmm, Tetragonal
Fe ₂ Pd ₄	8.422	3.725	2.755	90.00	90.00	90.00	–4923.214	71, Immn, Orthorhombic
FePd ₃	3.885	3.885	3.885	90.00	90.00	90.00	–3 260.121	221, Pm-3m, Cubic
Fe ₂ Pd ₁₀	11.641	3.901	3.947	90.00	90.00	90.00	–9 715.012	65, Cmmm, Orthorhombic
Fe ₂ Pd ₁₆	8.322	8.322	3.911	90.00	90.00	90.00	–14 506.990	139, I4/mmm, Tetragonal

Представляет интерес поиск возможных стабильных структур соединений Pd–Fe с различным элементным составом. Элементный состав наноструктурных фаз на подложке может быть выявлен на основе сравнительного анализа скоростей осаждения металлов. Однако прогноз полной структурной информации в этом случае ограничен. Представляются актуальными поиск стабильных фаз двойных соединений Ni–Fe, создание на их основе кристаллографической базы (КБ) и идентификация частиц на подложках путем сравнения элементного содержания с данными из КБ. Результаты качественной идентификации структурного состояния наночастиц в этом случае в перспективе позволят исследовать термодинамические свойства соединений Ni–Fe. В литературе существуют обширные базы структур неорганических материалов, в частности OQMD, Material Project [15, 16], в которых представлены данные как структурных, так и термодинамических свойств двойных сплавов Fe–Pd, которые определены на основе *ab initio* расчетов. В работе прогноз двойных структур Fe–Pd переменного состава (до 21 атомов в решетке) был реализован в коде USPEX с интерфейсом VASP [17, 18] на суперкомпьютере «Блохин» Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета [17]. В USPEX была рассмотрена энталпия решеток переменного состава Fe–Pd. Доля поколений, генерированная из случайных структур и обусловленная наследственностью, составляла 0,3 и 0,5 соответственно, из мутаций – 0,2. Доля текущего поколения, которая была использована для генерации последующего поколения, составляла 0,6. В каждой генерации рассматривалась

популяции из 30 атомов. Расчеты производили с 6 шагами оптимизации в коде VASP. Расчеты энталпии эталонов производили в рамках функционала электронной плотности в градиентном псевдопотенциале электронной плотности (GGA). Детали расчетов приведены в [18]. Статическая энергия решеток была определена при 0 К. Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производили самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов атомов фаз анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В этом случае сходимость полной энергии составляла $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ эВ/атом.

На основе проведенных исследований была составлена кристаллографическая база эталонных решеток двойных фаз Pd–Fe. КБ была использована для определения структурного состояния наночастиц на алюминиевой подложке методом Ритвельда после проведенных катализических исследований. Решетки стабильных фаз Pd–Fe (табл. 2, 3) позволяют методом Ритвельда оценить структурное состояние, долю частиц Pd–Fe переменного состава в исследуемом материале. Данным методом производится полнопрофильное сравнение экспериментальных и интегральных (теоретических) дифрактограмм, построенных на основе эталонов КБ (параметры решетки, атомные позиции и т.д.). Метод позволяет прогнозировать экспериментальные дифрактограммы, а также извлекать полную структурную информацию о материалах.

Таблица 2

Статическая энергия решеток чистых элементов и фаз Pd–Fe [20]

Номер идентификации	Формула	Функционал	E , эВ/Атом	T , К
mp-13	Fe	GGA	-8.47	0
mp-2831	FePd	GGA	-6.89	
mp-21845	FePd ₃	GGA	-6.11	
mp-2	Pd	GGA	-5.18	

Таблица 3

Энергия формирования фаз [20]

ID	Пространственная группа	ΔH , эВ/атом
FePd5	Cmmm	-0.099
FePd8	I4/mmm	-0.083
FePd3	P4/mmm	-0.108
FePd2	Immm	-0.106

С целью выбора оптимального состава Pd–Fe, стимулирующего катализ, были использованы сплавы Pd–Fe с переменным содержанием элемента Pd: Pd–Fe; Pd₃–Fe; Pd₅–Fe; Pd₁₀–Fe; Pd₂₀–Fe. Дифрактограммы сплавов исследуемых составов приведены на рис. 2. Установлено, что для составов Pd–Fe и Pd₃–Fe (см. рис. 2, *a*, *b*) на дифрактограмме доминирует сплав Fe₂Pd₄. Для состава Pd₅–Fe (см. рис. 2, *c*) – сплавы FePd₃, Fe₂Pd₄ в соотношении 6,2 к 1 соответственно. Для состава Pd₁₀–Fe (см. рис. 2, *г*) – Fe₂Pd₁₀. Для

состава Pd20–Fe (см. рис. 2, δ) в дифрактограмме доминируют сплавы FePd₃, Fe₂Pd₁₆ в соотношении 1,3 к 1 соответственно. Пространственное распределение атомов в решетках приведено на рис. 3.

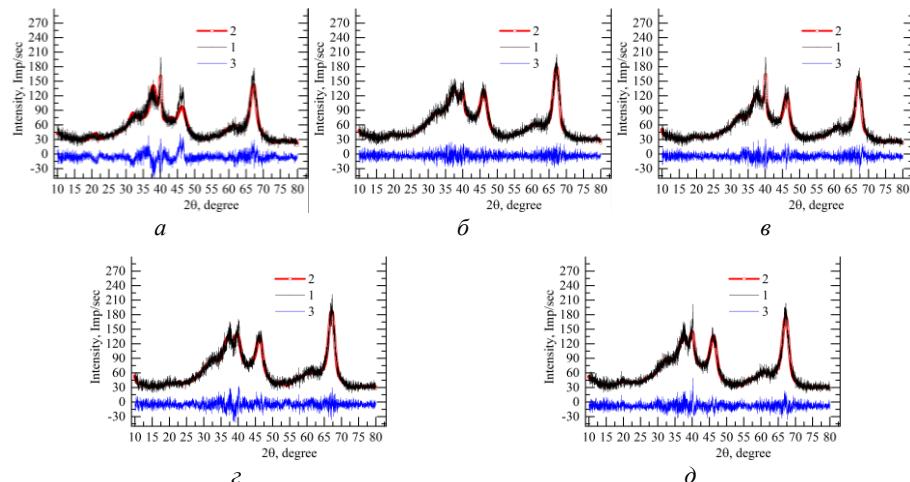


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов Pd–Fe с переменным содержанием атомов Pd:
 a – Pd–Fe; δ – Pd3–Fe; ε – Pd5–Fe; ε – Pd10–Fe; δ – Pd20–Fe; 1 – экспериментальная дифрактограмма, 2 – интегральная интенсивность (модель),
3 – разность между интенсивностями

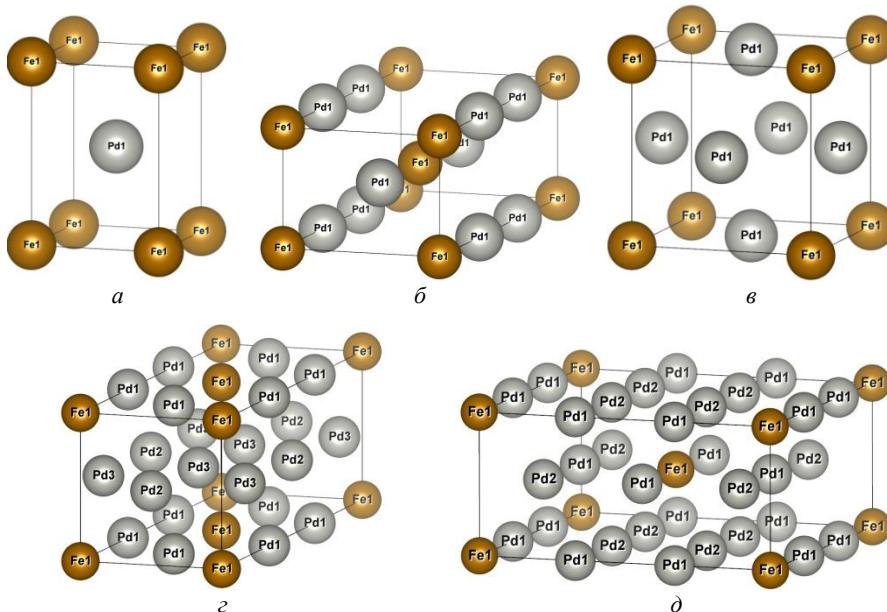


Рис. 3. Пространственное распределение атомов в решетке соединений Pd–Fe:
 a – PdFe; δ – Fe₂Pd₄; ε – FePd₃; ε – Fe₂Pd₁₀; δ – Fe₂Pd₁₆

Из полученных результатов следует, что с ростом содержания Pd обнаруживаются как перераспределение доли фаз, так и появление новых. Необходимо учесть также, что толщина осажденного слоя на подложке оказывается разной в разных опытах. В работе была оценена адгезионная энергия $E_{\text{ад}}$, приходящаяся на единицу площади, которая в определенной мере может свидетельствовать о величине поверхностной энергии атомных решеток. Для сплавов FePd, Fe_2Pd_4 , FePd_3 , $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$, $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$ адгезионная энергия оказалась равной: а) $-111,609$, $-76,916$; б) $-106,836$, $-76,916$; в) $-52,409$; г) $-16,314$, $-48,115$; д) $-10,196$, $-21,695$ эВ/(Атом· A^2) соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о прочности атомных связей в решетках и могут быть основой выбора соединений Pd–Fe с оптимальными каталитическими характеристиками. Из расчетов следует, что наибольшей поверхностной энергией обладают упорядоченные фазы FePd, Fe_2Pd_4 , FePd_3 , которые могут проявить наибольший эффект в каталитических реакциях.

Выводы

В настоящей работе представлено комплексное исследование биметаллических катализаторов Pd–Fe, основанное на синергии моделирования *ab initio* с использованием эволюционного алгоритма USPEX и экспериментального рентгеноструктурного анализа. Систематическое предсказание стабильных атомных конфигураций в широком диапазоне составов ($\text{Pd:Fe} = 1:1$ – $20:1$) позволило построить детализированную кристаллографическую базу интерметаллических фаз, включая как известные соединения FePd , Fe_2Pd_4 и FePd_3 , так и более сложные низкосимметричные структуры $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$ и $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$. Анализ выпуклой оболочки Pd–Fe подтвердил термодинамическую стабильность этих фаз при стандартных условиях.

Интеграция вычисленных структурных данных с методом Ритвельда обеспечила точную идентификацию фазового состава синтезированных образцов Pd–Fe/ γ - Al_2O_3 . Установлено, что фазовое равновесие в системе нелинейно зависит от мольного соотношения компонентов: при низком содержании палладия ($1\text{Pd}–1\text{Fe}$, $3\text{Pd}–1\text{Fe}$) доминирует фаза Fe_2Pd_4 , при увеличении доли Pd проявляется переход к фазам FePd_3 и $\text{Fe}_2\text{Pd}_{10}$, а в образце $20\text{Pd}–1\text{Fe}$ наблюдается сосуществование FePd_3 и $\text{Fe}_2\text{Pd}_{16}$. Полученные закономерности указывают на возможность целенаправленного управления фазовым составом катализатора за счет изменения его общего стехиометрического соотношения.

Расчеты адгезионной энергии выявили высокую поверхностную энергию упорядоченных фаз FePd, Fe_2Pd_4 и FePd_3 , что делает их перспективными кандидатами для каталитических приложений, где требуются активные центры с повышенной реакционной способностью. Таким образом, совмещение цифрового проектирования материалов на основе USPEX с последующей экспериментальной верификацией открывает надежный путь к рациональному созданию высокоэффективных и селективных Pd–Fe-катализаторов, свойства которых можно прогнозировать в зависимости от структурной композиции.

Список источников

1. Wang Y., Li X., Zhao Y., Li H., Liu J., Zhang Q. Structure–Activity Relationship in Pd–Fe Bimetallic Catalysts for Formic Acid Decomposition // *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 404. P. 512–521.
2. Demirci U.B. Recent Developments in Catalysts for Hydrogen Generation via Chemical Hydride Hydrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46 (40). P. 21845–21865.
3. Liu J., Zhang Y., Wang H., Li X., Zhao C., Liu Z., Sun Y. Engineering Bimetallic Pd–Ni Nanocatalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media // *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17 (3). e202301456.
4. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108 (3). P. 845–910.
5. Zhang L., Liu Y., Wang Z., Li J., Zhao Y., Yang H., Zhang T. Boosting the Selectivity of CO₂ Electrocatalysis to C₂ Products via Surface Engineering of Cu-Based Catalysts // *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12 (8). P. 4567–4577.
6. Chen X., Li Y., Zhang L., Wang H., Liu Z., Sun Y. Pd–Ni Nanoalloys on Nitrogen-Doped Carbon as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction // *Nano Energy*. 2020. Vol. 75. Art. 104951.
7. Bozdag M., Taha A.A., Kvashnin A.G., Şahin C., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Çakmak M. Global Search for Thermodynamically Stable Pd–Fe and Pd–Ni Clusters: Implications for Electrocatalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25 (27). P. 18944–18955.
8. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M., Zhu Q. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why // *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184 (3). P. 1172–1182.
9. Zhu Q., Li H., Liu Y., Zhang Y., Wang Z., Zhao Y., Sun Y. Tuning the Electronic Structure of Pd–Ni Nanoclusters for Enhanced Catalytic Activity in Methanol Oxidation // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13 (25). P. 12045–12055.
10. Ulissi Z.W., Medford A.J., Bligaard T., Nørskov J.K. To Address Surface Reaction Network Complexity Using Scaling Relations Machine Learning and DFT Calculations // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. Art. 14621.
11. Wang A., Kauwe S.K., Murph M.J., Acree W.E., Holder A.M., Sparks T.D., Medford A.J. Symbolic Regression for Efficient Discovery and Interpretation of Catalyst Descriptors // *Chemistry of Materials*. 2021. Vol. 33 (10). P. 3676–3693.
12. Jabłońska M., Palkovits R. Machine Learning in Heterogeneous Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. Vol. 61 (14). e202114876.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1997. Т. 2. 1024 с.
14. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
15. The Open Quantum Materials Database. URL: <https://oqmd.org/materials/composition/Pd-Fe>
16. Wang H., Botti S., Marques M.A.L. Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity // *npj Computational Materials*. 2021. Vol. 7. Art 12.
17. Hultgren R., Zapffe C.A. The crystal structures of iron–palladium superlattices // *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1938. Bd. 99. doi: 10.1524/zkri.1938.99.1.509
18. Basinski Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L. The lattice expansion of iron // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1955. Vol. 229. doi: 10.1098/rspa.1955.0102

References

1. Wang Y., Li X., Zhao Y., Li H., Liu J., Zhang Q. Structure–Activity Relationship in Pd–Fe Bimetallic Catalysts for Formic Acid Decomposition. *Journal of Catalysis*. 2021. Vol. 404. P. 512–521.

2. Demirci U.B. Recent Developments in Catalysts for Hydrogen Generation via Chemical Hydride Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46 (40). P. 21845–21865.
3. Liu J., Zhang Y., Wang H., Li X., Zhao C., Liu Z., Sun Y. Engineering Bimetallic Pd–Ni Nanocatalysts for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media. *ChemSusChem*. 2024. Vol. 17 (3). e202301456.
4. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108 (3). P. 845–910.
5. Zhang L., Liu Y., Wang Z., Li J., Zhao Y., Yang H., Zhang T. Boosting the Selectivity of CO₂ Electroreduction to C₂ Products via Surface Engineering of Cu-Based Catalysts. *ACS Catalysis*. 2022. Vol. 12 (8). P. 4567–4577.
6. Chen X., Li Y., Zhang L., Wang H., Liu Z., Sun Y. Pd–Ni Nanoalloys on Nitrogen-Doped Carbon as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Nano Energy*. 2020. Vol. 75. Art. 104951.
7. Bozdag M., Taha A.A., Kvashnin A.G., Şahin C., Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Çakmak M. Global Search for Thermodynamically Stable Pd–Fe and Pd–Ni Clusters: Implications for Electrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25 (27). P. 18944–18955.
8. Lyakhov A.O., Oganov A.R., Valle M., Zhu Q. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works – and Why. *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184 (3). P. 1172–1182.
9. Zhu Q., Li H., Liu Y., Zhang Y., Wang Z., Zhao Y., Sun Y. Tuning the Electronic Structure of Pd–Ni Nanoclusters for Enhanced Catalytic Activity in Methanol Oxidation. *Nanoscale*. 2021. Vol. 13 (25). P. 12045–12055.
10. Ulissi Z.W., Medford A.J., Bligaard T., Nørskov J.K. To Address Surface Reaction Network Complexity Using Scaling Relations Machine Learning and DFT Calculations. *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. Art. 14621.
11. Wang A., Kauwe S.K., Murph M.J., Acree W.E., Holder A.M., Sparks T.D., Medford A.J. Symbolic Regression for Efficient Discovery and Interpretation of Catalyst Descriptors. *Chemistry of Materials*. 2021. Vol. 33 (10). P. 3676–3693.
12. Jabłońska M., Palkovits R. Machine Learning in Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. Vol. 61 (14). e202114876.
13. *Diagraphmy sostoyaniya dvoinykh metallicheskikh system: spravochnik*: V 3 t. T.2 / Pod obshch. red. N.P. Lyakisheva. M.: Mashinostroenie, 1997. 1024 p.
14. *Crystallography Open Database*. URL: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
15. *The Open Quantum Materials Database*. URL: <https://oqmd.org/materials/composition/Pd-Fe>
16. Wang H., Botti S., Marques M.A.L. Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity. *npj Computational Materials*. 2021. Vol. 7. Art 12.
17. Hultgren R., Zapffe C.A. The crystal structures of iron–palladium superlattices. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*. 1938. Bd. 99. doi: 10.1524/zkri.1938.99.1.509
18. Basinski Z.S., Hume-Rothery W., Sutton A.L. The lattice expansion of iron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1955. Vol. 229. doi: 10.1098/rspa.1955.0102

Сведения об авторах:

Щербакова-Санду Мария Петровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mpsandu94@gmail.com

Гулеевич Семён Андреевич – младший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: semen2020@gmail.com

Мещеряков Евгений Павлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: meevegeni@mail.ru

Абзаев Юрий Афанасьевич – доктор физико-математических наук, профессор, директор Материаловедческого центра колективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Гуда Сергей Александрович – доктор физико-математических наук, доцент Института математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича Южного федерального университета; заместитель директора Международного научно-исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, Россия). E-mail: gudasergey@yandex.ru

Бузаев Александр Александрович – кандидат химических наук, старший преподаватель химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: buzaev92@icloud.com

Борило Людмила Павловна – доктор технических наук, заведующая кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru

Князев Алексей Сергеевич – доктор химических наук, и.о. декана химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kas854@mail.ru

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Shcherbakova-Sandu Mariya P. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mpsandu94@gmail.com

Gulevich Semyon A. – Junior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: semen2020@gmail.com

Meshcheryakov Eugene P. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Materials and Technology Research Center, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: meevgeni@mail.ru

Abzaev Yurij A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Director of the Materials Science Center for Collective Use, Material Research Centre for Collective Use, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Guda Sergey A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor, Vorovich Institute of Mathematics, Mechanics and Computer Science, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russian Federation); Deputy Director, International Research Institute of Intelligent Materials, Southern Federal University (Rostov-on-Don, Russia). E-mail: gudasergey@yandex.ru

Buzaev Aleksander A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Faculty of Chemistry, Department of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: buzaev92@icloud.com

Borilo Lyudmila P. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: borilo@mail.ru

Knyazev Aleksey S. – Doctor of Sciences, Director of LLC “Engineering Chemical Technology Center”, Acting Dean of Department of Chemistry at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kas854@mail.ru

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 13.10.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 13.10.2025; accepted for publication 03.12.2025*

Original article

UDC 666.1; 620.3; 544.77

doi: 10.17223/24135542/40/16

Synthesis and structural-morphological study of composite materials based on mesoporous bioglass and cucurbit[n]urils

**Rustam T. Sadykov¹, Arthur E. Ukhov², Alina A. Mikhailichenko³,
Daria N. Lytkina⁴, Abdigali A. Bakibaev⁵, Irina A. Kurzina⁶**

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ *nate_river_2017@mail.ru*

² *artyryxov1@gmail.com*

³ *nekochan2004@mail.ru*

⁴ *darya-lytkina@yandex.ru*

⁵ *bakibaev@mail.ru*

⁶ *kurzina99@mail.ru*

Abstract. Mesoporous bioglass (MBG) is a promising biomedical material, but controlling its surface properties is challenging. This study modified MBG with cucurbit[n]uril macrocycles (CB[6], CB[7], CB[8]) to alter its surface. Modification was performed by evaporating macrocycle solutions onto MBG. Analysis showed this process significantly changed the MBG's morphology. Its characteristic spherical nanostructure disappeared, replaced by a heterogeneous organo-inorganic layer containing aggregates and crystalline formations. The extent of change depended on the specific cucurbituril used, due to differences in their solubility, geometry, and self-organization. Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed successful modification, showing a large increase in carbon and nitrogen with a simultaneous decrease in silicon and oxygen. CB[8] created the densest and most massive organic coating. This work establishes that cucurbituril size and structure dictate the interaction with MBG and the degree of surface modification. It demonstrates the potential of supramolecular macrocycles to specifically tailor bioglass properties for creating advanced functional biomaterials.

Keywords: mesoporous bioglass, cucurbiturils, supramolecular modification, SEM/EDS analysis, organo-inorganic composites

Acknowledgments: This research was funded by the Russian Science Foundation, grant RSF 24-43-20044.

For citation: Sadykov, R.T., Ukhov, A.E., Mikhailichenko, A.A., Lytkina, D.N., Bakibaev, A.A., Kurzina, I.A. Synthesis and structural-morphological study of composite materials based on mesoporous bioglass and cucurbit[n]urils. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 157–163. doi: 10.17223/24135542/40/16

Научная статья
doi: 10.17223/24135542/40/16

Синтез и структурно-морфологическое исследование композиционных материалов на основе мезопористого биостекла и [n]-урилов

Рустам Талгатович Садыков¹, Артур Эдуардович Ухов²,
Алина Андреевна Михайличенко³, Дарья Николаевна Лыткина⁴,
Абдигали Абдиманапович Бакибаев⁵,
Ирина Александровна Курзина⁶

1, 2, 3, 4, 5, 6 Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ nate_river_2017@mail.ru

² artyryxov1@gmail.com

³ nekochan2004@mail.ru

⁴ darya-lytkina@yandex.ru

⁵ bakibaev@mail.ru

⁶ kurzina99@mail.ru

Аннотация. Мезопористое биостекло (МБГ) является перспективным биомедицинским материалом, но контролировать свойства его поверхности непросто. В этом исследовании MBG модифицировали макроциклами тыквенного [n]урила (CB[6], CB[7], CB[8]), чтобы изменить его поверхность. Модификация проводилась путем выпаривания растворов макроциклов на MBG. Анализ показал, что этот процесс значительно изменил морфологию MBG: его характерная сферическаяnanoструктура исчезла, сменившись гетерогенным органо-неорганическим слоем, содержащим агрегаты и кристаллические образования. Степень изменений зависела от конкретного используемого кукурубитурила из-за различий в их растворимости, геометрии и самоорганизации. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия подтвердила успешность модификации, показав значительное увеличение содержания углерода и азота при одновременном снижении содержания кремния и кислорода. CB[8] создал самое плотное и массивное органическое покрытие. В настоящей работе установлено, что размер и структура кукурубитурила определяют взаимодействие с MBG и степень модификации поверхности. Это демонстрирует потенциал супрамолекулярных макроциклов, которые позволяют специально адаптировать свойства биостекла для создания передовых функциональных биоматериалов.

Ключевые слова: мезопористое биостекло, тыквенные семечки, супрамолекулярная модификация, СЭМ/ЭДС-анализ, органо-неорганические композиты

Благодарности: Это исследование было выполнено при поддержке Российской научного фонда, грант РНФ 24-43-20044.

Для цитирования: Садыков Р.Т., Ухов А.Е., Михайличенко А.А., Лыткина Д.Н., Бакибаев А.А., Курзина И.А. Синтез и структурно-морфологическое исследование композиционных материалов на основе мезопористого биостекла и [n]-урилов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 157–163. doi: 10.17223/24135542/40/16

Introduction

Osteoporosis, most prevalent in the elderly and postmenopausal women, leads to impaired bone homeostasis, reduced bone mass, and an increased risk of fractures [1]. Conventional systemic drug administration methods are often ineffective due to the rapid clearance of the drug from the body [2].

A promising alternative is drug-delivery implants, which provide localized and sustained release of active agents, thereby enhancing therapeutic efficacy [3–4]. Bioactive glasses (BGs) and mesoporous bioactive glasses (MBGs) are widely used as matrices for such implants. Their key properties include the ability to bond with bone tissue, stimulate its regeneration, and promote angiogenesis [5, 6]. A significant advantage of BGs is the possibility of deliberately tailoring their texture and surface properties to control the rate of hydroxyapatite deposition [7–9].

To endow the materials with therapeutic functions, such as an antibacterial effect, they are modified with biologically active compounds. Macroyclic compounds, particularly cucurbit[n]urils (CB[n]), are of special interest due to their high stability and superior control over drug release compared to other delivery systems [10–13]. CB[n]s can selectively encapsulate various molecules via host-guest interactions, making them highly promising for targeted drug delivery [14–16].

Thus, the development of porous bone-substitute materials based on bioglass and modified with supramolecular systems is a relevant objective. The aim of this work is to fabricate composite biomaterials from mesoporous bioglass (MBGs) and cucurbit[6,7,8]urils and to characterize them using various physicochemical methods.

Materials and methods

The synthesis of cucurbit[n]urils (CB[n], where $n = 6, 7, 8$) was carried out according to a previously described procedure (Figure 1) [16]. Into a three-necked round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser, 4.22 g (0.14 mol) of paraformaldehyde and 14 ml of 10 M sulfuric acid were loaded. The mixture was stirred until the paraformaldehyde was completely dissolved. Thereafter, 10 g (0.07 mol) of glycoluril was added in portions with constant stirring to prevent premature oligomerization. The reaction mixture was thermostated and maintained at a temperature of 95 °C for 24 hours, and sequentially separated according to the method [16].

The schematic diagram of the synthesis steps for mesoporous bioactive glass is shown in Figure 2. The synthesis process was carried out using a magnetic stirrer. After preparing a clear aqueous CTAB solution (2% by weight) by stirring CTAB in 26 mL of deionized water at 30°C, 8 mL of ethyl acetate were added dropwise to the reaction vessel. After stirring for another 30 minutes, a 25% ammonia solution was added to adjust the pH of the solution. The mixture was then stirred for another 15 minutes. At this stage, 2.88 mL of TEOS (the primary precursor for nanoparticle synthesis) and 0.53 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were added at 30-minute intervals. After a 4-hour reaction period, the colloidal particles were

collected by centrifugation at 7000 rpm for 20 minutes. The collected particles were washed three times with deionized water and acetone and then dried for 12 hours at 80°C. Next, the mesoporous bioactive glass nanoparticle powder was placed in an oven at 700°C for 4 hours with a temperature increase rate of 2°C/min.

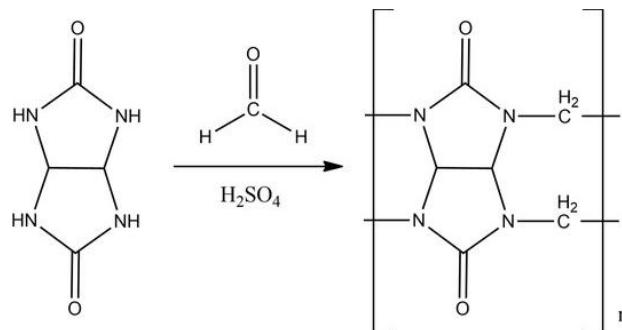


Fig. 1. Scheme of synthesis of cucurbitu[n]urils

Morphological analysis of the surface of the samples studied was carried out using a QUANTA 200 3D scanning electron microscope (SEM) equipped with a dual electron and ion beam (FIB) system. The instrument provides the capability to operate over a wide range of accelerating voltages — from 200 V to 30 kV with smooth adjustment. The microscope's resolution is 3.5 nm in ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) mode at an accelerating voltage of 30 kV. When operating in Low Vacuum Mode at 3 kV, the resolution is less than 15 nm. This functionality allows for detailed examination of the surface of non-conductive materials without the need to apply a conductive coating.

Results and Discussion

Mesoporous bioglass (MBGs) was modified by slow evaporation of cucurbitu[n]urils (CB[n], where $n = 6, 7, 8$). Due to the limited solubility of CB[6] and CB[8] in deionized water, hydrochloric acid solutions were used for their deposition. CB[7], which has increased solubility, was dispersed in deionized water. This approach maximized the specific surface area. The resulting materials were dried to constant weight in an oven at 60°C and examined using SEM.

The unmodified MBG exhibits a uniform nanostructured surface composed of well-defined spherical particles, which is characteristic of sol-gel-derived mesoporous silicate materials. These spheres form a loose, highly textured structure, indicative of a high surface area and open porosity. All modified samples (MBG-CB[6], MBG-CB[7], and MBG-CB[8]) show pronounced morphological changes. The characteristic spherical MBG particles are no longer distinguishable, indicating their surface encapsulation and aggregation upon interaction with cucurbiturils. The composites exhibit a pronounced heterogeneous topography consisting of compact agglomerates, irregular particle domains, and dense organo-inorganic clusters.

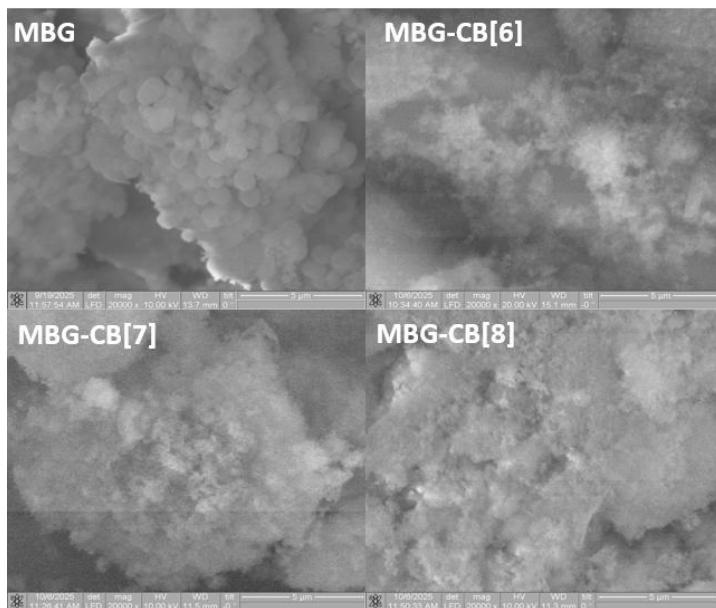


Fig. 2. Surface morphology of the initial MBG and MBG samples modified with cucurbiturils CB[6], CB[7], and CB[8]

To verify the successful modification of MBG with cucurbiturils, elemental analysis was performed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The atomic composition values are presented in the Table. Pristine MBG contains only Si, O, and Ca, with no detectable carbon or nitrogen. After modification, all MBG-CB[n] composites show substantial incorporation of C and N, which originate exclusively from the cucurbituril macrocycles. Their presence therefore serves as a direct marker of the efficiency of CB[n] deposition. The carbon content increases systematically from MBG-CB[6] (18.08 at%) to MBG-CB[7] (19.25 at%), reaching its highest value in MBG-CB[8] (43.61 at%). A similar trend is observed for nitrogen, which rises from 6.64 at% in the CB[6] composite to 9.85 at% in MBG-CB[7] and 17.78 at% in MBG-CB[8]. These results confirm that CB[8], the largest macrocycle, demonstrates the highest level of surface adsorption or retention on MBG, which may be attributed to its larger cavity size, increased number of carbonyl groups, and enhanced interaction with the silicate surface.

Elemental atomic composition of MBG and MBG samples modified with CB[n] cucurbiturils

	C (At. %)	N (At. %)	O (At. %)	Si (At. %)	Ca (At. %)
MBG	—	—	63.35	33.63	03.02
MBG-CB[6]	18.08	06.64	45.80	28.87	00.61
MBG-CB[7]	19.25	09.85	43.78	25.18	01.94
MBG-CB[8]	43.61	17.78	29.22	07.46	01.90

Conclusion

In this work, composites based on mesoporous bioglass modified with cucurbiturils CB[6], CB[7], and CB[8] were obtained. It has been shown that the process of applying macrocycles leads to significant changes in the morphology of the MBG surface: the characteristic spherical structure of the initial material disappears, forming a heterogeneous layer that includes agglomerates, dense organo-inorganic coatings, and, in some cases, crystalline structures of CB[n]. The EDS analysis confirms the successful fixation of cucurbiturils on the surface, which is manifested in a significant increase in the atomic fractions of carbon and nitrogen with a simultaneous decrease in the fractions of silicon and oxygen. The most pronounced modification effect is observed for CB[8], which is consistent with its higher molecular weight and ability to form denser surface layers.

References

1. Li, G. Glucocorticoid, Covid-19, bone and nerve repair. *Journal of Orthopaedic Translation*. 2021, 31, A1–A2.
2. Langer, R. Drug delivery. Drugs on target. *Science*. 2001, 293(5527), 58–59.
3. Deanesly, R.; Parkes, A.S. Oestrogenic action of compounds of the androsterone-testosterone series. *British Medical Journal*. 1936, 1(3918), 257–258.
4. Hench, L.L.; Jones, J.R. Bioactive glasses: Frontiers and challenges. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2015, 3, 194.
5. Gorustovich, A.A.; Roether, J.A.; Boccaccini, A.R. Effect of bioactive glasses on angiogenesis. *Tissue Engineering Part B: Reviews*. 2010, 16(2), 199–207.
6. Hench, L.L.; Hench, J.W.; Greenspan, D. Bioglass: a short history and bibliography. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2004, 40(1), 1–42.
7. Nandi, P.; Mahato, S.K.; Kundu, A.; Mukherjee, B. Doped bioactive glass materials in bone regeneration. *Advanced Techniques in Bone Regeneration*. 2016, 275–329.
8. Jones, J.R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*. 2013, 9(1), 4457–4486.
9. Vallet-Regí, M.; Ruiz-Hernández, E. Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine. *Advanced Materials*. 2011, 23(44), 5177–5218.
10. Burkhanbayeva, T. et al. The role of methods for applying cucurbit[6]uril to hydroxyapatite... *Materials*. 2024, 17(20), 4995.
11. Burkhanbayeva, T. et al. Development of new composite materials by modifying the surface of porous hydroxyapatite using cucurbit[n]urils. *Materials*. 2024, 17(9), 2041.
12. Xie, X.M. et al. The adsorption of reactive blue 19 dye on cucurbit[8]uril and cucurbit[6]uril. *Journal of Physical Chemistry B*. 2016, 120(17), 4131–4142.
13. Yang, M.X.; Tang, Q.; Yang, M.; Wang, Q.; Tao, Z.; Xiao, X.; Huang, Y. pH-stimulus response dye–cucurbituril sensor for amino acids in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A*. 2020, 230, 118076.
14. Zhu, L.; Zhao, Z.; Zhang, X.; Zhang, H.; Liang, F.; Liu, S. A highly selective and strong anti-interference host–guest complex as fluorescent probe for detection of amantadine. *Molecules*. 2018, 23(4), 947.
15. Corda, E.; Hernandez, M.; Sanchez-Cortes, S.; Sevilla, P. Cucurbit[n]urils (n = 6–8) used as host molecules on supramolecular complexes formed with emodin and indomethacin. *Colloids and Surfaces A*. 2018, 557, 66–75.
16. Kim, J.; Jung, I.S.; Kim, S.Y.; Lee, E.; Kang, J.K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. New cucurbituril homologues: Syntheses, isolation, characterization, and X-ray crystal

structures of cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8). *Journal of the American Chemical Society*. 2000, 122, 540–541.

Information about the authors:

Sadykov Rustam T. – Junior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nate_river_2017@mail.ru

Ukhov Arthur E. – Junior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: artyryxov1@gmail.com

Mikhailichenko Alina A. – Laboratory Assistant, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nekochan2004@mail.ru

Lytkina Daria N. – Ph.D., Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Bakibaev Abdigali A. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bakibaev@mail.ru

Kurzina Irina A. – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Садыков Рустам Талгатович – младший научный сотрудник, Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: nate_river_2017@mail.ru

Ухов Артур Эдуардович – младший научный сотрудник, Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: artyryxov1@gmail.com

Михайличенко Алина Андреевна – лаборант, Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: nekochan2004@mail.ru

Лыткина Дарья Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Бакибаев Абдигали Абдиманапович – профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Томский государственный университет (Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

Курзина Ирина Александровна – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 23.08.2025; принята к публикации 03.12.2025
The article was submitted 23.08.2025; accepted for publication 03.12.2025

Научная статья

УДК 669.017.165:544.3

doi: 10.17223/24135542/40/17

Термодинамический анализ соединений системы Ti–Al–Zr: применение модели Миедемы для прогнозирования свойств

**Иван Вячеславович Амеличкин¹, Наталья Ивановна Каракчиева²,
Анатолий Анатольевич Клопотов³, Виктор Иванович Сачков⁴,
Юрий Афанасьевич Абзаев⁵**

^{1, 2, 4} Томский государственный университет, Томск, Россия

^{3, 5} Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

¹ amelichkinivan@gmail.com

² karakchieva@mail.tsu.ru

³ klopotovaa@tsuab.ru

⁴ vicsachkov@outlook.com

⁵ abzaev2010@yandex.ru

Аннотация. В условиях растущих требований к материалам для работы в высокотемпературных и агрессивных средах интерметаллические соединения на основе Ti–Al привлекают внимание благодаря высокой удельной прочности, жесткости, термо- и коррозионной стойкости. Их применение ограничено низкой пластичностью при комнатной температуре. Одним из перспективных путей улучшения свойств является легирование цирконием (Zr), что способно оптимизировать фазовый состав и микроструктуру сплавов системы Ti–Al–Zr, повышая их жаропрочность и пластичность. Для целенаправленного проектирования таких материалов ключевое значение имеет понимание термодинамической стабильности и фазовых равновесий. В работе проведен термодинамический анализ интерметаллических соединений в системе Ti–Al–Zr с использованием полуэмпирической модели Миедемы. Модель, основанная на различиях в электроотрицательности и электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца, позволила рассчитать энталпии образования для фаз в бинарных подсистемах (Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr) и гипотетических тернарных соединений. Использование общепринятых параметров модели, адаптированных для взаимодействий переходных и непереходных металлов, обеспечило количественную оценку термодинамической стабильности фаз. Полученные данные дают фундаментальную основу для понимания фазообразования в системе Ti–Al–Zr и могут быть использованы при разработке и оптимизации высокотемпературных материалов для аэрокосмической, энергетической и других высокотехнологичных отраслей.

Ключевые слова: термодинамика, модель Миедемы, система Ti–Al–Zr, интерметаллиды, энталпия образования

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2025-0010.

Для цитирования: Амеличкин И.В., Каракчиеva Н.И., Клопотов А.А., Сачков В.И., Абзаев Ю.А. Термодинамический анализ соединений системы Ti-Al-Zr: применение модели Миедемы для прогнозирования свойств // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 164–172. doi: 10.17223/24135542/40/17

Original article

doi: 10.17223/24135542/40/17

Thermodynamic analysis of compounds in the Ti–Al–Zr system: application of Miedema's model for property prediction

Ivan V. Amelichkin¹, Natalia I. Karakchieva², Anatoliy A. Klopotov³,
Viktor I. Sachkov⁴, Yurij A. Abzaev⁵

^{1, 2, 4} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

^{3, 5} Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

¹ amelichkinivan@gmail.com

² karakchieva@mail.tsu.ru

³ klopotovaa@tsuab.ru

⁴ vicsachkov@outlook.com

⁵ abzaev2010@yandex.ru

Abstract. Under increasingly stringent demands on materials operating in high-temperature and aggressive environments, intermetallic compounds based on titanium and aluminum (Ti–Al) are of significant interest due to their high specific strength, stiffness, excellent corrosion and oxidation resistance, and ability to retain mechanical properties at elevated temperatures. Their industrial application, however, remains limited by poor ductility and brittleness at ambient and low temperatures. Alloying with zirconium (Zr) represents a promising strategy to overcome these drawbacks, as Zr addition can favorably modify the phase composition and microstructure of Ti–Al–Zr alloys, thereby enhancing both ductility and high-temperature strength.

A fundamental understanding of phase equilibria and thermodynamic stability in such multicomponent systems is essential for rational alloy design. Traditional experimental investigations are extremely time-consuming and costly; therefore, computational modeling and thermodynamic calculations have become indispensable tools. This study focuses on the thermodynamic analysis of intermetallic compounds in the Ti–Al–Zr system using the semi-empirical Miedema model. This approach, based on differences in electronegativity and electron density at the Wigner–Seitz cell boundaries of constituent elements, enables efficient estimation of formation enthalpies for both binary and multicomponent compounds.

Formation enthalpies were calculated for various potentially stable phases in the binary subsystems (Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr) as well as for hypothetical ternary compounds. Standard Miedema model parameters—adjusted for interactions between transition and non-transition metals—were employed to obtain quantitative data on thermodynamic stability. The results provide valuable fundamental insights into phase formation and stability in the complex Ti–Al–Zr system, thereby supporting the further development and optimization of high-performance materials for aerospace, energy, and other advanced industrial applications.

Keywords: thermodynamics, Miedema's model, Ti–Al–Zr system, intermetallics, enthalpy of formation

Acknowledgments: This research was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No FSWM-2025-0010.

For citation: Amelichkin, I.V., Karakchieva, N.I., Klopotov, A.A., Sachkov, V.I., Abzaev, Yu.A. Thermodynamic analysis of compounds in the Ti-Al-Zr system: application of Miedema's model for property prediction. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry, 2025, 40, 164–172. doi: 10.17223/24135542/40/17

Введение

Развитие материалов с улучшенными свойствами для эксплуатации при высоких температурах и в агрессивных средах – ключевая задача современного материаловедения. Интерметаллические соединения на основе Ti–Al привлекают внимание благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности, устойчивости к ползучести и окислению при повышенных температурах. Однако их применение ограничено низкой пластичностью и склонностью к хрупкому разрушению при комнатной температуре [1]. Одним из эффективных путей улучшения свойств является легирование, в частности введение в систему Ti–Al циркония (Zr). Цирконий способен стабилизировать определенные фазы и влиять на микроструктуру, улучшая механические характеристики сплавов [2]. Понимание термодинамических закономерностей фазообразования в таких многокомпонентных системах необходимо для целенаправленного проектирования материалов. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в сложных системах требует значительных ресурсов, поэтому термодинамическое моделирование становится важным инструментом прогнозирования свойств и оптимизации составов.

Среди полуэмпирических подходов особое место занимает модель Миедемы, позволяющая оценивать энталпии образования бинарных и многокомпонентных соединений на основе таких атомных параметров, как электроотрицательность и электронная плотность на границе ячеек Вигнера–Зейтца. Простота и предсказательная способность модели делают ее ценным средством для предварительной оценки стабильности фаз и сокращения объема экспериментальных работ [3–5]. В данной работе проведен термодинамический анализ системы Ti–Al–Zr с использованием модели Миедемы. Цель исследования – прогнозирование энталпий образования возможных интерметаллических фаз. Полученные данные призваны углубить понимание фазообразования и стабильности в системе Ti–Al–Zr и способствовать разработке перспективных высокотемпературных материалов.

Теоретические основы модели Миедемы

Расчеты энталпии образования интерметаллических соединений в данной работе выполнялись с использованием полуэмпирической модели Миедемы (Miedema's model), которая является широко признанным и эффективным инструментом для прогнозирования термодинамических свойств сплавов.

Модель основывается на концепции взаимодействия электронов различных атомных сортов при формировании химической связи. Основная идея заключается в том, что энталпия образования ΔH соединения возникает в результате двух основных вкладов: отрицательного, связанного с выравниванием различий в электроотрицательностях элементов (эффект переноса заряда), и положительного, обусловленного перераспределением электронной плотности на границах ячеек Вигнера–Зейтца (эффект деформации).

Согласно модели Миедемы, энталпия образования бинарного сплава A_xB_y может быть выражена следующим образом [6, 7, 8]:

$$\Delta H = f(c_A, c_B) \cdot P \cdot [-(\Delta\phi^*)^2 + (Q/P)(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - R/P], \quad (1)$$

где $f(c_A, c_B)$ – функция от концентраций компонентов c_A и c_B , учитывающая степень контакта между разнородными атомами; $\Delta\phi^*$ – разница в электроотрицательностях элементов А и В по шкале Миедемы, которая отражает тенденцию к переносу заряда (этот член всегда дает отрицательный вклад в энталпии, способствуя стабилизации соединения); $\Delta n_{ws}^{1/3}$ – разница в кубическом корне из электронной плотности на границе ячеек Вигнера–Зейтца для чистых элементов А и В (этот член всегда дает положительный вклад, связанный с энергией, необходимой для сглаживания разницы в электронной плотности); P, Q, R – эмпирические параметры, характерные для различных типов систем (например, для переходных металлов, переходных металлов с непереходными и т.д.; эти параметры калибруются на основе экспериментальных данных). Константа P принимает значения 14,2 и 10,7 в зависимости от металла: является он переходным или непереходным. Также значение P/Q принимается равным $9,4 \text{ эВ}^2/(\text{единица плотности})^{2/3}$. Параметр R появляется как дополнительное слагаемое для энталпии для переходных и непереходных металлов.

Концентрации рассчитываются как

$$c_A = X_A^s [1 + \beta (X_A^s X_B^s)^2], \quad (2)$$

$$c_B = X_B^s [1 + \beta (X_A^s X_B^s)^2] \quad (3)$$

Значения коэффициента β , равные 0, 5 и 8, соответствуют твердым растворам, аморфным металлическим сплавам (металлическим стеклам) и интерметаллическим соединениям соответственно. Величины X_A^s и X_B^s представляют собой долю поверхности контакта атомов В с атомами А и определяются следующим образом:

$$X_A^s = \frac{X_A V_A^{2/3}}{X_A V_A^{2/3} + X_B V_B^{2/3}} \quad (4)$$

$$X_B^s = \frac{X_B V_B^{2/3}}{X_A V_A^{2/3} + X_B V_B^{2/3}} \quad (5)$$

Для многокомпонентных систем модель Миедемы расширяется путем суммирования вкладов от всех бинарных взаимодействий. Энталпия образования для тернарного соединения $A_xB_yC_z$ может быть аппроксимирована как сумма взвешенных бинарных энталпий образования:

$$\Delta H_{ABC} = \frac{x\Delta H_{AB} + y\Delta H_{BC} + z\Delta H_{AC}}{x + y + z}. \quad (6)$$

В этом уравнении x, y, z – стехиометрические коэффициенты компонентов А, В, С соответственно, а ΔH_{AB} , ΔH_{BC} , ΔH_{AC} – энталпии образования соответствующих бинарных соединений, рассчитанные по формуле Миедемы. Более точные подходы для тернарных систем учитывают специфические взаимодействия или используют модифицированные формы уравнения. В рамках данного исследования для простоты и оценки первого приближения будет использован подход, основанный на линейной комбинации бинарных взаимодействий.

Энергия Гиббса (ΔG) является ключевой термодинамической величиной, определяющей стабильность фаз. В тройных системах энергия Гиббса может быть рассчитана с использованием следующего основного термодинамического соотношения:

$$\Delta G_{ABC} = \Delta H_{ABC} - T\Delta S_{ABC}, \quad (7)$$

где ΔS_{ABC} – энтропия смешения трехкомпонентных систем, Дж/К; T – температура, К.

В рамках модели Миедемы для тройных систем энтропия смешения часто оценивается с использованием конфигурационной энтропии, которая учитывает различные способы расположения атомов в сплаве. Для тройной системы, состоящей из компонентов А, В и С, конфигурационная энтропия смешения ΔS_{ABC} может быть рассчитана по формуле идеального раствора:

$$\Delta S_{ABC} = -R(c_A \ln A + c_B \ln B + c_C \ln C), \quad (8)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Ключевые параметры модели Миедемы для чистых элементов Ti, Al и Zr, необходимые для расчетов, представлены в табл. 1 [4].

Таблица 1

Ключевые параметры модели Миедемы для Ti, Al и Zr

Элемент	$\Delta\varphi^*$, В	n_{ws}	V , см ³ /моль
Ti	3,80	3,51	10,58
Al	4,20	2,70	10,00
Zr	3,45	2,80	14,00

Результаты

На основании приведенных формул были рассчитаны энталпии бинарных систем Ti–Al, Ti–Zr, Al–Zr. Расчеты проводились в диапазоне концентраций от 0 до 1 с шагом 0,01. Результаты расчетов представлены в виде графиков, на которых по оси абсцисс отложена концентрация одного из компонентов в бинарной системе, а по оси ординат – величина энталпии (рис. 1) [9].

Знак и величина химической энталпии позволяют сделать вывод о типе фазы, которая может образоваться: $\Delta H > 0$ – компоненты плохо смешиваются, что может привести к разделению фаз или образованию эвтектической смеси; $\Delta H \approx 0$ указывает на возможность образования твердого раствора, где компоненты хорошо совместимы; $\Delta H >> 0$ свидетельствует о сильном химическом взаимодействии, что благоприятствует образованию интерметаллических

соединений. Практически на всех графиках черная кривая (интерметаллическое соединение) проявляет более глубокий минимум по сравнению с красной (твердый раствор). Это указывает на то, что энталпия образования интерметаллида более сильно отрицательна, чем у твердого раствора, и, следовательно, с термодинамической точки зрения образование интерметаллида при данных концентрациях энергетически более выгодно. Красная кривая часто имеет менее выраженную «впадину» и располагается выше черной, что говорит о большей энергии системы при формировании простого твердого раствора по сравнению с образованием упорядоченных интерметаллидных фаз. Наиболее глубокий минимум энталпии приходится на определенную стехиометрию (часто около 0,5 мольной доли, т.е. 50:50), где интерметаллид наиболее стабилен. Такой минимум свидетельствует, что именно при данном соотношении атомов система достигает максимальной энергетической выгоды.

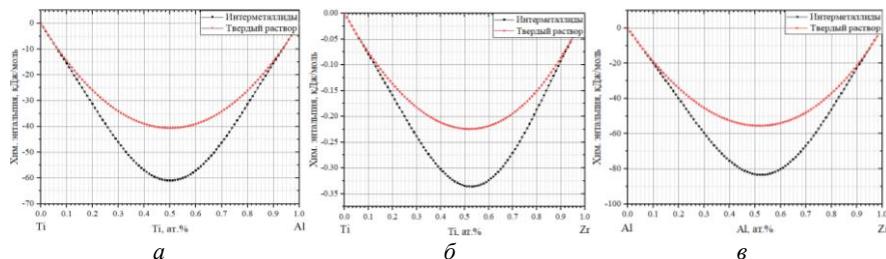


Рис. 1. Энталпия бинарных систем Ti–Al–Zr

На основании полуэмпирической модели Миедама были проведены термодинамические расчеты соединений в системе Ti–Al–Zr. Расчеты проводились для 5 116 соединений при температуре 1 150°C. Диапазон изменения концентраций – от 0 до 1 с шагом 0,01. На основании проведенных расчетов был построен график тройной системы Ti–Al–Zr (рис. 2).

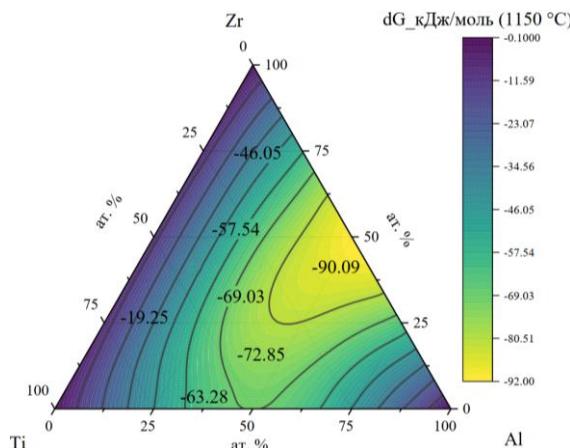


Рис. 2. Энергия Гиббса системы Ti–Al–Zr при 1 150°C

Свободная энергия Гиббса для всех соединений в системе Ti–Al–Zr является отрицательной. Это указывает на то, что образование всех соединений в данной тройной системе теоретически возможно. Как можно видеть, существуют различные зоны относительно изменения свободной энергии Гиббса. Максимальная термодинамическая движущая сила проявляется в углах треугольника, где концентрация Ti, Al, Zr превышает 90%.

Также можно заметить, что минимальная движущая сила составляет примерно –90 кДж/моль с мольной долей Zr, близкой к 0.5. При увеличении содержания Ti движущая сила уменьшается.

Выводы

В работе выполнен термодинамический анализ интерметаллических соединений в системе Ti–Al–Zr с использованием полуэмпирической модели Миедемы. Рассчитаны энталпии образования бинарных и потенциальных тернарных фаз, что позволило оценить их термодинамическую стабильность. Наиболее отрицательные значения энталпий указывают на высокую стабильность определенных стехиометрических составов и их склонность к образованию. Показано, что модель Миедемы эффективно прогнозирует термодинамические свойства в сложных металлических системах, служа надежным инструментом для предварительного отбора перспективных фаз. Полученные данные имеют практическое значение: они позволяют целенаправленно подбирать составы сплавов Ti–Al–Zr с улучшенной жаропрочностью, пластичностью и стабильностью при высоких температурах. Исследование способствует как углублению фундаментального понимания фазообразования в системе Ti–Al–Zr, так и рациональному проектированию новых материалов при минимальных экспериментальных затратах. Дальнейшие шаги включают экспериментальную верификацию результатов и учет температурной зависимости свойств.

Список источников

1. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Способы получения лигатуры Al–Zr (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 13–20. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2
2. Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г. Закономерности и механизм формирования алюминидов в системе TiH₂–ZrH₂–Al в гидридном цикле // Химическая физика. 2019. № 38 (1). С. 38–48. doi: 10.1134/S0207401X19010102
3. Mousavi M.S., Abbasi R., Kashani-Bozorg S.F. A thermodynamic approach to predict formation enthalpies of ternary systems based on miedema's model // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. Vol. 47. P. 3761–3770.
4. Miedema A.R., De Chatel P.F., De Boer F.R. Cohesion in alloys–fundamentals of a semi-empirical model // Physica B + C. 1980. Vol. 100 (1). P. 1–28.
5. Miedema A.R., Niessen A.K. The enthalpy of solution for solid binary alloys of two 4d-transition metals // Calphad. 1983. Vol. 7 (1). P. 27–36.
6. Plata F.J.C. Thermodynamic analysis and microstructural evolution of the W–Mo–Ni–C system produced by mechanical alloying // Physica B: Condensed Matter. 2022. Vol. 644. Art. 414126.

7. Lopez J.M., Alonso J.A. The Atomic Size-Mismatch Contribution to the Enthalpy of Formation of Concentrated Substitutional Metallic Solid Solutions // *Physica Status Solidi (a)*. 1984. Vol. 85 (2). P. 423–428.
8. Bakker H., Zhou G.F., Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys // *Progress in Materials Science*. 1995. Vol. 39 (3). P. 159–241.
9. Alsaedi A.K. Estimation of the functions of some iron-based ternary systems within Miedema model and comparison with experiment // *Results in Physics*. 2020. Vol. 16. Art. 102969.

References

1. Ogorodov, D.V.; Popov D.A.; Trapeznikov A.V. Sposoby Polucheniya Ligatury Al-Zr (Obzor) [Methods of obtaining Al-Zr ligature (overview)]. *Trudy VIAM*. 2015, 11, 2. doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2.
2. Muradyan G.N.; Doluhanyan S. K.; Aleksanyan A.G. Zakonomernosti i mekhanizm formirovaniya alyuminidov v sisteme TiH₂-ZrH₂-Al v gidridnom cikle [Regularities and mechanism of aluminide formation in the system TiH₂-ZrH₂-Al in the hydride cycle]. *Himicheskaya fizika*. 2019, 38, 1, 38-48. doi:10.1134/S0207401X19010102.
3. Mousavi M.S.; Abbasi R.; Kashani-Bozorg S.F. A thermodynamic approach to predict formation enthalpies of ternary systems based on miedema's model. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016, 47, 3761-3770.
4. Miedema A.R.; De Chatel P.F.; De Boer F.R. Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B + C*. 1980, 100, 1, 1-28.
5. Miedema A.R.; Niessen A.K. The enthalpy of solution for solid binary alloys of two 4d-transition metals. *Calphad*. 1983, 7, 1, 27-36.
6. Plata F.J.C. Thermodynamic analysis and microstructural evolution of the W-Mo-Ni-C system produced by mechanical alloying. *Physica B: Condensed Matter*. 2022, 644, 414126.
7. Lopez J.M.; Alonso J.A. The Atomic Size-Mismatch Contribution to the Enthalpy of Formation of Concentrated Substitutional Metallic Solid Solutions. *Physica Status Solidi (a)*. 1984, 85(2), 423-428.
8. Bakker H.; Zhou G.F.; Yang H. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys. *Progress in Materials Science*. 1995, 39, 3, 159-241.
9. Alsaedi A.K. Estimation of the functions of some iron-based ternary systems within Miedema model and comparison with experiment. *Results in Physics*. 2020, 16, 102969.

Сведения об авторах:

Амеличкин Иван Вячеславович – младший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Каракchieva Наталья Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общего материаловедения и технологии композиционных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: klopotova@tsuab.ru

Сачков Виктор Иванович – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Абзаев Юрий Афанасьевич – доктор физико-математических наук, профессор, директор Материаловедческого центра коллективного пользования Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Amelichkin Ivan V. – Junior Research Fellow at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Karakchieva Natalia I. – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

Klopotov Anatolii A. – Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Head of the Department of General Materials Science and Technology of Composite Materials, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

Sachkov Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vicsachkov@outlook.com

Abzaev Yurij A. – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor, Director of the Materials Science Center for Collective Use, Material Research Centre for Collective Use, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 18.05.2025; принята к публикации 03.12.2025

The article was submitted 18.05.2025; accepted for publication 03.12.2025