

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2015

№ 2

Томский государственный университет
2015

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Председатель редакционного совета: Валентин Николаевич Пармон – академик, руководитель Института катализа СО РАН, председатель совета Центра исследований в области материалов и технологий ТГУ.

Главный редактор: Ирина Александровна Курзина – доктор физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией каталитических исследований, профессор кафедры физической и коллоидной химии.

Зам. главного редактора: Кира Викторовна Алексеев – ведущий инженер ОСМ и КК НИОКР ТГУ. Тел.: 8(382-2) 783-714, e-mail: vestnik_chem@mail.ru

Ответственный секретарь: Лилия Александровна Селюнина – преподаватель кафедры неорганической химии ХФ ТГУ. E-mail: vestnik_chem@mail.ru

О.В. Бабкина (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **О.А. Майборода** (Лейденский университет, Нидерланды); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **А.Л. Немойкина** (Томский государственный университет, Томск); **В.И. Отмахов** (Томский государственный университет); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (СамГТУ, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Поleshук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **В.М. Бузник** (Томский государственный университет, Томск; МГУ им. М.В. Ломоносова, Инновационно-технологический центр РАН «Черноголовка», Москва); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany)

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелоюр; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 22.12.2015. Формат 70x108^{1/16}. Усл. печ. л. 10. Тираж 500 экз. Заказ № 1464.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия. Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: io.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

Chairman of the editorial board: V.N. Parmon – Academician, head of the Institute of catalysis of SB RAS, chairman of the TSU Center of advanced materials and technologies Council.

Chief editor: I.A. Kurzina – doctor of physics-chemical science, associate professor, head of catalytic research laboratory, professor of physics and colloid chemistry department.

Deputy chief editor: K.V. Alekseenko – leading engineer of the TSU department of standardization, metrology and quality control. Tel.: 8(382-2) 783-714. E-mail: vestnik_chem@mail.ru.

Responsible secretary: L.A. Selunina – teacher of inorganic chemistry department of TSU faculty of chemistry. E-mail: vestnik_chem@mail.ru

O.V. Babkina (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godimchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Institute of the Oil Chemistry SB RAS, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.A. Mayboroda** (Leiden University); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **A.L. Nemoykina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.I. Otmahov** (Tomsk State University, Tomsk); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physocal-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (SamGTU Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nikolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.M. Buznik** (Tomsk State University, Tomsk, MSU named after M.V. Lomonosov, Innovation-Technical centre of RAS Chernogolovka, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany)

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 22.12.2015. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 10. Circulation – 500 copies. Order N 1464.

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

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Егоров И.С., Захарова М.А. Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов	6
Зотов Р.А., Бабина А.А., Синельников А.Н., Курзина И.А. Сравнительное комплексное исследование промышленных синтетических гранулированных цеолитов	14
Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Сафронов В.Н., Кугаевская С.А., Ковалева М.А., Ермилова Т.А., Афанасьев Д.А. Температурные отклики воды и водных растворов на внешнее воздействие магнитным полем	20
Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Апаликов В.О., Мещерякова Ю.Д., Леонова О.В., Засоба И.А. Нелинейные системы на примере оксигидратов циркония	30
Шевченко Г.А., Кривцова Н.И. Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив	45
Мусич П.Г., Косова Н.И., Абраменкова М.А., Шиляева Л.П., Курина Л.Н., Курзина И.А., Восмериков А.В. Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из СО и Н ₂	59

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Казанцева Л.А., Курзина И.А., Косова Н.И., Пичугина А.А., Сачков В.И., Владимиров А.А., Сачкова А.С. Синтез гидридов титана и получение сплавов на их основе	69
Гутник В.А., Халипова О.С., Кузнецова С.А. Влияние салициловой кислоты на свойства пленок Fe ₂ O ₃ , полученных из пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III)	76
Скорик Н.А., Бухольцева Е.И., Филиппова М.М. Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом	87
Борило Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавки оксида титана на биосвойства силикатных материалов	101
Рзаев Б.З., Сулейманова Т.И. Исследование условий получения селенида мышьяка(III) из мышьяковистого натрия и гидроселенида натрия	111

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

Зуев Л.Б., Баранникова С.А. Фундаментальные принципы создания сплавов с многоуровневой структурой для работы в условиях низких температур	117
Бабкина О.В., Алексеенко К.В. Развитие Томского регионального центра коллективного пользования научным оборудованием для реализации перспективных междисциплинарных исследовательских проектов по направлению клеточная и регенеративная медицина	120

CONTENTS

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S., Zakharova M.A. The modification of thermochemical parameters of aluminum nanopowder after irradiation by accelerated electron beam	6
Zotov P.A., Babina A.A., Sinelnikov A.N., Kurzina I.A. The comprehensive comparative study of industrial synthetic granulated zeolites	14
Sarkisov Yu.S., Gorlenko N.P., Safronov V.N., Kugayevskaya S.A., Kovaleva M.A., Ermilova T.A., Afanasiev D.A. The Temperature responses of water and aqueous solutions to the external magnetic field effect	20
Sukharev Yu.I., Apalikova I.J., Apalikov V.O., Meshcheryakova J.D., Leonova O.V., Zasoba I.A. Nonlinear systems on the example of zirconium oxyhydrate	30
Shevchenko G.A., Krivtsova N.I. The effect of sulfur compounds on the lubricity of diesel fuels	45
Musich P.G., Kosova N.I., Abramenkova M.A., Shilyaeva L.P., Kurina L.N., Kurzina I.A., Vosmerikov A.V. Zeolite catalysts in reaction of dimethyl ether production from CO and H ₂	59

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Kazantseva L.A., Kurzina I.A., Kosova N.I., Pichugina A.A., Sachkov V.I., Vladimirov A.A., Sachkova A.S. Synthesis of titanium hydrides and obtaining of alloys based on them	69
Gutnik V.A., Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. Effect of salicylic acid on Fe ₂ O ₃ films properties, obtained from the film-forming solution, based on iron chloride(III)	76
Skorik N.A., Bukhaltseva E.I., Filippova M.M. Compounds of cobalt(II), copper(II) and zinc with malic acid and imidazole	87
Borilo L.P., Lyutova E.S. Effect of additives on the biological properties of titanium oxide silicate materials	101
Rzayev B.Z., Suleymanova T.I. Study of production conditions of arsenic selenide(III) from arsenious sodium and sodium hydroselenide	111

POPULARIZATION OF RESEARCHES

Zuev L.B., Barannikova S.A. The fundamental principles involved in the development of new low-temperature multiphase alloys	117
Babkina O.V., Alekseenko K.V. Development and acquisition of research equipment for realization of perspective interdisciplinary research projects in the area of cellular and regenerative medicine	120

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.332, 544.45
DOI: 10.17223/24135542/2/1

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров, М.А. Захарова

Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов

Работа выполнена при частичной
финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-05385).

Изучено влияние облучения потоком электронов на параметры окисления нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе. Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410 до 460°C и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3%; ее зависимость от дозы облучения не установлена. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии: на первой стадии (до ~660°C) наблюдался рост теплового эффекта; на второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект при облучении на 2 576 Дж/г превышает тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия.

Ключевые слова: нанопорошок алюминия; электронный пучок; запасенная энергия; спекающие добавки; нанопорошок; порошковые материалы.

Введение

При переводе металлов в нанодисперсное состояние наблюдается появление новых свойств нанопорошков, в том числе запасание нанопорошками энергии. При этом запасенная энергия связана с энергией поверхности наночастиц, а также энергия может запасаться в их структуре. Запасенная поверхностью энергия ограничена устойчивостью наночастиц: если диаметр частицы меньше 30 нм, то такие частицы невозможно стабилизировать в воздухе [1]. На основе экспериментальных результатов, например снижения толщины защитной пленки при уменьшении размеров частиц, сделано предположение о существовании двойного электрического слоя, обладающего псевдоемкостью [2].

Возрастающий интерес к порошкам и нанопорошкам алюминия [3] обусловлен их использованием в качестве спекающих добавок в порошковой

металлургии [4] и высокоэнергетических добавок в ракетные топлива и пиротехнические смеси. Кроме того, развитие и распространение технологий 3D печати требует создания порошковых материалов, способных спекаться при низких энергозатратах на разогрев и за короткий промежуток времени. Одним из возможных путей решения этой проблемы является облучение порошковых материалов высокоэнергетическими потоками электронов, что приводит к запасанию энергии в нанопорошке [5]. Ранее было установлено, что при облучении нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, W, Al наблюдалось увеличение теплового эффекта их окисления в воздухе, которое авторы связали с процессом накопления положительного заряда металлической части частицы внутри изолирующей оксидно-гидроксидной оболочки и релаксации зарядов при нагревании. Предположительно, в этих экспериментах при облучении электронами происходил разогрев нанопорошков, что влияло на величину теплового эффекта. В этих экспериментах температура нанопорошков при облучении не контролировалась. Поэтому для получения более корректных данных было необходимо облучить нанопорошок алюминия с контролем температуры.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния облучения нанопорошка алюминия потоком ускоренных электронов на величину его запасенной энергии и другие параметры окисления.

Экспериментальная часть

Нанопорошок алюминия представлял собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм. В пассивированном малыми добавками воздуха [6] нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляло 88 масс. %, содержание оксидов и гидрооксидов ~ 6 масс. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляло ~ 6 масс. %. При этом содержание металлических примесей (железо, марганец, медь) не превышает 0,3 масс. %. Насыпная плотность исследуемого образца нанопорошка алюминия равна 0,2 г/см³. Пассивированный нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, не пирофорен, но при нагревании взаимодействует практически со всеми известными веществами [7–9]. На рис. 1, *a* представлена микрофотография нанопорошка алюминия, согласно которой нанопорошок алюминия представляет собой совокупность сферических частиц. При исследовании нанопорошка алюминия методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 7000, излучение Cu_{Kα}, база данных PDF4+) примеси других металлов не были обнаружены или их содержание составляло менее 1 масс. % (рис. 1, *б*).

Для облучения нанопорошка алюминия использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ, который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете [10–12].

На рис. 2 представлена схема проведения эксперимента по облучению нанопорошка алюминия.

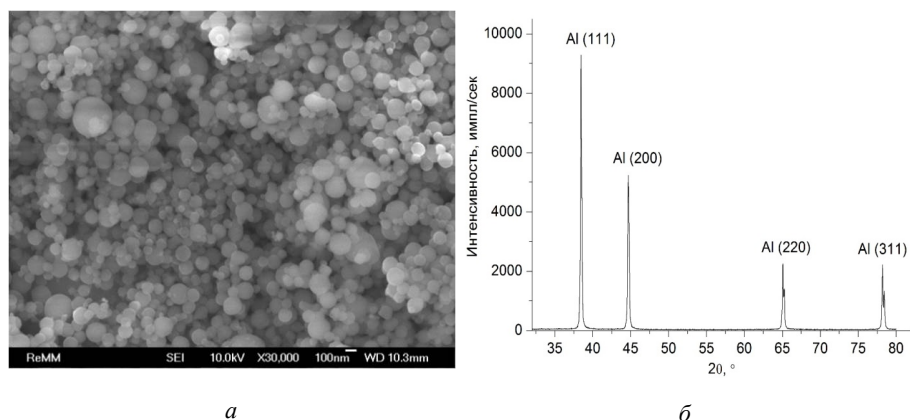


Рис. 1. Микрофотография (а) и фазовый анализ (б) исходного нанопорошка алюминия

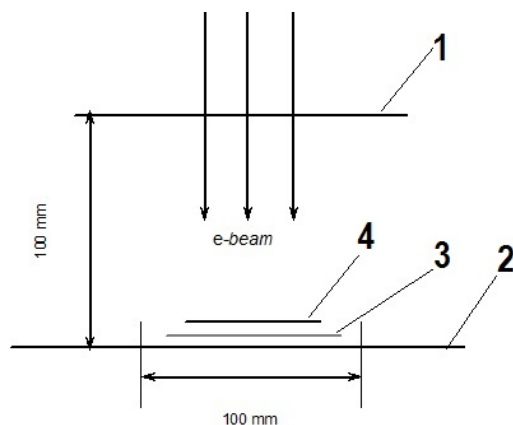


Рис. 2. Схема проведения эксперимента: 1 – выпускное окно ускорителя электронов; 2 – экспериментальный стол; 3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

Образец 4 располагали на экспериментальном столе 2 на расстоянии 100 мм от плоскости выпускного окна ускорителя 1. Для заданного расстояния с помощью дозиметрической пленки было установлено, что неоднородность распределения поглощенной дозы по сечению не превышает 5% для диаметра 100 мм по оси выпускного окна за 10 импульсов тока электронного пучка. Для проведения экспериментов нанопорошок алюминия (100 мг) помещали в конверт из алюминиевой фольги с линейными размерами 5×3 см и толщиной 10 мкм. Экспозиционную дозу регулировали количеством импульсов электронного пучка. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Температуру поверхности образца контролировали с использованием тепловизора Fluke TiR10. При облучении образца его температура не превышала 40°C.

Используя результаты оценки поглощенной дозы, с помощью диагностического оборудования ускорителя была произведена оценка скорости набора поглощенной дозы в пробе порошка за 1 импульс электронного пучка. Длительность импульса мощности электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~ 100 нс.

С помощью калориметрического способа установлено, что за 50 импульсов электронного пучка в образце выделяется $\sim 3,5$ Дж, что соответствует поглощенной дозе ~ 13 кГр. Учитывая соотношение массовых толщин конверта и помещенной в него пробы порошка, поглощенная доза в пробе составляла порядка 35% от поглощенной дозы образца. Таким образом, поглощенная нанопорошком алюминия доза после 50 импульсов составила $\sim 4,5$ кГр.

Величину запасенной энергии в нанопорошке алюминия определяли с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) [5] в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета (термоанализатор STD Q600) по изменению величины экзотермического эффекта при нагревании нанопорошка алюминия в воздухе.

Результаты экспериментов

Окисление нанопорошка алюминия в воздухе при нагревании протекало в несколько стадий с образованием оксида и нитрида алюминия в конечных продуктах [8, 13]. Окисление нанопорошка алюминия на первой стадии сопровождалось экзотермическим эффектом сгорания накопленного водорода на поверхности наночастицы [5]. В процессе выгорания водорода происходило накопление $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который с внутренней поверхности взаимодействовал с алюминием, образуя газообразный Al_2O , что приводило к росту скорости окисления и тепловыделения. Затем происходило расплавление алюминия внутри наночастиц, что сопровождалось эндоэффектом [14].

На рис. 3 представлены термограммы нанопорошка алюминия до и после облучения при поглощенной дозе 54,0 кГр. Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.

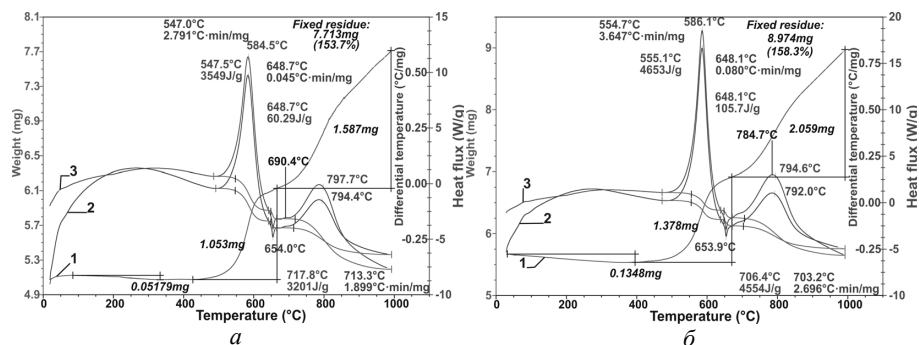


Рис. 3. Термограммы нанопорошка алюминия до (а) и после (б) облучения дозой 54,0 кГр

В таблице приведены данные ДТА по изменению тепловых эффектов образцов нанопорошка алюминия в зависимости от поглощенной дозы. Измерение эндоэффекта плавления алюминия показало (таблица), что с увеличением дозы облучения величина теплового эффекта в целом возрастает. Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе в целом возрастает с увеличением дозы облучения (таблица). Учитывая большую степень окисленности образца на 1,9% и меньший тепловой эффект, увеличение дозы облучения с 45,0 до 54,0 кГр не приводит к повышению запасенной энергии.

**Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия
при нагревании в воздухе**

№ п/п	Поглощенная доза, кГр	Тепловой эффект 1, Дж/г	Тепловой эффект 2, Дж/г	Эндоэффект, Дж/г	Степень окис- ленности, %	Температура начала окис- ления, °С
1	0	3 549	3 201	60,29	53,7	445
2	1,8	3 791	3 874	83,48	49,4	415
3	3,6	3 968	3 991	71,47	56,2	440
4	10,8	4 001	4 330	95,48	51,4	425
5	18,0	4 138	4 334	85,00	53,8	420
6	27,0	4 231	4 183	101,10	52,7	410
7	45,0	4 608	4 718	98,56	57,4	415
8	54,0	4 653	4 554	105,7	58,3	420

Примечание. Экзотермический эффект первой стадии окисления – тепловой эффект 1, экзотермический эффект второй стадии окисления – тепловой эффект 2, эндотермический эффект при плавлении – эндоэффект, прирост массы после двух стадий окисления – степень окисленности, температура начала окисления.

При поглощенной дозе 45,0 кГр тепловой эффект являлся максимальным (9 326 Дж/г). Дальнейшее увеличение поглощенной дозы привело к уменьшению теплового эффекта на 119 Дж/г.

Заключение

Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410 до 460°C и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3%; ее зависимость от дозы облучения не установлена. Выделение тепловой энергии происходило в две стадии: на первой стадии (до ~660°C) наблюдался в целом рост теплового эффекта; на второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (поглощенная доза 45,0 кГр), на 2 576 Дж/г превышает тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия, что в 6 раз превышает стандартную теплоту плавления алюминия (400 Дж/г) [15].

Таким образом, облучение нанопорошка алюминия потоком ускоренных электронов с энергией до 360 кэВ приводит к увеличению запасенной

в нанопорошке энергии и может быть использовано для улучшения термохимических параметров нанопорошка алюминия.

Литература

1. *Korshunov A.V.* Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen // *Russ. J. Phys. Chem.* 2011. № 85. P. 1202–1210.
2. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности : пер. с нем. М. : ИЛ, 1962. Ч. 1. 416 с.
3. *Hunt W.H.* New directions in aluminum-based P/M materials for automotive applications // *Inter J. Powd. Metal.* 2000. № 36. P. 50–56.
4. *Beaumont F.V.* Aluminum P/M: Past, present and future // *Inter. J. Powd. Metal.* 2000. № 6. P. 41–44.
5. *Ильин А.П., Рюм Л.О., Мостовицков А.В.* Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // *Журнал технической физики.* 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
6. *Gromov A.A., Teipel U.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2014.
7. *Лидоренко Н.С., Сидякин А.В.* О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках // *ДАН СССР.* 1972. Т. 202, № 3. С. 566–569.
8. *Ильин А.П., Мостовицков А.В., Тимченко Н.А.* Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // *Физика горения и взрыва.* 2013. Т. 49, № 3. С. 72–76.
9. *Gromov A.A., Chukhlomina L.N.* Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Weinheim : Wiley-VCH, 2014.
10. *Egorov I., Esipov V., Remnev G. [et al.]* A high-repetition rate pulsed electron accelerator // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 2013. № 20. P. 1334–1339.
11. *Egorov I.S., Kaikanov M.I., Lukonin E.I. [et al.]* The Astra repetitive-pulse electron accelerator // *Instruments and Experimental Techniques.* 2013. № 56. P. 568–570.
12. *Egorov I.S., Esipov V.S., Lukonin E.I. [et al.]* A self-triggering system for a cold-cathode thyratron in a pulse voltage generator // *Instruments and Experimental Techniques.* 2014. № 58. P. 64–66.
13. *Ильин А.П., Мостовицков А.В., Рюм Л.О.* Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // *Письма в Журнал технической физики.* 2011. Т. 37, вып. 20. С. 49–53.
14. *Korshunov A.V., Il'in A.P., Radishevskaya N.I., Morozova T.P.* The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 84. P. 1576–1584.
15. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y. : Hemisphere Publishing Corp., 1989.

Авторский коллектив:

Егоров Иван Сергеевич, канд. техн. наук, младший научный сотрудник Лаборатории № 1 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: genchem@mail.ru.

Ильин Александр Петрович, доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: genchem@mail.ru.

Мостовицков Андрей Владимирович, канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: pasembellum@mail.ru.

Захарова Маргарита Анатольевна, магистрант кафедры общей физики Национального исследовательского Томского политехнического университета. E-mail: tibiboreth@gmail.com.

A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.S. Egorov, M.A. Zakharova

National Research Tomsk polytechnic university (Tomsk, Russia)

**The modification of thermochemical parameters
of aluminum nanopowder after irradiation
by accelerated electron beam**

In the course of conversion metals into nanodisperse state the emergence of new nanopowders properties was observed, including the energy storage by nanopowders. Herewith, the energy stored is related to nanoparticles surface energy, as well as the energy may be stored in their structure. The energy stored in a surface is limited by nanoparticle stability. If the particle diameter is less than 30 nm, it cannot be stabilized in the air. An assumption about the existence of double electric layer which has a pseudocapacity was made based on the results of experiment in which there was a protective film thickness reducing by particle size decreasing.

The interest in aluminum powders and nanopowders is growing due to their usage as sintering aids in the powder metallurgy, as high-energy additives in propellants and pyrotechnics mixtures. Furthermore, the development and spreading of 3D printing technologies requires the creation of powder materials capable of sintering at low heating energy and for a short period of time. One of possible solutions to this problem is to irradiate powder materials with high-flow of electrons, which leads to energy storage in nanopowder.

The aim of this work was to establish the accelerated electron beam irradiation effect patterns on the quantity of aluminum nanopowder stored energy and other oxidation parameters of the aluminum nanopowder.

It was found that the oxidation starts at the temperature in the range from 410 to 460°C and independent on the radiation dose. The degree of oxidation varied from 44.4 to 58.3% and its dependence on the radiation dose was not established. The heat energy release occurred in two stages: at the first stage (up to ~ 660° C) in general the increase of the thermal effect was observed. At the second oxidation stage of irradiated aluminum nanopowder the growth of the thermal effect also observed. The peak of heat effect achieved by irradiation (45.0 kGy absorbed dose) was 2576 J/g higher than the thermal effect for non-irradiated aluminum nanopowder. This quantity is 6 times greater than the standard aluminum melting heat (400 J/g).

Keywords: *aluminum nanopowder, electron beam, stored energy, sintering aids, nanopowder, powder materials.*

References

1. Korshunov, A.V. (2011) Influence of dispersion aluminum powders on the regularities of their interaction with nitrogen. *Russian Journal Physical Chemistry*. 85. pp. 1202-1210. DOI: 10.1134/S0036024411070156
2. Hauffe, K. (1962) *Reaktsii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti* [Reactions in and on solids]. Translated from German. Moscow: IL.
3. Hunt, W.H. (2000) New directions in aluminum-based P/M materials for automotive applications. *International Journal of Powdered Metal*. 36. pp. 50-56. DOI: 10.4271/2000-01-0333
4. Beaumont, F.V. (2000) Aluminum P/M: Past, present and future. *International Journal of Powdered Metal*. 6. pp. 41-44.

5. Il'in, A.P., Root, L.O. & Mostovshchikov, A.V. (2012) Povyshenie zapasennoy energii v nano-poroshkakh metallov [The rise of energy accumulated in metal nanopowders]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 82(8). p. 140-142.
6. Gromov, A.A. & Teipel, U. (2014) *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
7. Lidorenko, N.S. & Sidyakin, A.V. (1972) O vozmozhnosti vozniknoveniya teplovogo vzryva v tonkikh metallicheskih poroshkakh [About the possibility of thermal explosion in thin metal powders]. *DAN SSSR – The Proceedings of the USSR Academy of Sciences*. 202 (3). pp. 566-569.
8. Il'in, A.P., Mostovshchikov, A.V. & Timchenko, N.A. (2013) Izuchenie posledovatel'nosti fazoobrazovaniya pri gorenii pressovannogo nanoporoshka alyuminiya v vozdukh s primeneniem sinkhrotronnogo izlucheniya [Phase formation sequence in combustion of pressed aluminum nanopowder in air studied by synchrotron radiation]. *Fizika goreniya i vzryva*. 49(3). pp. 72-76.
9. Gromov, A.A. & Chukhlomina, L.N. (2014) *Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
10. Egorov, I., Esipov, V., Remnev, G. et al. (2013) A high-repetition rate pulsed electron accelerator. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 20. pp. 1334-1339. DOI: 10.1109/TDEI.2013.6571453
11. Egorov, I.S., Kaikanov, M.I., Lukonin, E.I. et al. (2013) The Astra repetitive-pulse electron accelerator. *Instruments and Experimental Techniques*. 56. pp. 568-570. DOI: 10.1134/S0020441213050035
12. Egorov, I.S., Esipov, V.S., Lukonin, E.I. et al. (2014) A self-triggering system for a cold-cathode thyatron in a pulse voltage generator. *Instruments and Experimental Techniques*. 58. pp. 64-66. DOI: 10.1134/S0020441215010169
13. Il'in, A.P., Mostovshchikov, A.V. & Root, L.O. (2011) Growth of aluminum nitride single crystals under thermal explosion conditions. *Technical Physics Letters*. 37(10). pp. 965-966. DOI: 10.1134/S1063785011100208
14. Korshunov, A.V., Il'in, A.P., Radishevskaya, N.I. & Morozova, T.P. (2010) The kinetics of oxidation of aluminum electroexplosive nanopowders during heating in air. *Russian Journal of Physical Chemistry*. A. 84. pp. 576-1584. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S0036024410090244>
15. Cox, J.D., Wagman, D.D. & Medvedev, V.A. (1989) *CODATA Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp.

Information about authors:

Mostovshchikov Andrei V., Researcher, Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: pasembellum@mail.ru.

Ilyin Alexander P., Professor, Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: ilyin@tpu.ru.

Egorov Ivan S., Junior Researcher, Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: genchem@mail.ru.

Zakharova Margarita A., Master student, Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30. E-mail: tibiboreth@gmail.com.

УДК 661.183.6:661.99

DOI: 10.17223/24135542/2/2

Р.А. Зотов¹, А.А. Бабина¹, А.Н. Синельников¹, И.А. Курзина²

¹ ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)

Сравнительное комплексное исследование промышленных синтетических гранулированных цеолитов

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ (проект № 8.2.03.2015).

Статья посвящена выбору синтетических цеолитов, представленных на рынке адсорбентов как зарубежными, так и отечественными производителями. Определены основные характеристики промышленных синтетических гранулированных цеолитов типа NaA: насыпная плотность, прочность на раздавливание и на истирание, водостойкость, динамическая емкость по парам воды в лабораторных условиях. В заключении сделан вывод о возможности выбора лучших цеолитных адсорбентов. Результаты, полученные в данной работе, могут применяться в дальнейших исследованиях.

Ключевые слова: синтетические гранулированные цеолиты типа NaA; осушка попутного нефтяного газа; адсорбционные и физико-механические свойства цеолитов типа NaA.

Введение

Влага, содержащаяся в углеводородном сырье (УВС), может оказывать значительное влияние на эффективность многих технологических процессов. В связи с этим потребители предъявляют достаточно жесткие требования по температуре точки росы попутного нефтяного газа (ПНГ), поступающего на переработку. Помимо этого, осушка попутного нефтяного газа необходима при его транспортировке с целью предотвращения образования гидратов углеводородных газов и водяных пробок [1]. Для осушки ПНГ в промышленности традиционно используют синтетические цеолиты типа KA и NaA. Выбор типа цеолита происходит в зависимости от примесей, содержащихся в ПНГ. Так, цеолиты типа NaA при прочих равных параметрах (размер гранул, насыпная плотность и др.) характеризуются динамической емкостью по парам воды более 150–160 мг/см³, а калиевая форма цеолита – всего 130–140 мг/см³. Но при этом натриевая форма цеолита адсорбирует метанол и CO₂, в то время как калиевая форма цеолита практически не адсорбирует ни того, ни другого.

На ряде газоперерабатывающих предприятий (ГПЗ), входящих в состав компании ПАО «СИБУР-Холдинг», используются цеолиты типа NaA. Причем зачастую при выборе цеолита компания ориентируется на опыт предыдущей работы, покупая из года в год цеолит одного и того же производителя. Однако рынок цеолитов достаточно конкурентоспособный, на

нем представлены как цеолиты отечественных производителей, так и зарубежных, как продукты в виде шариков, так и в виде цилиндров (экструдатов). К тому же предлагаемые продукты зачастую отличаются фазовым и элементным составом, текстурными и прочими характеристиками. Все эти факторы влияют на важные для промышленного применения показатели – динамическую емкость по парам воды, прочностные характеристики, коксуемость, скорость дезактивации в циклах сорбция–регенерация. В связи с этим была сформулирована цель данной работы: поиск эффективных адсорбентов среди промышленных образцов и выдача рекомендаций для ГПЗ по выбору промышленных цеолитов.

Центр осушки УВС НИОСТ

В состав ПАО «СИБУР-Холдинг» входит научный центр по химическим технологиям – ООО «НИОСТ», который занимается разработкой продуктов и технологий в области полимеров, органического и нефтехимического синтеза и специальной химии, а также ведет поисковые исследования по всем этим направлениям. На базе ООО «НИОСТ» для решения задачи по выбору сорбента был создан центр осушки УВС, который плотно сотрудничает с химическим факультетом Томского государственного университета.

Экспериментальная часть

В работе были определены такие характеристики цеолитов (Более подробно методики анализа приведены в документе «Регламент на проведение входного контроля синтетических гранулированных цеолитов КА и NaA, используемых для процесса осушки нефтяных попутных газов в ОАО «СибурТюменьГаз», 2008 г.), как:

- насыпная плотность (ТУ 2163-0003-1528521-2006, вибратор DensiTap IG/4);
- средний размер гранул (ТУ 2163-0003-1528521-2006);
- механическая прочность на раздавливание для гранул-экструдатов (ТУ 2163-0003-1528521-2006, прибор ПК-21 Линтел);
- механическая прочность на раздавливание для гранул-шариков (ASTM D 4179 – 11, прибор Crush-BK);
- механическая прочность на истирание (ASTM D 4058–96, абразиметр Rotab-AS/S);
- водостойкость гранул (ТУ 2163-0003-1528521-2006);
- динамическая емкость по парам воды (ТУ 2163-0003-1528521-2006, лабораторная адсорбционная установка).

Показатели определялись для ряда промышленных цеолитов типа NaA, предоставленных в НИОСТ как российскими, так и зарубежными производителями для тестирования. В связи с необходимостью соблюдения конфиденциальности информации образцам присвоен буквенный код. Стоит отметить, что для тестирования были получены образцы от таких ведущих

производителей цеолитов, как KNT Group (Россия), BASF (Германия), HaiHua Industry Group (Китай), UOP (США) и некоторых других.

Результаты и их обсуждение

Результаты сравнительного тестирования 14 образцов российских и зарубежных цеолитов представлены в табл. 1 и 2. Во второй строке таблиц приведены требования основных потребителей цеолитных адсорбентов в ПАО «СИБУР-Холдинг» – газоперерабатывающих заводов (согласно регламенту на проведение входного контроля синтетических гранулированных цеолитов КА и NaA, используемых для процесса осушки нефтяных попутных газов) – к характеристикам осушителей. Необходимо отметить, что на большинстве российских ГПЗ традиционно применяют цеолиты, имеющие цилиндрическую форму гранул, в то время как за рубежом зачастую используют цеолиты в виде шариков. В связи с этим обстоятельством регламентированные значения приведены только для цилиндрических гранул.

Таблица 1
Результаты исследования физико-механических характеристик
цеолитов натриевой формы

Образец	d , мм	ρ , г/см ³	H , кг/мм ²	Истираемость, %	Водостойкость, %
Форма гранул – экструдат (гранулы цилиндрической формы)					
Требования потребителей	$2,9 \pm 0,3$	$0,80 \pm 0,05$	Не менее 1,5	Не более 1,2	Не менее 99,0
А	2,9	0,85	2,2	1,2	99,9
Б	1,7	0,85	6,2	0,3	99,8
В	2,9	0,83	3,1	0,4	99,8
Г	2,5	0,81	5,7	0,2	99,9
Д	3,1	0,82	10,4	1,0	>99,9
Е	3,2	0,80	2,0	0,9	>99,9
Ж	3,0	0,75	2,1	0,2	>99,9
З	3,1	0,80	1,5	1,3	99,9
Форма гранул – шарики					
И	2,5–5,0	0,86	1,1	16,95	>99,9
К	2,5–5,0	0,74	0,5	0,03	>99,9
Л	1,6–2,6	0,81	0,8	0,02	>99,9
М	3,0–5,0	0,73	0,4	0,01	>99,9
Н	2,5–5,0	0,80	0,5	0,02	99,8
О	2,5–5,0	0,80	0,5	0,02	99,9

Примечание. d – диаметр гранул; ρ – насыпная плотность; H – прочность на раздавливание.

Как видно из табл. 1, для цеолита А определенный диаметр ниже регламентированного, а для цеолита З наблюдается несколько завышенное значение истираемости. По всем же остальным характеристикам цеолиты, имеющие цилиндрическую форму гранул, полностью соответствуют требованиям регламента. Стоит отдельно отметить цеолит Д, обладающий чрезвычайно высокой прочностью на раздавливание.

При анализе характеристик цеолитов с формой гранул-шариков заметно, что для образцов И, К, М наблюдается отличие в насыпной плотности. По прочности на раздавливание видно, что максимальным значением обладает цеолит И. Однако для этого же образца наблюдается сильно завышенное значение истираемости, что является неприемлемым для осушителя, загружаемого в промышленный адсорбер.

Необходимо отметить, что в промышленности цеолиты получают по двум технологиям: со связующим либо без него. В первом случае получаемый образец характеризуется меньшим значением прочности на раздавливание при более высокой прочности на истирание (низкой истираемости). Исходя из этого, можно предположить, что цеолит З, а также все цеолиты-шарики, за исключением цеолитов И и Л, получены по технологии с применением связующего. Однако введение связующего обычно негативно сказывается на значении динамической емкости по парам воды [2].

Из результатов, представленных в табл. 2, можно отметить высокое значение ТТР, достигаемое при осушке газа промышленными цеолитами. По значению динамической емкости можно выделить группу цеолитов, которые не обеспечивают требуемого значения: это образцы Е, Ж, З, Н, О.

Таблица 2

Результаты определения адсорбционной емкости образцов цеолитов по парам воды в лабораторных условиях

Образец	Форма гранул	ТТР через 1 ч, °С	Максимум ТТР, °С	ДЕ, мг/см ³	Количество циклов до падения ДЕ ниже 140 мг/см ³
Требования потребителей	э	—	—	140	—
А	э	–70...–93	–95	202	>20
Б	э	–76...–85	–86	186	17
В	э	–75...–89	–89	159	12
Г	э	–75...–80	–85	177	13
Д	э	–70...–84	–86	170	13
Е	э	–70...–80	–83	115	—
Ж	э	–72...–85	–86	135	—
З	э	–73...–85	–87	122	—
И	ш	–73...–84	–87	171	>20
К	ш	–75...–89	–89	133	—
Л	ш	–71...–90	–90	158	9
М	ш	–67...–81	–86	148	4
Н	ш	–74...–82	–89	119	—
О	ш	–73...–76	–81	104	—

Примечание. ТТР – температура точки росы; ДЕ – динамическая емкость.

Для того чтобы рекомендовать цеолиты для промышленного применения на предприятиях ПАО «СИБУР-Холдинг», необходимо не только измерить начальную динамическую емкость цеолита, но и провести длительные циклические испытания, которые позволят сравнить стабильность работы образцов. Такие испытания были проведены в центре осушки УВС НИОСТ на лабора-

торной адсорбционной установке. Количество циклов работы каждого цеолита до потери им регламентированного значения динамической емкости представлено в табл. 2. Интересен образец И, обладающий высокой начальной динамической емкостью, высокой стабильностью работы, но не соответствующий требованиям по истираемости, предъявляемым к промышленным цеолитам. Возможно, что при получении данного образца не были соблюдены какие-либо технологические условия, что сказалось на его физико-механических свойствах. Среди образцов необходимо отметить группу цеолитов – А, Б, В, Г и Д, которые работают длительное время без потери динамической емкости. Эти образцы могут быть использованы на ГПЗ, однако для более обоснованного выбора цеолитов необходимо провести дальнейшие пилотные испытания вышеобозначенных образцов в условиях, приближенных к промышленным. Такое исследование в будущем поможет оценить не только скорость дезактивации цеолита, но и коксуемость материала при работе на реальном УВС.

Заключение

Впервые проведено сравнительное исследование широкого круга промышленных синтетических гранулированных цеолитов как отечественного, так и зарубежного производства. Показано, что по совокупности свойств для загрузки в промышленные адсорберы могут быть рекомендованы только некоторые цеолиты. Необходимо отметить, что работа в данном направлении будет продолжена, и следующим ее этапом станет тестирование выбранных на лабораторном исследовании цеолитов на пилотной установке.

Литература

1. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. 296 с.
2. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.

Авторский коллектив:

Зотов Руслан Анатольевич – канд. хим. наук, директор по направлению нефте- и газохимии ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: ZotovRA@niost.sibur.ru.

Бабина Анастасия Александровна – канд. хим. наук, внс лаборатории гетерогенного катализа ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: epiphanovaaa@mail.ru.

Синельников Александр Николаевич – канд. хим. наук, снс лаборатории гетерогенного катализа ООО «НИОСТ» (г. Томск, Россия). E-mail: SinelnikovAN@niost.sibur.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 14-19. DOI: 10.17223/24135542/2/2

R.A. Zotov¹, A.A. Babina¹, A.N. Sinelnikov¹, I.A. Kurzina²

¹ LLC «NIOST Sibur» (Tomsk, Russia)

² National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

The comprehensive comparative study of industrial synthetic granulated zeolites

The article is describing a selection process of the commercial zeolite-based adsorbents, which are optimal for drying of the associated petroleum gas (APG). The

series of commercial zeolite adsorbents made in the form of extrudates (A-3) or of a spherical shape (II-O) have been subjected to a number of the lab scale tests, defining such important characteristics of the commercial synthetic granulated zeolites 4A as bulk density, crush and attrition strength, resistance to water, dynamic water vapor capacity. The crush tests have shown that all extrudates have crush strength above consumer requirements. It has been noticed that among the series of the spherical shaped zeolites the zeolite II has best crush strengths, but the attrition of the same zeolite is very high and incompatible with the technology requirements. Based on the defined mechanical characteristics of the zeolites it has been proposed that the zeolite 3 and all spherical shaped zeolites except II and II made with the use of a binder that might negatively effect on the dynamic water vapor capacity. In order to be able to recommend tested zeolites for the industrial use the series of continuous tests with repeating water vapors adsorption-zeolite regeneration cycles have been made on the automated lab scale pilot adsorption plant. The adsorbents E, Ж, 3, H, O appeared to be inappropriate for the industrial use as drying agents for APG. On the contrary, the drying agents A-II function for a continuous time without a noticeable loss of the dynamic water vapor capacity. The zeolites A and II from the investigated series displayed the largest number of the adsorption-regeneration cycles, more than 20. Taking in account that the adsorbent II has low attrition strength, it might be assumed that this adsorbent was made with faults in its preparation procedure. Nevertheless, for a better selection of commercial adsorbents most suitable for drying of APG additional pilot scale tests are required in conditions, which are close to those used in industry in the oil and gas processing plants. Such tests should also be helpful to define not only the deactivation rate of the zeolites but also the degree of the coke formation on the exploited for drying of APG adsorbents. It has been shown that the applied lab scale methods can be used for the selection of the optimal zeolites for drying of APG with purpose to subject the selected adsorbents for further pilot scale tests. Results obtained in the present work can be used in the further studies on the subject.

Keywords: synthetic zeolites; drying of APG; physical; mechanical and adsorption properties of zeolites 4A.

References

1. Byk, S.Sh., Makogon, Yu.F. & Fomina, V.I. (1980) *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow: Khimiya.
2. Neymark, I.E. (1982) *Sinteticheskie mineral'nye adsorbenty i nositeli katalizatorov* [Synthetic mineral adsorbents and catalyst carriers]. Kiev: Naukova dumka.

Information about authors:

Zotov Ruslan A., Cand. Sci. (Chem.), Director for Petroleum and Gas Chemistry, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: ZotovRA@niost.sibur.ru.

Babina Anastasia A., Cand. Sci. (Chem.), Leading Senior Researcher, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: epiphanovaaa@mail.ru.

Sinelnikov Alexander N., Cand. Sci. (Chem.), Leading Senior Researcher, LLC «NIOST Sibur», 634067, Kuzovlevskii trakt 2, build. 270, Tomsk, Russia. E-mail: SinelnikovAN@niost.sibur.ru.

Kurzina Irina A., Professor of Science, Head of Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kurzina99@mail.ru.

УДК 541.139:666.9.015.7

DOI: 10.17223/24135542/2/3

**Ю.С. Саркисов¹, Н.П. Горленко¹, В.Н. Сафронов¹, С.А. Кугаевская¹,
М.А. Ковалева¹, Т.А. Ермилова¹, Д.А. Афанасьев²**

¹ *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» (г. Томск, Россия)*

Температурные отклики воды и водных растворов на внешнее воздействие магнитным полем

В работе приведены исследования изменения свойств и структуры воды и водных растворов при внешнем воздействии циклическим магнитным полем. Методами рН-метрии, визуализации тепловых потоков на поверхности жидкости, УФ-спектроскопии показано, что активирование внешним низкочастотным магнитным полем приводит к увеличению кислотности среды, к проявлению эбулиомантного эффекта, заключающегося в повышении температуры поверхностного слоя воды, и к повышению оптической плотности воды. Наблюдаемые эффекты объясняются образованием фрактальных ячеистых структур, диспергированием наиболее крупных кластеров воды на более мелкие фрагменты.

Ключевые слова: *вода; водные растворы; кислотность среды; кластеры; магнитное поле.*

Введение

Влияние магнитного поля на воду и водные среды различного состава и происхождения до сих пор остается слабо изученным и вызывает острые дискуссии среди ученых как в нашей стране, так и за рубежом [1–5]. Современные достижения физики конденсированного состояния вещества позволяют утверждать, что вода и водные растворы электролитов проявляют высокую чувствительность даже к слабым внешним воздействиям путем изменения своих свойств и структуры [6].

С использованием информационных технологий и инфракрасной техники для наблюдения водных поверхностей удалось надежно зафиксировать ячеистые макроструктуры, возникающие при конвекции воды. Тепловидение позволяет не только наблюдать неразличимые глазом структуры воды, но и регистрировать динамику их изменения [7]. Наибольшее распространение получили инфракрасные камеры с температурной чувствительностью 0,02°C, временным разрешением 100–200 кадров в секунду, и пространственным разрешением $(3–5) \times 10^{-5}$ м, основанные на матричной регистрации сигналов [6].

Очевидно, что сопоставление при прочих равных условиях тепловизионных изображений контрольного и обработанного магнитным полем образцов воды представляет значительный теоретический и практический интерес.

В этой связи установление закономерностей изменения физико-химических свойств воды при понижении или повышении температуры

при атмосферном давлении приобретает особую актуальность. В работе [8] показано, что при понижении температуры кислотность воды возрастает, а при повышении наблюдается ее увеличение (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Зависимость показателя ионного произведения воды
и кислотности растворов от температуры**

Температура, °С	Ионное произведение воды	pH
0	$1,139 \times 10^{-16}$	7,97
18	$5,702 \times 10^{-15}$	7,11
25	$1,008 \times 10^{-14}$	7,00
50	$5,474 \times 10^{-14}$	6,63
100	$5,900 \times 10^{-13}$	6,12

Магнитная обработка воды, очевидно, также должна приводить к изменению температуры и pH среды.

Материалы и методы исследования

В работе исследовались дистиллированная, водопроводная и минеральные воды разного состава как в обычном, так и в газонаполненном состоянии. Составы водных сред и их свойства приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Химический состав жидких сред

Тип воды	Химический состав, мг/л							Общая минерализация, мг/л
	Анионы			Катионы			Примеси, мг/л	
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	$\frac{Na^+}{+R^+}$		
Хлоридно-гидрокарбонатная натриевая (газированная)	300–600	900–1 100	150–250	≤50	≤25	500–800	–	2 000–3 000
Гидрокарбонатная натриевая (газированная)	0–19	170–300	0–19	0–6	1–10	90–140	H ₂ SiO ₃ 25–50	330–600
Хлоридно-карбонатная (газированная)	220–600	440–700	–	0,5–25	6–30	320–410	H ₂ SiO ₃ 10–25	1 000–1 800
Гидрокарбонатная хлоридная натриевая (газированная)	65–75	25–35	≤10	≤75	≤50	800–1 100	–	2,3–3,3
Гидрокарбонатно-хлоридная натриевая (среднегазированная)	1 000–1 800	100–900	≤10	≤10	≤50	1 000–1 400	–	2 700–4 200
Гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-натриевая (газированная)	300–500	1 000–2 000	900–1 700	≤100	300–400	700–1 200	H ₂ SiO ₃ 30–90	3 200–5 800

Измерения значений pH проводили на микропроцессорном лабораторном pH-метре pH-211 производства HANNA Instruments.

Тепловизионные изображения получены на тепловизоре Flir B335 со следующими основными характеристиками (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Основные характеристики тепловизора Flir B335

Диапазон измерений температуры	-20°C ... +120°C
Температурная чувствительность	50 мК
Частота кадров	9/30 Гц
Тип детектора	Матрица в фокальной плоскости, неохлаждаемый микроболометр 320 × 240 пикселей

Цикловая магнитная обработка воды проводилась в устройстве с индукцией поля в центре канала перемещения жидкости, равной 40 мТл, согласно технологическому регламенту, описанному в [9].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты pH-метрических исследований приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Изменение pH водных сред после различных циклов магнитной обработки

t, °C	Тип воды	Число циклов				
		0	5	10	15	20
23,5	Дистиллированная вода	6,31	6,38	6,28	6,23	6,33
23,7	Водопроводная вода	7,69	7,79	7,95	8,06	8,10
22,5	«Касмалинская»	5,98	6,36	6,56	6,82	7,10
22,6	«Каинская» (содержит природный йод)	6,62	6,62	7,05	7,27	7,50
22,5	Санаторий «Чажемто»	6,41	6,65	6,82	7,04	7,08
21,8	«Благая весть»	7,17	7,45	8,25	7,83	7,97
22,0	«Дальний ключ» (Ag)	8,16	8,34	7,82	8,27	8,26
21,1	Contrex	7,59	7,67	7,91	7,87	8,03
21,4	VitteL	7,77	7,84	9,51	7,97	8,02
34,0	«Омега» (негазированная)	9,55	9,51	—	9,50	9,49
11,0	«Омега» (негазированная)	9,63	—	—	9,46	—
21,0	«Омега» (газированная)	9,59	9,48	9,42	9,42	9,42
10,0	«Омега» (газированная)	5,34	5,32	5,45	5,59	5,78
22,1	«Омега» (газированная)	5,92	6,13	6,33	6,56	6,67
23,6	«Карачинская»	6,66	6,88	7,11	7,37	7,65
23,6	«Новотерская»	6,93	7,17	7,50	7,80	7,87
23,6	«Меркурий»	6,22	6,51	6,75	6,98	7,20
23,7	Чистая вода питьевая (г. Бердск)	7,57	7,61	7,60	7,72	7,67
23,4	BonAqua негазированная	6,68	6,80	6,82	6,78	6,77
23,4	BonAqua среднегазированная	5,29	5,39	5,94	5,96	5,95
23,4	BonAqua сильногазированная	4,92	5,16	5,39	5,60	5,65

t, °C	Тип воды	Число циклов				
		0	5	10	15	20
20,4	Standart O ₂ sport	8,62	8,59	8,63	8,65	8,66
10,0	Водопроводная вода	6,89	7,15	7,34	7,50	7,60
20,0	Водопроводная вода	7,48	7,57	7,73	7,89	7,96
46,0	Водопроводная вода	7,53	7,61	7,8	7,11	8,13

Тепловизионные изображения дистиллированной воды до и после магнитной обработки приведены на рис. 1.

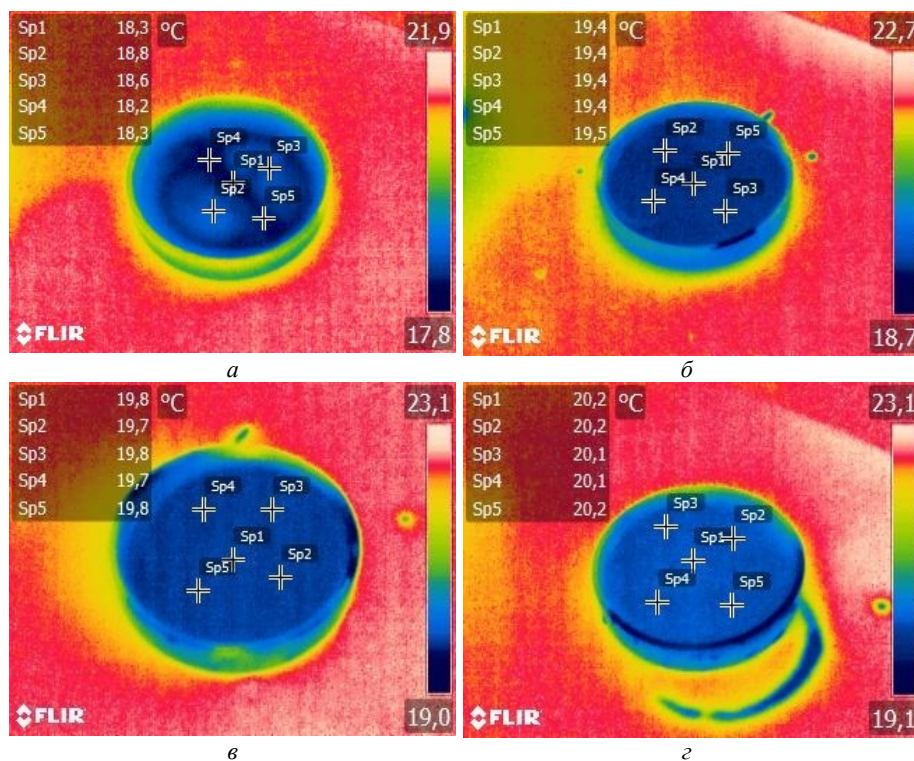


Рис. 1. Вариации температур на поверхности дистиллированной воды в зависимости от количества циклов магнитной обработки: а – контрольная вода (0 циклов); б – 5 циклов; в – 15 циклов; г – 25 циклов

Результаты и их обсуждение

Хорошо известно, что в воде могут происходить процесс структурирования молекул с образованием кластеров и обратный процесс их разрушения на более мелкие фрагменты. При этом фазовый переход «вода–лед» сопровождается заметным приростом доли структурированной воды. При

повышении температуры происходит разрушение ассоциатов и, как следствие, доля раздробленных фрагментов возрастает [8].

Как видно из табл. 1, при охлаждении воды рН возрастает, а при нагревании, наоборот, снижается. Следовательно, можно предположить, что рост рН водной среды – признак структурирования, а повышение кислотности – показатель разрушения водородных связей. Как видно из табл. 3, для всех типов исследуемых вод цикловая магнитная обработка в подавляющем большинстве случаев приводит к росту рН, т.е. к процессу структурирования. Это означает, что цикловая магнитная обработка должна приводить к повышению плотности водородных связей или к повышению оптической плотности исследуемой жидкой среды. Этот вывод полностью подтверждается данными, полученными нами в работах [10, 11], методами УФ-спектроскопии исследуемых объектов до и после цикловой магнитной обработки, представленными на рис. 2.

Сопоставление данных табл. 1 и 3 позволяет выдвинуть гипотезу о неслучайном изменении температуры воды после воздействия магнитным полем по сравнению с контрольным объемом воды. Обнаруженный в настоящей работе эффект повышения температуры с увеличением числа циклов магнитной обработки предлагается назвать эбулиомангнитным эффектом. Прецизионные измерения подтвердили выдвинутые предположения для большинства типов исследуемых вод.

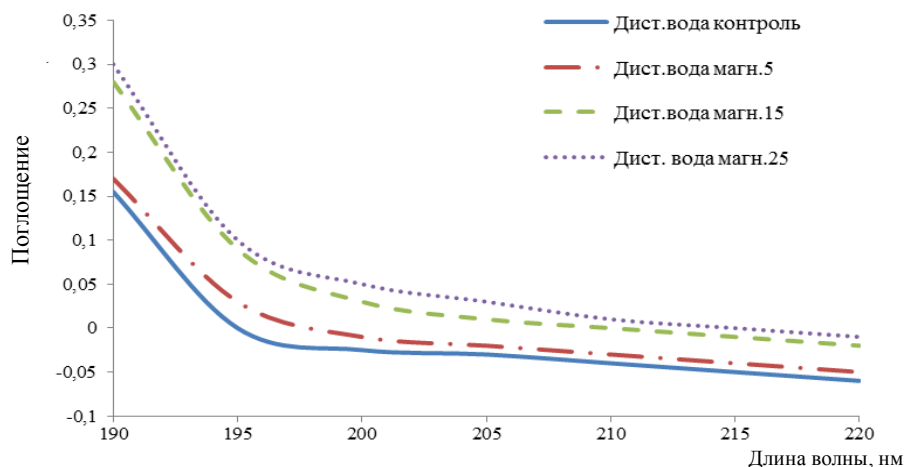


Рис. 2. УФ-спектры воды при циклической магнитной обработке воды

Известно, что магнитная обработка конденсированных сред приводит к диспергированию и разветвлению структур по фрактальному механизму [12, 13]. Особенно это характерно для твердых тел, как это показано, например, для кристаллов меди, оксида магния до и после магнитной обработки (рис. 3, 4).

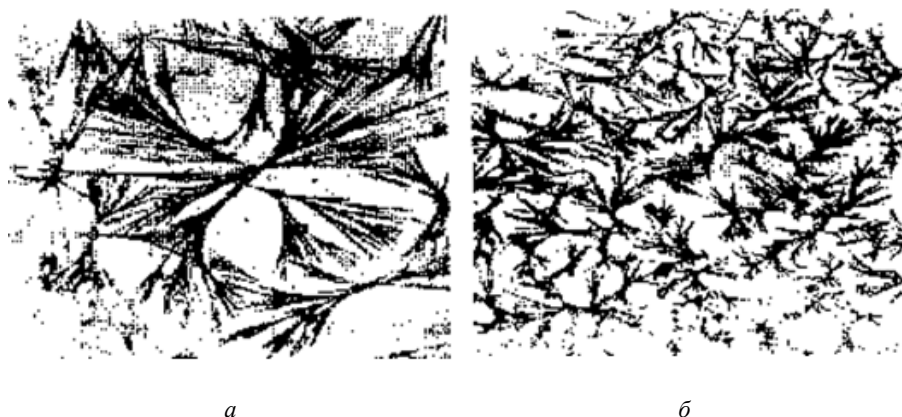


Рис. 3. Кристаллы гидроксида меди, полученные без (*a*) и при воздействии (*б*) постоянного магнитного поля (увеличение $\times 40$)

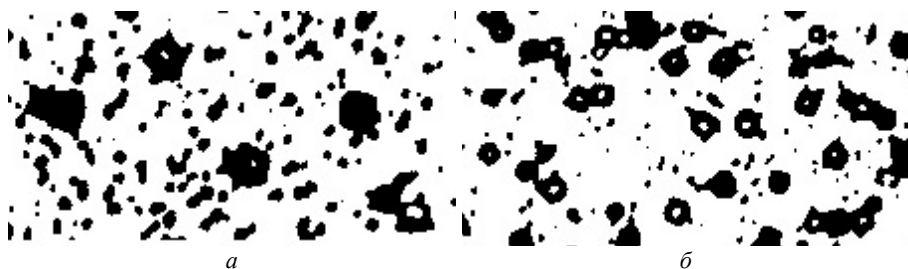


Рис. 4. Кристаллы карбоната магния, полученные без (*a*) и при воздействии (*б*) постоянного магнитного поля (увеличение $\times 40$)

Очевидно, что и для жидких сред этот эффект должен также иметь место. Как видно из рис. 1, после цикловой магнитной обработки тепловизионная фотография поверхности слоя воды имеет более разветвленную структуру и повышенную температуру (на $1\text{--}2^\circ\text{C}$) по сравнению с контрольной.

Отсюда вытекает, что магнитное поле стимулирует процессы самоорганизации в воде, одним из следствий чего и является изменение температуры среды.

Заключение

Цикловая магнитная обработка воды и водных сред приводит к проявлению эбулиомагнитного эффекта, сопровождающегося повышением температуры воды. Эбулиомагнитный эффект, по мнению авторов, связан с тем, что после магнитной обработки происходит диспергирование гигантских и наиболее крупных кластеров на более мелкие фрагменты. Подвижность раздробленных ассоциатов в воде намного превышает таковую для

кластеров в исходном (до магнитной обработки) состоянии. Как следствие, наблюдается рост температуры.

Цикловая магнитная обработка приводит к образованию фрактальных структур в воде, формированию ячеистых структур в случае конвекции воды, повышению оптической плотности водной среды и стимулирует процессы уплотнения водородных связей.

Литература

1. *Очков В.Ф.* Вода и магнит // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. № 10. С. 36–48.
2. *Горленко Н.П., Саркисов Ю.С.* Низкоэнергетическая активация дисперсных систем. Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. 264 с.
3. *Летников Ф.А., Кащеева Т.В., Минцис А.Ш.* Активированная вода. Новосибирск : Наука, 1976. 135 с.
4. *Пасько О.А., Семенов А.В., Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г.* Активированные жидкости, электромагнитные поля и фликер-шум. Их применение в медицине и сельском хозяйстве. Томск : Изд-во Том. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2009. 410 с.
5. *Мокроусов Г.М., Горленко Н.П.* Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск : Изд-во Том. гос. ун-та, 1988. 128 с.
6. *Воронов В.К., Подоплетов А.В.* Современная физика: Конденсированное состояние : учеб. пособие. М. : Изд-во ХИИ, 2008. 336 с.
7. *Иваницкий Г.Р., Деев А.А., Хижняк Е.П.* Структуры на поверхности воды, наблюдаемые с помощью инфракрасной техники // Успехи физических наук. 2005. Т. 175. С. 1207–1216.
8. *Равин-Щербо М.И., Новиков В.В.* Физическая и коллоидная химия : учебник для мед. ин-тов. М. : Высшая школа, 1975. 255 с.
9. *Сафронов В.Н., Кузавская С.А.* Оптимизация свойств цементных композитов при различных технологических приемах подготовки цикловой магнитной активации воды затворения // Вестник ТГАСУ. 2014. № 1. С. 85–99.
10. *Горленко Н.П., Сафронов В.Н., Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузавская С.А., Ермилова Т.А.* Магнитное поле как фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Ч. 1 : Теоретические предпосылки влияния магнитного поля на физико-химические процессы // Вестник ТГАСУ. 2015. № 3. С. 134–150.
11. *Сафронов В.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Абзаев Ю.А., Кузавская С.А., Ермилова Т.А.* Роль цикловой магнитной обработки воды затворения в управлении свойствами и процессами гидратации и структурообразования цементных систем // Вестник ТГАСУ. 2014. № 4. С. 135–148.
12. *Абзаев Ю.А., Сафронов В.Н., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Кузавская С.А., Ковалева М.А., Ермилова Т.А.* Магнитное поле как фактор управления свойствами и структурой цементных систем. Ч. 2 : Структурные характеристики минералов в ранние сроки твердения цементного камня при использовании магнитно-активированной воды затворения // Вестник ТГАСУ. 2015. № 4. С. 150–159.
13. *Huchler L.A., Mar P.E.* Non-Chemical Water Treatment System: Histories, Principles and Literature Review // International Water Conference. IWC-02-45. Pittsburgh, PA, 2002. P. 435–444.

Авторский коллектив:

Саркисов Юрий Сергеевич – профессор, д-р техн. наук, зав. кафедрой химии Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru.

Горленко Николай Петрович – профессор, д-р техн. наук, профессор кафедры химии Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: gorglen52@mail.ru.

Сафронов Владимир Николаевич – профессор, канд. техн. наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: v.n.safronov@mail.ru.

Кугаевская Софья Александровна – аспирант кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: somana@mail.ru.

Ковалева Маргарита Алексеевна – доцент, канд. техн. наук, доцент кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: xomoch28@mail.ru.

Ермилова Татьяна Александровна – магистрант кафедры строительных материалов и технологий Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: ermilovatatyana@icloud.com.

Афанасьев Дмитрий Александрович – снс Научно-исследовательской организации «Сибур-Томскнефтехим» (г. Томск, Россия). E-mail: a.dmitri.86@gmail.com.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 20-29. DOI: 10.17223/24135542/2/3

**Yu.S. Sarkisov¹, N.P. Gorlenko¹, V.N. Safronov¹, S.A. Kugaevskaya¹, M.A. Kovaleva¹,
T.A. Ermilova¹, D.A. Afanas'ev²**

¹ *Tomsk State University of architecture and Building (Tomsk, Russia)*

² *Research organization «SIBUR-Tomskneftekhim» (Tomsk, Russia)*

Temperature responses of water and aqueous solutions to the external magnetic field effect

The long-term research conducted into the properties of different types of aqueous media both in common and gas-filled states, shows that the magnetic field water cycling leads to pH increase at 5, 10, 15 and 25 number of cycles and 0,04 T field intensity. It is shown that the temperature decrease promotes the increase of acidity, while its increase leads to the acidity reduction. Supposedly, pH increase in aqueous media characterizes its structuring and increase of acidity indicates the destruction of hydrogen bonds. These effects are stipulated by the structural properties of water such as clustering and their destruction into smaller fragments. Indirectly that can be proved by the formation of more finer crystalline structures of copper and magnesium salts obtained from aqueous solutions exposed to magnetic field cycling rather than from untreated solutions. It is obvious that the behavior of water as well as the solid phase should be similar to the magnetic field since they relate to the same condensed state of matter.

Ultraviolet spectroscopy of distilled water shows that the magnetic field cycling results in the increase of optical density of water that indicates to strengthening of hydrogen bonds and structural modification of water.

Thermal images of the aqueous surface layer demonstrate a non-uniform and non-equivalent temperature distribution before and after the magnetic field cycling. The increase in the number of cycles provides the temperature increase, the difference is several degrees as compared to the test objects. The temperature measurements with accuracy of up to 0,02°C allow detecting the new effect that is suggested to call the ebullio magnetic effect. In the authors' opinion, this effect can be explained by the dispersion of large water clusters after its magnetic field cycling. Small fragments formed as a result, possess a mobility higher than the original associates. Therefore, the dispersion of water clusters in magnetic field is also highly probable. As conse-

quence, the increase of the aqueous medium temperature is observed. The experimental results are supported by those described in the literature concerning the formation in water of different fractals, Bernard cells, Turing structures, and other structural types.

The experimental findings allow expanding the theoretical ideas on a mechanism of interaction between the magnetic field cycling and aqueous solutions. New regularities of the ebullio magnetic effect can be discovered only after further investigations.

Key words: water; aqueous solutions; pH measurements; clusters; magnetic field cycling.

References

1. Ochkov, V.F. (2011) Voda i magnit [Water and magnet]. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*. 10. pp. 36-48.
2. Gorlenko, N.P. & Sarkisov, Yu.S. (2011) *Nizkoenergeticheskaya aktivatsiya dispersnykh system* [Low-energy activation of dispersion systems]. Tomsk: Tomsk State University of Architecture and Building.
3. Letnikov, F.A., Kashcheeva, T.V. & Mintsis, A.Sh. (1976) *Aktivirovannaya voda* [Activated water]. Novosibirsk: Nauka.
4. Pas'ko, O.A., Semenov, A.V., Smirnov, G.V. & Smirnov, D.G. (2009) *Aktivirovannye zhidkosti, elektromagnitnye polya i fliker-shum. Ikh primeneniye v meditsine i sel'skom khozyaystve* [Activated liquids, electromagnetic fields and flicker noise. Their applications in medicine and agriculture]. Tomsk: Tomsk State University of Control Systems and Radio Electronics.
5. Mokrousov, G.M. & Gorlenko, N.P. (1988) *Fiziko-khimicheskie protsessy v magnitnom pole* [Physicochemical processes in magnetic field]. Tomsk: Tomsk State University.
6. Voronov, V.K. & Podopletoy, A.V. (2008) *Sovremennaya fizika: Kondensirovannoe sostoyaniye* [Modern physics: Condensed matter]. Moscow: XII.
7. Ivanitskiy, G.R., Deev, A.A. & Khizhnyak, E.P. (2005) Struktury na poverkhnosti vody, nablyudaemye s pomoshch'yu infrakrasnoy tekhniki [Water surface structures detected by infra-red techniques]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*. 175. pp. 1207-1216.
8. Ravin-Shcherbo, M.I. & Novikov, V.V. (1975) *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya* [Physical chemistry and colloidal chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola.
9. Safronov, V.N. & Kugaevskaya, S.A. (2014) Optimizatsiya svoystv tsementnykh kompozitov pri razlichnykh tekhnologicheskikh priemakh podgotovki tsiklovoy magnitnoy aktivatsii vody zatvoreniya [Optimization of properties of cement composites at different magnetic activation techniques of mixing water]. *Vestnik TGASU – Vestnik of TSUAB*. 1. pp. 85-99.
10. Gorlenko, N.P., Safronov, V.N., Abzaev, Yu.A., Sarkisov, Yu.S., Kugaevskaya, S.A. & Ermilova, T.A. (2015) Magnitnoe pole kak faktor upravleniya svoystvami i strukturoy tsementnykh sistem. Ch. 1: Teoreticheskie predposylki vliyaniya magnitnogo polya na fiziko-khimicheskie protsessy [Magnetic field as factor of control for structure and properties of cement systems. Part 1. Theoretical prerequisites for magnetic effect on physicochemical processes]. *Vestnik TGASU – Vestnik of TSUAB*. 3. pp. 134-150.
11. Safronov, V.N., Gorlenko, N.P., Sarkisov, Yu.S., Abzaev, Yu.A., Kugaevskaya, S.A. & Ermilova, T.A. (2014) Rol' tsiklovoy magnitnoy obrabotki vody zatvoreniya v upravlenii svoystvami i protsessami gidratatsii i strukturoobrazovaniya tsementnykh sistem [Mixing water magnetic activation cycle effect on hydration and structure formation of cement systems]. *Vestnik TGASU – Vestnik of TSUAB*. 4. pp. 135-148.
12. Abzaev, Yu.A., Safronov, V.N., Sarkisov, Yu.S., Gorlenko, N.P., Kugaevskaya, S.A., Kovaleva, M.A. & Ermilova, T.A. (2015) Magnitnoe pole kak faktor upravleniya

- svoystvami i strukturoy tsementnykh sistem. Ch. 2: Strukturnye kharakteristiki mineralov v rannie sroki tverdeniya tsementnogo kamnya pri ispol'zovanii magnitno-aktivirovannoy vody zatvoreniya [Magnetic field as control for structure and properties of cement systems. Part 2. Structural properties of minerals at cement brick early hardening using mixing water magnetic activation]. *Vestnik TGASU – Vestnik of TSUAB*. 4. pp. 150-159.
13. Huchler, L.A., Mar, P.E. (2002) Non-Chemical Water Treatment System: Histories, Principles and Literature Review. *International Water Conference*. IWC-02-45. Pittsburgh, PA. pp. 435-444.

Information about authors:

Sarkisov Yurii Sergeevich, DSc; Professor; Head of Chemistry Department, Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: sarkisov@tsuab.ru.

Gorlenko Nikolai Petrovich, DSc; Professor; Chemistry Department, Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: gorlen52@mail.ru.

Safronov Vladimir Nikolaevich, PhD; Professor; Construction Engineering Technology Department; Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: v.n.safronov@mail.ru.

Kugaevskaya Sof'ya Aleksandrovna, Research Assistant; Construction Engineering Technology Department; Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: somana@mail.ru.

Kovaleva Margarita Alekseevna, PhD; A/Professor; Construction Engineering Technology Department; Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: xomoch28@mail.ru.

Ermilova Tat'yana Aleksandrovna, Undergraduate Student; Construction Engineering Technology Department; Tomsk State University of architecture and Building. E-mail: ermilovatatyana@icloud.com.

Afanas'ev Dmitrii Aleksandrovich, Senior Research Fellow; research organization 'SIBUR-tomskneftekhim'. E-mail: a.dmitri.86@gmail.com.

УДК 546.831:621.3.014

DOI: 10.17223/24135542/2/4

**Ю.И. Сухарев¹, И.Ю. Апаликова², В.О. Апаликов³,
Ю.Д. Мещерякова³, О.В. Леонова³, И.А. Засоба²**

¹ ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

² ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил
«Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия)

³ ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

Нелинейные системы на примере оксигидратов циркония

Процессы, протекающие в геле в процессе его старения, а именно: последовательный рост полимерных фрагментов, их деструкция и конформерные переходы гелевых фрагментов, т.е. структуризация и реструктуризация системы, обеспечивают временную периодичность свойств геля. Если рассматривать данную периодичность свойств с энергетической точки зрения, то мы имеем шумовые силовые пульсации в гелевых системах. Шумовые колебания системы – периодические временные изменения мгновенной динамической вязкости при течении гелей.

Ключевые слова: оксигидратный гель; самопроизвольный пульсационный ток; диффузный двойной электрический слой; расщепленная полимеризация; спайковый поток; оксигидраты циркония; гидратация цепи; гидратированные тетрамеры; шум нелинейной системы.

Введение

Как показал анализ реконструированных аттракторов, представленных в [1, 2], в ходе эволюции гель оксигидрата циркония претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену геометрии и интенсивности действующих в оксигидрате ионно-кластерных потоков. Кроме того, при этом часто меняется и характер их проявления. Согласно особенностям изменения СПТ (самопроизвольный пульсационный ток или ток самоорганизации) во времени (в течение двух месяцев жизни гидрогеля) с помощью платиновых или графитовых электродов можно условно выделить четыре временных интервала возраста образцов: первый (1–24 сут), второй (25–40 сут), третий (41–54 сут), четвертый (55–60 сут).

Относительно высокие значения токовых спайков могут свидетельствовать о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки, т.е. вытянутости гелевых макромолекул. При этом количество гидратной воды в гелевых образцах либо уменьшается, либо возрастает. Это устанавливается в работе методами термогравиметрии. Сложные структурные превращения полимерных цепей оксигидрата циркония начинают происходить на 35–40-е сут старения геля и связаны с формированием нестабильных образований, обусловленных отщеп-

лением бо́льших количеств воды, чем на 20–30-е сут. С увеличением длины цепи ее нестабильность только возрастает, что резко увеличивает вероятность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи и отщепления воды. При определенной критической длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлинённых, диффузных двойных электрических слоёв. При этом вполне понятен и пульсационный характер явлений отщепления воды. Именно эти реакции обнаруживаются при регистрации ионно-кластерных спайковых потоков в электрохимической ячейке. Малые значения токов определяют процессы нивелирования деструкции полимерной матрицы и ее дегидратации. Исходя из этих предположений, наиболее полимерно-«расщепленными» образцами, т.е. образованными большими токовыми амплитудами по модулю, можно считать гели оксигидрата циркония, выдержанные в маточном растворе в течение 25–40 сут (2-й временной интервал). В этой временной области наблюдаются самые большие значения пульсационного тока (сотни нА) и максимальная потеря массы.

Полимеризация гидратированных частиц приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных фрагментов. С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, а это в свою очередь увеличивает вероятность деструкции цепи [1, 3]. При определенной длине полимерной цепи происходит ее разрыв. Получившиеся в результате разрыва фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлинённых, диффузных ДЭС. Наблюдается периодический характер данных явлений. Таким образом, процессы, протекающие в геле в процессе его старения, а именно: последовательный рост полимерных фрагментов, их деструкция и конформерные (пептизационно-полимеризационные) переходы гелевых фрагментов, т.е. структуризация и реструктуризация системы, обеспечивают временную периодичность свойств геля. Если рассматривать данную периодичность свойств с энергетической точки зрения, то мы имеем шумовые силовые пульсации в гелевых системах [2]. Шумовые колебания системы – периодические временные изменения мгновенной динамической вязкости при течении гелей [3–5].

Экспериментальная часть

В ходе экспериментальной работы над проблемой импульсных токов (или кластерных потоков) самоорганизации оксигидратных систем были получены множественные отличающиеся кривые изменения токовых выплесков гелевой системы ГОЦ (гидратированный оксигидрат циркония) во времени [1–4]. Для количественной характеристики выплеска тока ГОЦ в экспериментах рассчитывалась некоторая величина ΔI , мкА по модулю

между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (2, 4). В работах [3, 4] впервые показано самопроизвольное появление токовых спайков [6] в оксигидратных гелевых системах. Явление это неизвестное, нами еще малоизученное, однако авторам удалось установить пульсационный, волнообразный характер проявления токовых выплесков.

Для дисперсных гелевых оксигидратных систем d - и f -элементов характерно структурирование, которое является результатом действия между макромолекулами оксигидратной фазы разнонаправленных сил электростатического отталкивания и межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса [7]. Взаимодействие между макромолекулами, как правило, осуществляется при участии дисперсионной электролитной среды, а следовательно, ДЭС макромолекул в пространстве между двух электропроводящих пластин (платиновых или графитовых), связанных электрической цепью для регистрации токовых спайков. Поэтому изменение в пространственной ориентации ДЭС (или структуры ДЭС) макромолекул, содержащих ионные заряженные частицы и молекулы воды, должно напрямую оказывать влияние на процессы структурной организации системы в целом.

При исследовании влияния времени созревания геля в маточном растворе на величину спайковых токовых выплесков использовали реактор большой емкости (20 л) для синтеза геля [9]. Эксперимент выполнялся следующим образом. Свежеприготовленный гелеобразный осадок выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 60 сут. Для исследования изменения тока в системе гель оксигидрата циркония отбирали ежедневно из реактора, помещали в электрохимическую ячейку, в нашем случае прямоугольную, и измеряли ток самоорганизации [2]. Очень упрощенно (схематически) эксперимент показан на рис. 1.

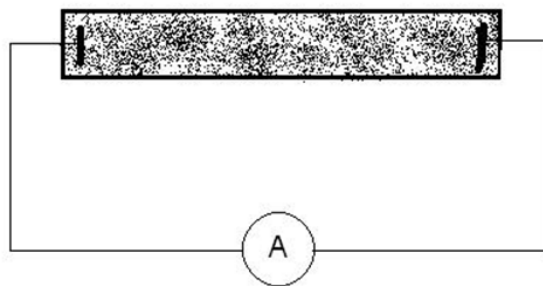


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, содержащая оксигидратный осадок

В процессе синтеза контролировали pH раствора и доводили его до заданного значения ($\text{pH} = 9,25$). Электрохимическую ячейку с оксигидратом закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ($T = 303 \text{ K}$). Все токоподводящие шины бронировали от внешних электромагнитных наводок.

После замера токов в системе гель переносили на фильтр «синяя лента», высушивали до воздушно-сухого состояния в течение месяца для по-

следующего термического анализа. Характерные примеры экспериментальных самопроизвольных пульсационных токов (СПТ) оксигидрата циркония, регистрируемые непрерывно в течение двух месяцев, представлены на рис. 2. Использовали ячейку с платиновыми электродами.

В ходе эволюции гель оксигидрата циркония претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионных потоков, а также меняется характер их проявления во времени. Как следует из полученных зависимостей СПТ, в течение двух месяцев жизни гидрогеля можно условно выделить четыре временных интервала (0–25, 25–40, 40–53 и более 53 сут). При этом наименьшими средними значениями амплитуды тока (M , нА) обладают образцы первого и последнего временного интервала, а максимумы токовых выплесков приходятся на второй и третий интервал. Конкурентные процессы полимеризационной сшивки, гидратации и деструкции (фрагментарного «расщепления») полимерных макромолекул геля оксигидрата циркония обуславливают его постоянную реструктуризацию. Таким образом, формирование во времени и пространстве новых «расщепленных» полимерных форм гелевой фазы приводит либо к выходу в окружающую дисперсионную среду ионов или гелевых олигомерных кластеров полимерной матрицы, либо к их связыванию частицами дисперсной фазы в процессе полимеризационного «расщепления» или гидратации [1, 2, 4, 5].

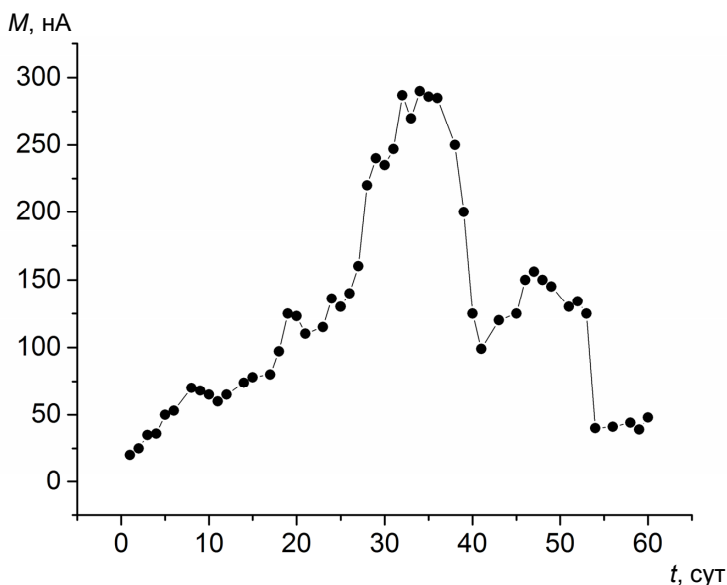


Рис. 2. Изменение средних значений тока в зависимости от времени выдержки цирконогеля в маточном растворе (платиновые электроды), где M – средний токовый выплеск, нА

При этом зарядовая емкость ДЭС (слой Гуи–Штерна) этих образований становится высокой вследствие их вытянутости, например спиралеобраз-

ной или смектической [3]. По-видимому, данные структуры должны быть близки к жидкокристаллическим [7]. Поэтому число заряженных кластеров, способных участвовать в ионно-молекулярных потоках, зависит от степени полимерной структурированности гелевой системы.

Таким образом, большие значения токов могут свидетельствовать о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки, т.е. вытянутости гелевых макромолекул. Малые значения токов определяют процессы нивелирования деструкции полимерной матрицы и ее дегидратации. Исходя из этих предположений, наиболее полимерно-«расщепленными» образцами, т.е. образованными большими токовыми амплитудами по модулю, можно считать гели оксигидрата циркония, выдержанные в маточном растворе в течение 25–40 сут (2-й временной интервал). В этой временной области наблюдаются самые большие значения пульсационного тока (сотни нА).

Следует заметить, что в представленных экспериментах значения токовых выплесков могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Дело в том, что поток катионных или анионных форм в геле, имеющий то или иное преимущественное направление, первоначально статистически равновероятен по направлению, в то время как прибор всегда считывает информацию строго определенным образом, а поэтому могут появляться и условно отрицательные значения.

Итак, расщепленную полимеризацию оксигидратов можно отождествить с соответствующими удлинёнными полимерными конформерами. Энергия перехода одного вида конформеров в другой находится на уровне тепловой энергии Больцмана. Это показано нами в [3, 7, 8]. При таких диссоционно-конформационных переходах степень гидратации и дегидратации конформеров может значительно различаться, следовательно, изменяется и величина ионно-кластерных потоков дисперсионной среды, определяющих самопроизвольные пульсационные всплески электротока в системе (см. рис. 1).

Таким образом, пульсационная картина СПТ есть отражение конформационно-структурного разнообразия геля.

Известно, что оксигидратные материалы представляют собой вещества, содержащие некоторое количество брутто-воды в своем составе, определяемое условиями синтеза и эволюции геля. Очевидно также, что вода, содержащаяся в оксигидратных материалах, определяет их структурно-морфологические особенности. Термолиз образцов оксигидрата циркония протекает в два этапа. Первому этапу соответствует эндотермический процесс (дегидратация), а второму – экзотермический эффект (раскалывание). Данные по термолизу оксигидрата циркония сведены в таблицу и показаны на рис. 3, 4.

Этап дегидратации, обусловленный отщеплением воды при нагреве образца, протекает в интервале температур: (50...350)°С с максимумом температур в пределах (136...163)°С. Для большей наглядности построена зависимость изменения максимумов температур дегидратации от времени старения геля в маточном растворе (рис. 4).

Некоторые параметры дегидратации образцов оксигидрата циркония

Возраст, сут	Температура максимума ($T_{\text{макс}}$), °C	Количество отщепленной воды, k , моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
1	$136,0 \pm 0,4$	$2,40 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,5$
2	$136,4 \pm 0,2$	$2,31 \pm 0,03$	$6,0 \pm 0,6$
3	$136,0 \pm 0,9$	$2,29 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,3$
4	$136,7 \pm 0,5$	$2,45 \pm 0,05$	$5,7 \pm 0,4$
5	$142,0 \pm 1,2$	$2,34 \pm 0,04$	$5,3 \pm 0,3$
6	$147,0 \pm 0,8$	$2,31 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$
8	$151,0 \pm 1,2$	$2,10 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,5$
9	$150,0 \pm 0,6$	$2,20 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,6$
10	$149,0 \pm 0,4$	$2,09 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,05$
11	$146,0 \pm 0,5$	$2,20 \pm 0,03$	$6,9 \pm 0,3$
12	$145,6 \pm 1,1$	$2,00 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,3$
14	$144,0 \pm 0,3$	$2,15 \pm 0,05$	$6,7 \pm 0,4$
15	$150,0 \pm 0,6$	$1,90 \pm 0,02$	$9,1 \pm 1,0$
17	$151,0 \pm 1,0$	$1,95 \pm 0,04$	$7,0 \pm 0,3$
18	$152,0 \pm 2,1$	$2,01 \pm 0,05$	$6,4 \pm 0,2$
19	$153,4 \pm 0,4$	$1,98 \pm 0,03$	
20	$150,0 \pm 0,3$	$1,97 \pm 0,02$	$6,9 \pm 0,5$
21	$147,0 \pm 0,5$	$1,98 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,7$
23	$146,0 \pm 0,2$	$1,81 \pm 0,01$	$8,0 \pm 1,0$
24	$146,5 \pm 0,5$	$1,80 \pm 0,01$	$8,1 \pm 1,0$
25	$147,0 \pm 0,9$	$2,03 \pm 0,03$	$6,4 \pm 0,3$
26	$151,0 \pm 0,7$	$2,00 \pm 0,02$	$6,1 \pm 0,5$
27	$154,0 \pm 1,5$	$1,80 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,7$
28	$157,1 \pm 1,1$	$1,69 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,5$
29	$163,0 \pm 1,2$	$1,76 \pm 0,01$	$11,2 \pm 1,0$
30	$159,0 \pm 0,9$	$1,74 \pm 0,02$	$9,4 \pm 0,5$
31	$155,2 \pm 1,3$	$1,76 \pm 0,02$	$9,3 \pm 0,5$
32	$154,3 \pm 0,8$	$1,74 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$
33	$159,0 \pm 0,7$	$1,84 \pm 0,04$	$8,1 \pm 0,3$
34	$160,0 \pm 1,1$	$1,72 \pm 0,02$	$9,5 \pm 0,5$
35	$158,0 \pm 0,9$	$1,66 \pm 0,02$	$7,8 \pm 1,0$
36	$157,1 \pm 0,8$	$1,95 \pm 0,04$	$6,1 \pm 0,5$
38	$156,0 \pm 0,4$	$1,87 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,3$
39	$153,2 \pm 0,3$	$2,02 \pm 0,01$	$6,2 \pm 1,0$
40	$145,4 \pm 0,2$	$2,10 \pm 0,01$	$5,2 \pm 1,0$
41	$142,1 \pm 0,5$	1	$5,1 \pm 0,5$
43	$144,4 \pm 0,4$	$2,10 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,5$
45	$151,2 \pm 0,3$		$5,6 \pm 0,3$
46	$154,0 \pm 0,3$	$2,14 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$
47	$156,0 \pm 0,5$	$2,12 \pm 0,04$	$5,5 \pm 0,5$
48	$150,0 \pm 0,9$	$2,15 \pm 0,05$	$5,6 \pm 0,4$
49	$144,0 \pm 0,8$	$2,20 \pm 0,03$	$5,7 \pm 0,3$
51	$148,1 \pm 1,2$	$2,30 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,3$
52	$150,5 \pm 1,5$	$2,25 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$
53	$151,1 \pm 1,1$	$2,20 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,7$

Возраст, сут	Температура максимума ($T_{\text{макс}}$), °С	Количество отщепленной воды, k , моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
54	$140,2 \pm 0,8$	$2,30 \pm 0,01$	$5,1 \pm 1,0$
56	$143,4 \pm 0,5$	$2,51 \pm 0,02$	$4,5 \pm 0,5$
58	$144,1 \pm 0,3$	$2,48 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,5$
59	$145,0 \pm 0,2$	$2,50 \pm 0,03$	$5,0 \pm 0,3$
60	$145,0 \pm 0,2$	$2,48 \pm 0,02$	$5,2 \pm 0,5$

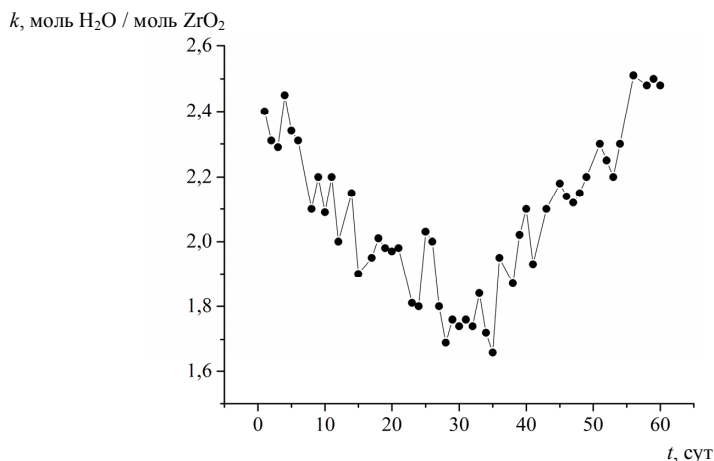


Рис. 3. Изменение содержания воды в образцах ОГЦ при старении в маточном растворе

График этой зависимости представляет собой совокупность высокочастотных колебаний на фоне низкочастотной гармоники. Полупериод низкочастотной гармоники составляет приблизительно 60 сут, а наложенных на нее высокочастотных колебаний — приблизительно 10 сут.

Если обратить внимание на низкочастотные гармоники, то отчетливо виден колоколообразный характер их изменения, причем в области максимума прослеживаются токовые выплески с наибольшими амплитудами. Эти амплитуды соответствуют вытянутым гелевым фрагментам. То есть наиболее высокие температуры дегидратации гелевых образцов отображают и наиболее структурированный, «расщепленно-удлиненный» (полимерно ол- или гидратно-сшитый), жидкокристаллический, или мезофазоподобный, оксигидрат.

Как следует из рис. 3, на котором показано изменение содержания воды в образцах ОГЦ (k , моль H_2O / моль ZrO_2) при старении в маточном растворе, гель уже завершил стадию реструктуризации и потерял (отщепил) воду по механизму, описанному ниже и в [1, 2, 7]. Действительно, на рис. 3 имеется минимум, соответствующий максимальным токовым выплескам. Далее данная структура «расщепленной» полимеризации или гидратации претерпевает деструкцию (разваливается), и гель вновь адсорбирует (при-

соединяет) воду. Данное явление осуществляется на фоне высокочастотных явлений реструктуризации.

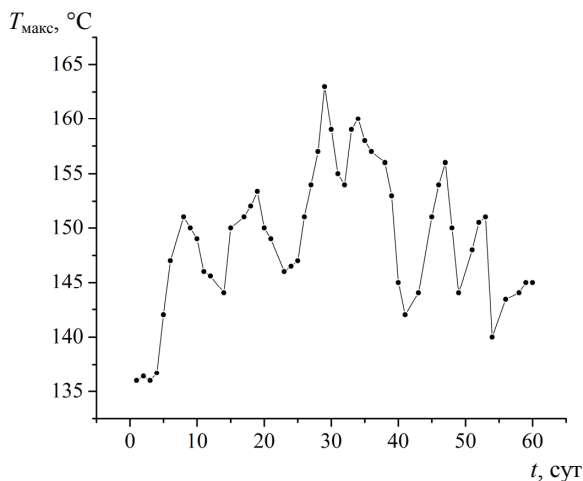


Рис. 4. Изменение максимумов температур дегидратации образцов ОГЦ при старении в маточном растворе

Механизм структурирования оксигидратных кластеров в неравновесных условиях. В качестве мономерного звена неравновесной полимерной цепи оксигидратной системы могут выступать различные оксигидратные формы циркония общей формулы $ZrO_2(H_2O)_n$. Детальный анализ возможных мономерных звеньев в рамках полуэмпирического квантовохимического метода ZINDO/1 показал, что зависимость энтальпии гидратации ΔH_f от степени гидратации n имеет экстремальный характер. Полученная зависимость не противоречит экспериментальным фактам. Обычно считается [11], что структурную основу гелевых полимерных образований оксигидрата циркония составляет циркониевая кислота $ZrO(OH)_2$ (или $ZrO_2(H_2O)$) или ее гидратированная форма $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$ (или $ZrO_2(H_2O)_2$). В данных соединениях вода является валентно-связанной. Добавка следующей молекулы воды осуществляется уже в координационную сферу.

Рождение полимерной цепи может представлять собой взаимодействие пары (первоначально, например, мономерных) кластерных звеньев. Следует рассматривать такие варианты взаимодействия:

Первый вариант

- I.1. $2 ZrO_2(H_2O) \rightarrow (ZrO_2(H_2O))_2$; $\Delta H = -105,89$
- I.2. $ZrO_2(H_2O)_2 + ZrO_2(H_2O) \rightarrow ZrO_2(H_2O)_2 \cdot ZrO_2(H_2O)$; $\Delta H = -58,75$
- I.3. $2 ZrO_2(H_2O)_2 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_2)_2$; $\Delta H = -17,01$
- I.4. $ZrO_2(H_2O)_2 + ZrO_2(H_2O)_3 \rightarrow ZrO_2(H_2O)_2 \cdot ZrO_2(H_2O)_3$; $\Delta H = -49,01$
- I.5. $2 ZrO_2(H_2O)_3 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_3)_2$; $\Delta H = -81,90$
- I.6. $ZrO_2(H_2O)_3 + ZrO_2(H_2O)_4 \rightarrow ZrO_2(H_2O)_3 \cdot ZrO_2(H_2O)_4$; $\Delta H = -118,50$
- I.7. $2 ZrO_2(H_2O)_4 \rightarrow (ZrO_2(H_2O)_4)_2$; $\Delta H = -121,62$

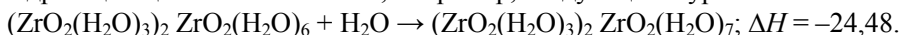
Второй вариант

- II.1. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; $\Delta H = -80,99$
 II.2. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_3$; $\Delta H = -85,35$
 II.3. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$; $\Delta H = -180,84$
 II.4. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$; $\Delta H = -123,22$
 II.5. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$; $\Delta H = -108,50$
 II.6. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$; $\Delta H = -111,70$

Третий вариант

- III.1. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2$; $\Delta H = -139,51$
 III.2. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})$; $\Delta H = -180,34$
 III.3. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; $\Delta H = -146,32$
 III.4. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_3 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$; $\Delta H = -168,68$
 III.5. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$; $\Delta H = -190,66$
 III.6. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$; $\Delta H = -134,01$
 III.7. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6)_2$; $\Delta H = -152,58$
 III.8. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$; $\Delta H = -371,28$
 III.9. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_8 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_8$; $\Delta H = -153,02$
 III.10. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_9 \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_9$; $\Delta H = -207,72$
 III.11. $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_{10} \rightarrow (\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$; $\Delta H = -143,08$

Конкуренцию всем этим процессам составляет гидратация. Реакции гидратации цепей описываются, например, следующими уравнениями:



Из детального рассмотрения процессов гидратации следует, что наиболее выгодные пента- и дигидратные формы зарождающихся полимерных кластеров должны иметь наибольшее концентрационное содержание в растворе. Эта ситуация детально рассмотрена нами в [9]. Минимально возможное присоединенное количество воды приводит к формированию гепта-, тетра- и тригидратных образований.

В этих реакциях гидратации, так же как и при полимерной димеризации, процесс гидратации может составить конкуренцию процессу роста тримеров [8]. Гидратация димерной цепи описывается, например, уравнением ($\Delta H_r = 58,54$): $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Совершенно очевидно, что процесс тримеризации также конкурирует с реакцией гидратацией при взаимодействии $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2$ с мономерными звеньями начиная от тригидрата до гексагидрата (т.е. от $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ до $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$). В остальных случаях димеру и мономеру энергетически выгоднее находиться в растворе в виде самостоятельных гидратированных соединений. Наиболее энергетически выгодным представляется присоединение к димеру гекса- и тетрагидратной форм мономера. Однако тетрагидратная и гексагидратная формы оксигидрата не являются в растворе самыми вероятными образованиями.

Присоединение при полимеризации доминирующей гидратной формы – пентагидрата (реакция П.4) – является термодинамически самым вероятным процессом в данном случае, однако ведет к формированию метастабильного (т.е. не самого вероятного) продукта $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$. Это соединение, казалось бы, может присоединить воду с образованием энергетически более выгодного соединения $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$. На самом же деле это не так, что объясняется структурными особенностями тримеров $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ и $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$.

Гидратная вода в них располагается во внутренней области соединения между молекулами оксида циркония и обеспечивает связь между мономерными звеньями [7]. При гидратации соединения $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ молекула воды не может непосредственно попасть во внутреннюю область, поэтому гидратация такой цепи не является энергетически эквивалентной реакции простого присоединения гексагидратной формы к димеру. После такой усложненной гидратации потребуется изомеризация, включающая раскрытие внутренней области, проникновение в нее молекулы воды и вновь последующее закрытие. Данный процесс представляется достаточно сложным, а поэтому маловероятен.

Более вероятным видится процесс, включающий деструкцию тримера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ с гидратацией димера и пентагидратной формы мономера. Такой процесс требует затратить всего 6,60 ккал/моль (реакция, обратная П.4). Впоследствии произойдет присоединение образованного гексагидрата к димеру с выделением –28,68 ккал/моль (процесс П.5). В этом случае энтальпия реакции деструкции $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ может рассматриваться в качестве энергии активации образования более выгодной цепи $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$. Такая величина энергетического барьера (6,60 ккал/моль) невелика и сопоставима с энергией активации диффузии.

Если рассматривать дальнейший рост оксигидратной цепи в сравнении с образованием наиболее выгодного тримера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6$, то точно так же возможны продолжения реакции взаимодействия тримера с различными гидратированными формами мономерных звеньев.

Таким образом, установлена высокая кинетическая вероятность присоединения пентагидратного оксида циркония. Это приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных цепей. С увеличением длины цепей их нестабильность возрастает, что резко увеличивает вероят-

ность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи происходит ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. В случае недостатка мономеров в растворе рост цепей продолжится за счет изотермической перегонки менее стабильных цепей в более стабильные. Таким образом, последовательный рост цепей и их дискретная деструкция обеспечивают временную периодичность свойств геля.

Интересны и структурные особенности образования полимерной цепи. Расположение мономерных звеньев в наиболее выгодном тетрамере $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$, представленном на рис. 5, напоминает начало витка спирали [7].

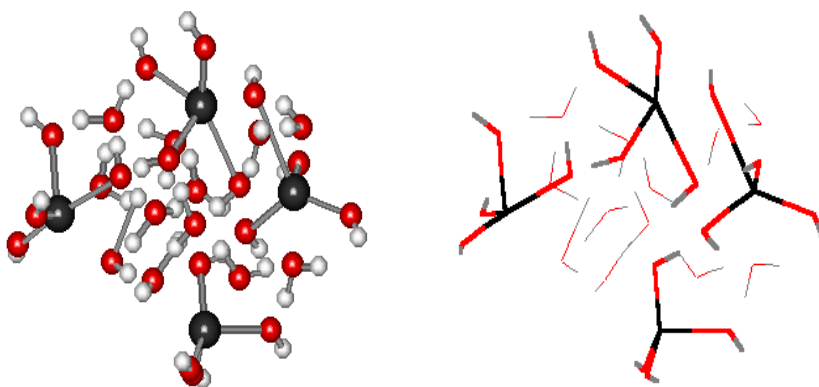


Рис. 5. Структура гидратированного тетрамера $(\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_3)_2 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_7$ (тонкими линиями показаны связи воды)



При этом молекулы связанной воды располагаются в центре витка, создавая некоторый стержень, обеспечивающий структурообразование. Полученная в результате моделирования структура вполне соответствует структурным закономерностям, предположенным в [10].

Именно все эти рассмотренные сложные структурные превращения полимерных цепей оксигидрата циркония начинают протекать на 35–40-е сут старения геля и связаны с формированием нестабильной структуры, содержащей большее количество воды, чем на 20–30-е сут (см. рис. 3). С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, что резко увеличивает вероятность релаксации метастабильного состояния, т.е. деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании

удлиненных, диффузных ДЭС. При этом вполне понятен и пульсационный характер явлений отщепления воды (рис. 3).

Именно эти реакции обнаруживаются при регистрации ионно-кластерных потоков в электрохимической ячейке, описанной нами ранее, а также при термогравиметрическом исследовании гелей оксигидрата циркония после ионно-кластерных выделений.

Заключение

Исследован шум нелинейных систем типа оксигидрата циркония, который определяется последовательностью выбросов, например нанотока или «спайков» заряженных ионных кластеров, и анализируются свойства кластерных образований.

При полимеризационном росте длины оксигидратных цепей или иных конформационных изменениях возрастает их нестабильность и резко увеличивается вероятность релаксации метастабильных состояний, поэтому наблюдается деструкция макромолекулярных ДЭС. При определенной длине полимерной цепи происходит их разрыв с разрушением ДЭС. Получившиеся в результате фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост.

Таким образом, последовательный рост цепей и их дискретная деструкция обеспечивают временную периодичность свойств геля и образование направленных потоковых движений заряженных ионно-кластерных частиц. Подобное образование почти гармонического шума, как и шум в реальных биологических нейронах, реализуется в форме взрывного поведения зарядовых выделений в неорганических оксигидратных системах. Этот эффект известен как стохастический резонанс. Наличие стационарного шума в возбудимых системах ведет к возникновению нового временного масштаба – среднего времени возбуждения новых спайков (т.е. ионно-потоковых выделений). При этом возбуждаемые системы в присутствии шума демонстрируют эффект когерентного резонанса.

Пульсационная картина спайковых потоковых выделений кластеров есть отражение конформационно-структурного разнообразия геля. Это подтверждается данными термогравиметрии.

Литература

1. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Prokhorova A.Yu., Lebedeva I.Yu. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels // Wseas transactions on circuits and systems. 2005. Vol. 4, is. 11. P. 1477–1484.
2. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
3. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. P. 433.
4. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата

- иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2003. № 4 (21). С. 125–130.
5. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда-Джонса // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2004. № 3 (24). С. 86–91.
 6. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е., Нейман А.Б., Стрелкова Г.И., Шиманский-Гейер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 529 с.
 7. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потемкин В.А. Изучение зависимости спектров поглощения полимеров $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ от степени полимеризации квантово-химическими методами // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2001. № 130. С. 73–77.
 8. Сухарев Ю.И., Прохорова А.Ю. Токовые выплески в гелях оксигидрата циркония как сопровождающий релаксационный фактор формирования структурных особенностей // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. Вып. 10, № 7 (107). С. 118–125.
 9. Анищенко В.С., Астахов В.В., Владивасова Т.К. [и др.] Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 544 с.
 10. Сухарев Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия. 2007. Вып. 8, № 3 (75). С. 89–94.

Авторский коллектив:

Апаликов Виталий Олегович – студент группы АТ-269 кафедры эксплуатации автомобильного транспорта автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Апаликова Инна Юрьевна – канд. хим. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Леонова Ольга Владимировна – магистр группы АТ-168 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Мешерякова Юлия Дмитриевна – магистр группы АТ-267 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Сухарев Юрий Иванович – профессор, академик РАЕН, д-р. хим. наук, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия). E-mail: sucharev74@mail.ru.

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223 факультета № 2 ФГКБОУ ВПО Филиал Военного Учебно-Научного Центра Военно-Воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 30-44. DOI: 10.17223/24135542/2/4

**Yu.I. Sukharev¹, I.J. Apalikova², V.O. Apalikov³, Ju.D. Meshcheryakova³,
O.V. Leonova³, I.A. Zasoba²**

¹ *Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)*

² *Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force (Chelyabinsk, Russia)*

³ *South-Ural State University (National Research University) (Chelyabinsk, Russia)*

Nonlinear systems on the example of zirconium oxyhydrate

Polymerization hydrated particles leads to the formation of thermodynamically metastable polymer fragments. With increasing chain length increases its instability,

which in turn increases the probability of destruction of the circuit. At a certain length of its polymer chain rupture occurs. The resulting fracture fragments are more stable and can continue to grow once again. At rupture of polymer chains, structural water comes onto the surface and participates in the formation of elongated, diffuse DES. There is a periodic nature of these phenomena. Thus, the processes occurring in the gel during its aging, namely the consistent growth of polymer fragments, and their destruction, and conformational (PEPTIZATION-polymerization) transitions gel fragments, that is, the structuring and restructuring of the system, provide a temporary frequency properties of the gel. If we consider this periodicity of properties in terms of energy, we have the power ripple noise in gel systems. Noise vibrations of the system – are periodic temporal variations of the instantaneous dynamic viscosity within gels.

As the analysis of the reconstructed attractors in the evolution of zirconium oxyhydrate gel undergoes a series of structural transformations that cause the change of geometry and intensity of the current in oxyhydrate cluster ion flows. In addition, the nature of their symptoms is often changed. According to a particularly changes SPT (spontaneous pulsating current or current self-organization) in time (within two months of the life of the hydrogel). Using platinum or graphite electrodes can be divided into four time slots aged samples: the first (1–24 days), second (25–40 days), the third (41–54 days), the fourth (55–60 days).

Relatively high values of current spikes may indicate a predominance of certain secondary processes "digested" polymerization or crosslinking of hydration, ie elongation gel macromolecules. The quantity of water of hydration of the gel sample either decreases or increases. It is set in the methods of thermogravimetry. At a certain critical length of the polymer chain must be her break. Two Resulting fragments are more stable and can continue to grow once again. At rupture of polymer chains, structural water comes onto the surface and participates in the formation of elongated, diffuse DES. This is quite understandable and pulsating nature of the phenomena of elimination of water. These reactions are found in the registration cluster ion spike flows in the electrochemical cell.

Keywords: oxyhydrate gel systems; spontaneous pulsating current; diffuse double layer; split polymerization spike ptok; zirconium oxyhydrate; hydration chain hydrated tetramers; noise; nonlinear system.

References

1. Sukharev, Yu.I., Markov, B.A., Prokhorova, A.Yu. & Lebedeva, I.Yu. (2005) Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels. *Wseas transactions on circuits and systems*. 4 (11). pp. 1477-1484.
2. Sukharev, Yu.I. & Markov, B.A. (2005) *Nelineynost' gelevykh oksigidratnykh system* [The nonlinearity of the gel oxyhydrate systems]. Ekaterinburg: UrB RAS.
3. Sucharev, Yu.I. (2007) *Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Pulications.
4. Sukharev, Yu.I., Sukhareva, I.Yu., Kostryukova, A.M. & Markov, B.A. (2003) Teoreticheskoe rassmotrenie elektroforeticheskikh periodicheskikh kharakteristik geley oksigidrata ittriya i tsirkoniya [Theoretical consideration of electrophoretic periodic characteristics of oxyhydrate of yttrium and zirconium gels]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 4(21). pp. 125-130.
5. Markov, B.A., Sukharev, Yu.I. & Sukhareva, I.Yu. (2004) Samoorganizatsiya geley v potentsiale Lennard-Dzhonsa [Self-organization of gels in the potential of Lennard-Jones]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 3(24). pp. 86-91.

6. Anishchenko, V.S., Astakhov, V.V., Vadivasova, T.E., Neyman, A.B., Strelkova, G.I. & Shimanskiy-Geyer, L. (2003) *Nelineynye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems]. Moscow; Izhevsk: Institute of computer research.
7. Sukharev, Yu.I., Lyman', A.A. & Potemkin, V.A. (2001) Izuchenie zavisimosti spektrov pogloshcheniya polimerov ot stepeni polimerizatsii kvantovo-khimicheskimi metodami [Research of dependency of polymers absorption spectrum $[ZrO(OH)_2]_n$ on the degree of polymerization by quantum-chemical methods]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk*. 130. pp. 73-77.
8. Sukharev, Yu.I. & Prokhorova, A.Yu. (2008) Tokovye vpyeski v gelyakh oksigidrata tsirkoniya kak soprovozhdayushchiy repenny faktor formirovaniya strukturnykh osobennostey [Current splashes in zirconium oxyhydrate gels as accompanying factor of the structural specialties formation]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Matematika, fizika, khimiya – Bulletin of the South Ural State University. Mathematics, Physics, Chemistry*. 10/7(107). pp. 118-125.
9. Anishchenko, V.S., Astakhov, V.V., Vladivasova, T.K. et al. (2003) *Nelineynye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems]. Moscow; Izhevsk: Institute of Computer Research.
10. Sukharev, Yu.I. (2007) Kolloidno-khimicheskii variant mekhanizma diffuzii Arnol'da [Colloid-chemical variant of the mechanism of Arnold diffusion]. *Vestnik YuUrGU. Ser. Matematika, fizika, khimiya – Bulletin of the South Ural State University. Mathematics, Physics, Chemistry*. 8/3(75). pp. 89-94.

Information about authors:

Apalikov Vitaly O., student AT-269 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Apalikova Inna Yu., dosent, Candidate of Chemistry. Department of technical disciplines. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Leonova Olga V., master of science AT-168 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Meshcheryakova Julia D., master of science AT-267 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses. HPE "Chelyabinsk State University with" Department of Chemistry, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses (Chelyabinsk, Russia). E-mail: sucharev74@mail.ru.

Zasoba Igor A., student of group KO-223, Department № 2 FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines (Chelyabinsk, Russia). E-mail: Apal-inna@yandex.ru.

УДК 662.758.2

DOI: 10.17223/24135542/2/5

Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив

Приведен обзор результатов изучения влияния сераорганических соединений дизельных топлив на их смазывающую способность. Многими исследователями установлена положительная связь между содержанием общей серы и противоизносными свойствами топлив. Для меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов установлено отрицательное влияние на смазывающую способность дизельных топлив. Малоизученным остается влияние бензотиофена, дибензотиофена и их метильных производных.

Ключевые слова: смазывающая способность; дизельные топлива; сераорганические соединения; сера; сульфиды; меркаптаны; тиофен.

Совокупность свойств топлива, которые влияют на износ трущихся пар, работающих в среде данного топлива, называют смазывающей способностью [1. С. 17]. Согласно определению зарубежных коллег, «смазывающая способность – это количественная характеристика способности топлива влиять на трение и износ двух двигающихся относительно друг друга поверхностей под влиянием приложенной нагрузки» [2. С. 157]. Из двух дизельных топлив с одинаковой вязкостью наибольшей смазывающей способностью обладает топливо, вызывающее меньшее трение и износ контактирующих поверхностей [3. С. 53]. В дизельных двигателях топливо выполняет роль смазочного материала для плунжерных насосов, запорных игл, штифтов и других малодоступных деталей топливоподающей и регулирующей аппаратуры, что позволяет избежать сооружения дополнительной масляной системы.

Смазывающая способность в значительной степени определяется составом топлива и не является однозначной функцией вязкости. Интенсивность трения и износа деталей также зависит от конструктивных и эксплуатационных особенностей топливной системы, прикладываемого механического усилия, точек соприкосновения трущихся поверхностей и свойств материала, из которого они сделаны [3. С. 53; 4. С. 21]. Изменение какого-либо из этих параметров может вызвать изменение интенсивности трения и износа контактирующих поверхностей.

Первые исследования по изучению смазывающей способности топлив были проведены на западе в 1960-х гг. в связи с быстрым износом деталей реактивных двигателей при использовании реактивного топлива, прошедшего гидроочистку [5. С. 18]. Исследования методом BOCLE (ball-on-

cylinder lubricity evaluator) показали, что восстановить смазывающие свойства топлив после гидроочистки можно добавлением органических соединений с длинной углеродной цепью и полярной группой, в частности димеров линолевой кислоты [5. С. 11; 6. С. 8]. Использование органических соединений с длинной углеродной цепью основывалось на исследованиях прошлых лет, согласно которым коэффициент статического трения линейно уменьшается при увеличении длины углеродной цепи для любого класса органических соединений [3. С. 53].

В 1990-х гг. использование дизельного топлива «Сити-Дизель 1» с содержанием серы 0,001% в Швеции привело к быстрому износу и выходу из строя роторных топливных насосов легковых автомобилей (рис. 1). Сильный износ на кулачках и роликах приводил к более широким зазорам и, как результат, отказу насоса [3. С. 53; 4. С. 21]. Сообщения о неисправностях двигателей грузовых автомобилей появились позже: для выхода из строя топливного насоса грузового автомобиля требовалась более длительная нагрузка [1. С. 18]. В то же время военные США докладывают, что замена дизельного топлива на топливо для турбореактивных двигателей также приводит к быстрому выходу из строя роторных топливных насосов в двигателях с воспламенением от сжатия [3. С. 53].

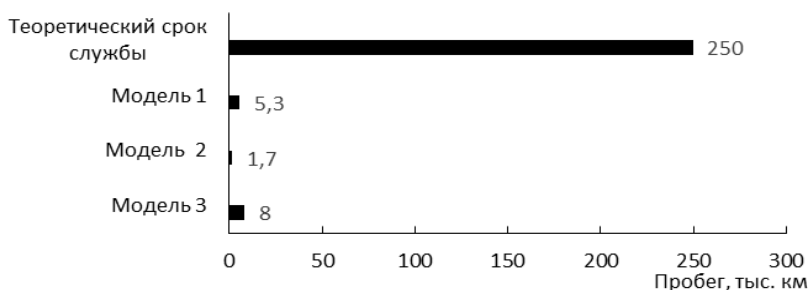


Рис. 1. Продолжительность работы двигателей при использовании шведского дизельного топлива класса 1 [4. С. 32]

Для решения проблемы быстрого износа топливных насосов нефтеперерабатывающие компании и производители топливных насосов проводят исследования смазывающей способности дизельных топлив. В частности, компания «Shell» проводит стендовые и дорожные испытания влияния малосернистых топлив на долговечность топливной аппаратуры легковых и большегрузных автомобилей. Так, из десяти испытанных легковых автомобилей при использовании дизельных топлив с содержанием серы 0,001% недопустимые потери эффективности или катастрофические механические повреждения наблюдались при пробеге 3,2–12,8 тыс. км. При использовании топлива с содержанием серы 0,005% выход из строя топливной системы наблюдался при пробеге 4,8–30 тыс. км. Насосы, ранее работавшие на обычном топливе, выходили из строя при большем пробеге автомобиля. На рис. 1 показаны результаты испытаний шведского дизельного топлива

класса 1 на трех моделях дизельных двигателей. Аналогичные повреждения топливных насосов наблюдались и в Калифорнии при использовании топлив с содержанием серы 0,05% [4. С. 33].

Примерно в это же время происходит замена метода испытания смазывающей способности дизельных топлив BOCLE на метод HFFR (high frequency reciprocating rig), обладающий лучшей разрешающей способностью, и дальнейшее внедрение последнего в качестве стандарта для определения смазывающей способности дизельных топлив [3. С. 33].

«В России с проблемой смазывающей способности дизельных топлив столкнулись нефтеперерабатывающие заводы, поставляющие экологически чистое дизельное топливо на экспорт, так как данные топлива не отвечают требованиям Европейского стандарта EN 950 на смазывающие свойства дизельных топлив. В то же время на станциях техобслуживания участились случаи замены топливных насосов во время их гарантийного срока эксплуатации» [4. С. 33].

В России впервые с проблемой смазывающих свойств топлив столкнулись в 1970-х гг. Проблемы с износом сначала возникли у сверхзвуковой авиации. В условиях полета со скоростью 2–3 М топливо в баках испытывало аэродинамический разогрев до температуры 200, иногда 250°C [7. С. 32]. Чтобы повысить термостабильность, топливо подвергали глубокой гидрогенизации с целью удаления следов смол и гетероатомных соединений. Использование гидроочищенных топлив вызывало повышенный износ основных деталей топливных насосов (пара плунжер – беговая дорожка наклонной шайбы) [Там же].

Исследованию проблемы смазывающих свойств реактивных топлив посвящено много работ [8. С. 55–59; 9. С. 49–52; 10. С. 41–44; 11. С. 56–58; 12; 13. С. 43–46]. Было установлено, что ухудшение смазывающих свойств в процессе гидроочистки происходит в результате уменьшения концентрации гетероорганических соединений, содержащихся в нефти, изменения их строения [8. С. 57; 11. С. 58].

Результаты изучения влияния различных классов сераорганических соединений на смазывающую способность ракетных топлив с использованием модельных смесей топлив (на основе топлива ТС-1) представлены в работе [9. С. 51]. Было установлено, что добавление сульфидов в количестве 0,05–0,15% серы вызывает снижение износа, выше 0,15% – увеличение (рис. 2). Под влиянием тиофенов противоизносные свойства углеводородов существенно улучшаются; так, при содержании тиофеновой серы 0,15–0,25% износ металла уменьшался на 25–30% [Там же]. Установлено отрицательное влияние меркаптановой серы на смазывающую способность топлив [8. С. 55; 11. С. 58].

Смазывающая способность углеводородов ухудшается в ряду: бициклические ароматические углеводороды – моноциклические углеводороды – нафтены – парафины (рис. 3) [8. С. 35].

Значительного влияния вязкости на смазывающую способность реактивных топлив не выявлено: вязкость топлив в пределах 1,25–1,95 сСт при

20°C существенного влияния на износ плунжеров топливных насосов не оказывает. При полном удалении из топлив отличающихся по вязкости и фракционному составу гетероорганических соединений получают топлива, близкие по смазывающей способности [11. С. 58; 13. С. 47].

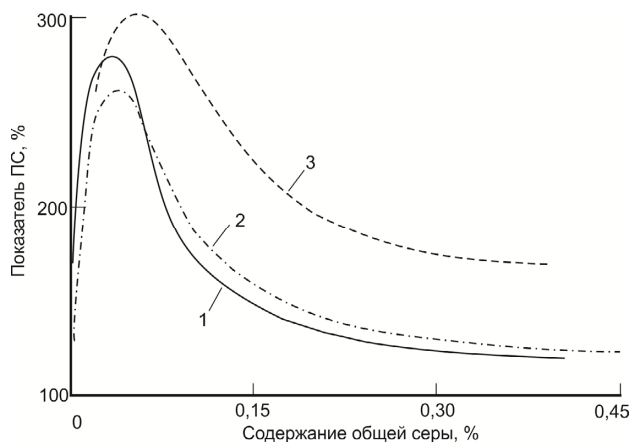


Рис. 2. Влияние глубины гидроочистки на противоизносные свойства топлив [8. С. 57]: 1 – фракция топлива ТС-1 арланской нефти; 2 – фракция топлива ТС-1 бондюжской нефти; 3 – фракция 120–270°C арланской нефти

В связи с отсутствием регламентирования смазывающей способности дизельных топлив до введения европейского стандарта EN 590 (в котором ограничение диаметра пятна износа не более 460 мкм было принято в 2000 г.) данной проблеме было посвящено небольшое количество работ [14; 15; 16. С. 38–41]. Работы 1970-х гг. посвящены влиянию вязкости, кислотности, наличия свободной воды в мелкодисперсном состоянии на смазывающие свойства дизельных топлив. При этом исследовались дизельные топлива с содержанием серы более 0,14 масс. %.

Было установлено, что положительное влияние вязкости топлива связано с большим содержанием гетероатомных соединений в более вязких топливах. При этом сама вязкость не является определяющей характеристикой смазывающей способности, так как в узлах трения топливной аппаратуры обычно отсутствуют условия для гидродинамической смазки и чаще имеет место граничное трение.

При увеличении кислотности до 1,5 мг КОН на 100 мл топлива происходило значительное улучшение противоизносных свойств топлива, дальнейшее увеличение кислотности незначительно увеличивало противоизносные свойства. Между содержанием воды в дизельном топливе и его противоизносными свойствами установлена линейная отрицательная связь.

В работе [16. С. 41] показано, что гетероатомные соединения способны образовывать защитную пленку на поверхности металла, которая препят-

ствует конденсации воды и тем самым ингибирует электролитическую коррозию металла.

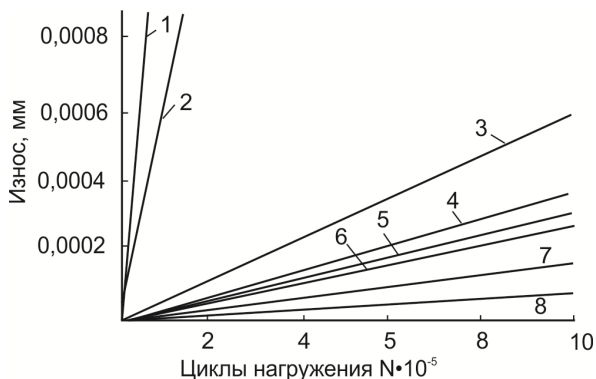


Рис. 3. Зависимость износа стали ШХ-15 от числа циклов нагружения для компонентов реактивных топлив при трении качения [8. С. 35]:

- 1 – ундекан; 2 – Т-7; 3 – Т-1; 4 – нафтенная фракция 196–261°C;
 5 – нафтены + 10% моноциклических ароматических углеводородов (фр. 195–315°C);
 6 – нафтены + 10% бициклических ароматических углеводородов (фр. 250–300°C);
 7 – ароматические моноциклические углеводороды (фр. 195–315°C);
 8 – ароматические бициклические углеводороды (фр. 250–315°C)

О.А. Баулин провел исследования влияния отдельных классов органических соединений на смазывающую способность дизельных топлив. Им установлено, что линейные алканы заметно улучшают смазывающую способность при концентрациях их более 1% об. (рис. 4) [17. С. 12].

Им также изучено влияние длины углеродной цепи алканов и алкенов нормального строения на смазывающую способность дизельного топлива (рис. 5) [17. С. 13].

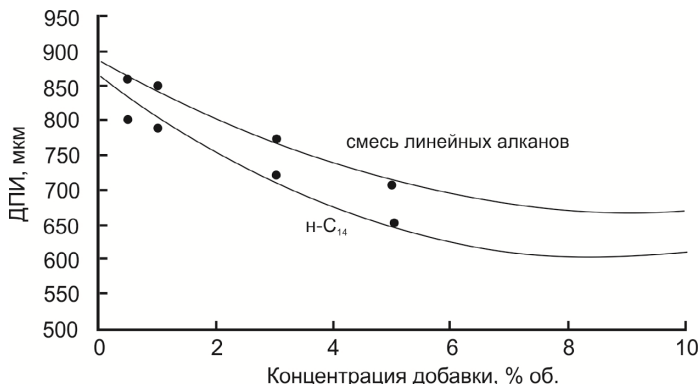


Рис. 4. Зависимость диаметра пятна износа топливных композиций от концентрации линейных алканов

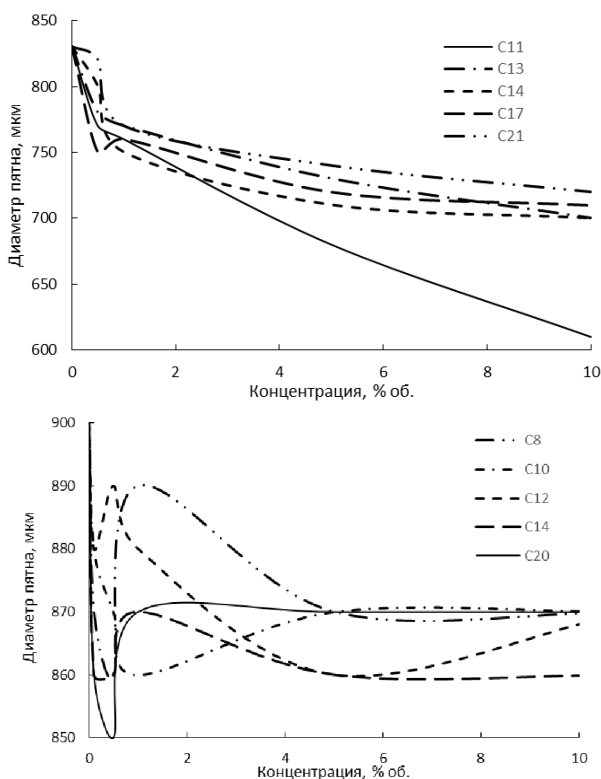


Рис. 5. Влияние длины цепи н-алканов (слева) и н-алкенов на диаметр пятна износа

Для алканов с увеличением длины цепи положительный эффект повышения смазывающей способности уменьшается. Введение алкенов не оказывает существенного влияния на смазывающую способность. Алканы изостроения имеют большие значения диаметра пятна износа (ДПИ). Ароматические углеводороды проявляют положительный эффект на противоизносные свойства дизельных топлив уже при небольших концентрациях. О.А. Баулиным также изучено влияние на противоизносные свойства ряда органических кислот, альдегидов, эфиров. Энантовая и олеиновая кислоты оказывают значительный положительный эффект. При их концентрации 0,5% диаметр пятна истирания уменьшается почти на треть. Остальные изученные кислоты (изомаслянная, валериановая, бензойная, смесь кислот C10-C16) оказывают слабый положительный эффект. При введении анисового альдегида в концентрации 5% об. происходит уменьшение ДПИ на 50%. Изомаслянный альдегид, бутиральдегид, диэтиловый эфир и 2-этилгексаль приводят к незначительному увеличению ДПИ [17. С. 15–17].

М.В. Калининой исследована зависимость диаметра пятна износа от содержания общей серы для летних товарных дизельных топлив, полученных на различных нефтеперерабатывающих заводах, но имеющих близкие

физико-химические показатели и различное содержание серы (рис. 6). Для дизельных топлив с содержанием серы 0,05% и менее характерен диаметр пятна износа 485–455 мкм, для концентраций 0,1–0,2% диаметр пятна износа составляет 310–370 мкм.

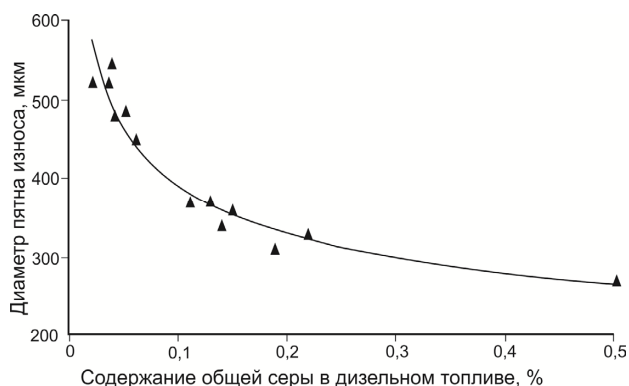


Рис. 6. Зависимость смазывающих свойств дизельных топлив от содержания общей серы [4. С. 67]

М.В. Калининой также проведены исследования по изучению влияния ароматических углеводородов, входящих в состав дизельных фракций. Степень положительного влияния ароматических углеводородов на противоизносные свойства топлив уменьшается в ряду полициклические – бициклические – моноциклические, что автор объясняет лучшей адсорбируемостью на поверхности металла полициклических и бициклических ароматических углеводородов [1. С. 22]. Также установлено, что с понижением 50- и 96%-ных точек перегонки топлив диаметр пятна износа заметно увеличивается. Износ металла в низкосернистых топливах с облегченным фракционным составом увеличивается в 3–4 раза по сравнению с летними дизельными топливами с содержанием серы 0,05%, что связано с отсутствием высококипящих полярных гетероатомных соединений, создающих хемосорбционные пленки, уменьшающие трение [4. С. 67].

Более детально влияние отдельных представителей классов сераорганических соединений изучено в работах [18. С. 170–176; 19. С. 457–461] В.С. Азевым, А.В. Середой и др. Исследования проводились с использованием модельных растворов испытуемых соединений в гидроочищенном топливе и цетане.

Все изученные органические сульфиды в концентрациях до 500 ppm заметно ухудшают противоизносные свойства цетана и малосернистого дизельного топлива (рис. 7). Износ металла был выше в случае растворов сульфидов в цетане. Изученные дисульфиды в указанном диапазоне концентраций в большей степени ухудшают противоизносные свойства, чем дидодецилмоносουλфид. Влияние тиафена в изученной области концентраций на противоизносные свойства незначительно. Для всех изученных

зависимостей диаметра пятна износа от концентрации сульфидной серы в диапазоне концентраций 0–2 500 ppm присутствует максимум, после которого износ уменьшается с увеличением концентрации исследуемого соединения [18. С. 174; 19. С. 458].

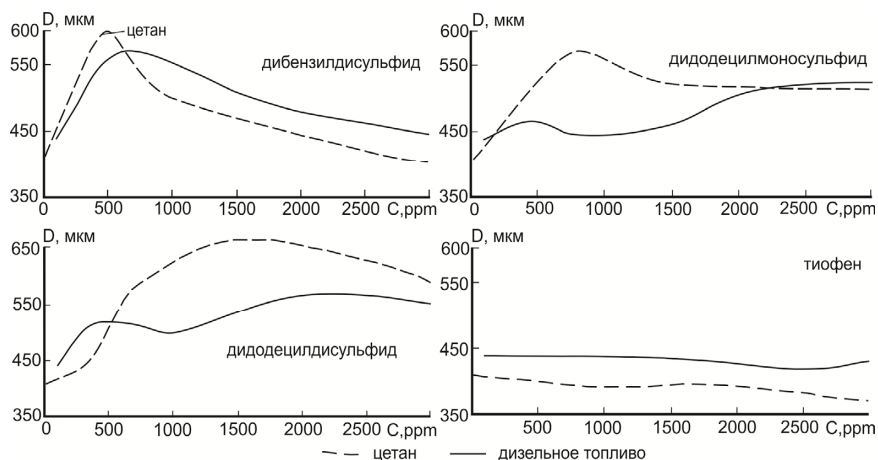


Рис. 7. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации серосодержащих соединений в цетане и дизельном топливе [18. С. 173; 19. С. 461]

Влияние меркаптановой серы на противоизносные свойства цетана и образцов гидроочищенного дизельного топлива с остаточным содержанием серы 3 и 100 мг/кг было изучено для диапазона концентраций серы 0–250 мг/кг. В полученных зависимостях (рис. 8) для всех образцов установлено наличие максимума в области концентрации меркаптановой серы 100 ppm и минимум при концентрации около 150 ppm. Из всех изученных соединений меркаптаны в большей степени ухудшают противоизносные свойства дизельных топлив.

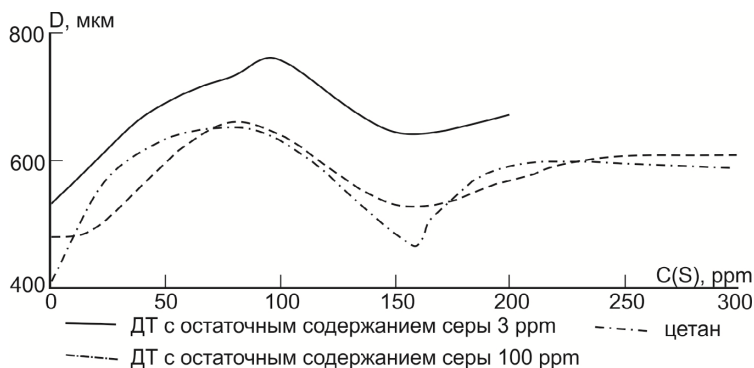


Рис. 8. Зависимость диаметра пятна износа от концентрации меркаптановой серы в гидроочищенном топливе с остаточным содержанием серы 3 и 100 мг/кг и цетане [18. С. 174; 19. С. 458]

В.С. Азевым и А.В. Середой также установлено отличие характеров полученных зависимостей для модельных смесей и промышленных топлив, что объясняется наличием в последних большого количества кислородсодержащих соединений, таких как жирные и нафтеновые кислоты, которые обладают высокими противоизносными свойствами.

Для установления механизма влияния соединений серы на смазывающую способность топлив были изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры трибослоев, образующихся в области наибольшего и наименьшего износа. Было установлено, что трибослои в области максимального износа характеризуются меньшей толщиной и большим содержанием сульфатов, которые образуются при разложении исследуемых органических соединений. Образующиеся сульфаты разрушают структуру трибослоев, которые играют роль прокладки между трущимися деталями. Наибольшее количество сульфидов при этом образуется в случае меркаптанов [18. С. 176; 19. С. 461].

Согласно результатам хроматографических и хроматомасспектральных исследований, в гидроочищенных дизельных топливах сера находится преимущественно в виде тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и их различных метильных производных [20. С. 30–41; 21. С. 254–264; 22. Р. 97–102]. Для изучения влияния этих соединений на смазывающую способность топлив в работе [23. С. 279] к гидроочищенной прямогонной дизельной фракции с остаточным содержанием серы 2 ppm добавляли бензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен в концентрации 1 000 ppm и дибензотиофен в концентрациях 1 000 и 5 000 ppm. Исследование методом HFFR не показало изменений смазывающей способности полученных модифицированных дизельных фракций. Остается неизученным влияние этих соединений на смазывающую способность при более низких концентрациях.

В работе [24. С. 254–264] авторы исследуют зависимость смазывающей способности дизельных топлив от физико-химических характеристик топлива. Установлено, что для топлив с содержанием серы менее 200 мг/кг из 12 физико-химических показателей состава дизельного топлива (плотность, кинематическая вязкость, содержание азота, содержание серы, начальная точка кипения, конечная точка кипения, содержание линейных алканов, содержание циклоалканов, содержание моноароматических углеводородов, содержание диароматических углеводородов, содержание полиароматических углеводородов, содержание общей ароматики) статистически значимыми для регрессионной модели оказались три фактора – вязкость (ν), содержание азота (C_N), содержание циклоалканов (C_P):

$$WSD = 657,658 - 39,097 \cdot \nu - 0,361 \cdot C_N + 3,175 C_P,$$

где WSD – диаметр пятна истирания.

На поверхностях трущихся пар при контакте с топливом образуется пограничный слой, обладающий специфичными свойствами. Этот очень тонкий граничный слой – толщиной меньше 1 мкм – выполняет функции смазочной пленки. Он предотвращает непосредственный контакт поверхностей трения, при этом уменьшаются сила трения и износ трущихся дета-

лей. Образование смазочной пленки связано с большой активностью поверхностного слоя металла. Атомы металла, расположенные на поверхности, имеют свободные связи, не компенсированные соседними атомами. Благодаря этому поверхность металла способна притягивать из топлива в первую очередь поверхностно-активные вещества. Вероятный механизм образования смазочной пленки ароматическими структурами показан на рис. 9. Ароматические структуры имеют делокализованные π -орбитали, которые могут взаимодействовать с электронами проводимости металла [3. С. 55].

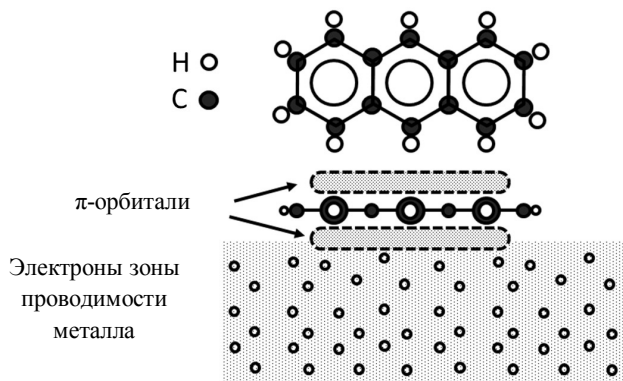


Рис. 9. Адсорбция антрацена на поверхности металла [3. С. 55]

В процессе трения образуются продукты окисления и вторичные структуры, связанные с деструкцией углеводородных соединений. Смазочные пленки являются не только результатом взаимодействия компонентов топлива и металлов, но и продуктами этих окислительных и деструктивных процессов, происходящих на поверхности трения. Характер их протекания и интенсивность определяются режимом трения, составом и активностью компонентов топлива [1. С. 32].

Недостаточно хорошо экспериментально изучена роль ароматических соединений серы в формировании противоизносных свойств дизельных топлив. Ряд исследователей предполагает отсутствие какого-либо влияния этих соединений на смазывающую способность. Учитывая вероятный механизм влияния ароматических соединений (рис. 9), можно ожидать также положительное влияние ароматических соединений серы на смазывающую способность. Также недостаточно хорошо изучен механизм образования трибослоев для меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов. Изучение этих механизмов способствует лучшему пониманию изменения противоизносных свойств дизельных топлив в процессах их переработки.

Литература

1. Митусова Т.М., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М. : Техника, 2002. 64 с.

2. *Crown D., Sefcik L., Warfield C.* Hockett Uniform laws and regulations in the areas of legal metrology and engine fuel quality // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, 2006.
3. *Hsieh P.Y., Bruno T.J.* A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels // *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 129. P. 52–60.
4. *Калинина М.В.* Улучшение смазывающих свойств дизельных топлив : дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 161 с.
5. *Martel C.R., Petrarca J., Bradley R.P., McCoy J.R.* Aircraft turbine engine fuel corrosion inhibitors and their effects on fuel properties, AFAPL-TR-74-20, Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH. 1974. 34 p.
6. *Grabel L.* Lubricity properties of high temperature jet fuel, NAPTC-PE-112. Trenton, NJ : Naval Air Propulsion Test Center, 1977. 40 p.
7. *Данилов А.М.* Присадки к топливам как решение химмотологических проблем // *Химия и технология топлив и масел*. 2014. Т. 585, № 5. С. 31–34.
8. *Рожков И.В., Энглин Б.А., Чуриуков Е.С.* Противоизносные свойства реактивных топлив // *Химия и технология топлив и масел*. 1971. № 5. С. 55–59.
9. *Чертков Я.Б., Серегин Е.И., Карсанов Т.И. [и др.]* Зависимость эксплуатационных свойств реактивных топлив от группового состава сернистых соединений, содержащихся в них // *Химия и технология топлив и масел*. 1976. № 1. С. 49–52.
10. *Аксенов А.Ф., Чернова К.С., Спиркин В.Г. [и др.]* Влияние химического состава реактивных топлив на их противоизносные свойства // *Химия и технология топлив и масел*. 1972. № 2. С. 41–44.
11. *Бесполов И.Е., Коробов Б.Ф., Хайкин М.Д. [и др.]* Пути улучшения противоизносных свойств топлив для реактивных двигателей // *Химия и технология топлив и масел*. 1971. № 10. С. 56–58.
12. *Аксенов А.Ф.* Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях. М. : Машиностроение, 1977. 152 с.
13. *Энглин Б.А., Коробов Б.Ф., Сашевский В.В. [и др.]* Зависимость противоизносных свойств ракетных топлив от содержания в них неуглеводородных соединений // *Химия и технология топлив и масел*. 1971. № 4. С. 43–46.
14. *Гуреев А.А., Азев В.С., Камфер Г.М.* Топливо для дизелей. Свойства и применение. М. : Химия, 1993. 336 с.
15. *Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаихи В.Л.* Химмотология : учебник. М. : Химия, 1986. 366 с.
16. *Гуреев А.А., Александрова Л.А., Фатьянов А.Д. [и др.]* Влияние смолистых веществ на защитные свойства дизельных топлив // *Химия и технология топлив и масел*. 1975. № 12. С. 38–41.
17. *Баулин О.А.* Смазывающая способность малосернистых дизельных топлив и методы ее повышения : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2006. 24 с.
18. *Azev V.S., Sereda A.V.* Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel fuel // *Chemistry and Technology of fuels and oils*. 2009. Vol. 45, № 3. P. 170–176.
19. *Середа А.В., Наумкин А.В., Волков И.О., Азев В.С., Бакунин В.Н.* Исследование влияния сернистых соединений на противоизносные свойства дизельных топлив с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47, № 6. С. 457–461.
20. *Моисеев А.В., Куликова С.Г., Петров В.В.* Анализ сероорганической части дизельных топлив с помощью газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. № 4. С. 37–41.
21. *Lin B.-H., Shen B.-X., Zhao J.-G.* A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel // *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2011. Vol. 33. P. 254–264.

22. Al-Zahrani I., Basheer C., Htun T. Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel // *Journal of Chromatography A*. 2014. Vol. 1330. P. 97–102.
23. Matzke M., Litzow U., Jess A., Caprotti R. [et al.] Diesel Lubricity Requirements of Future Fuel Injection Equipment // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2009. № 2 (1). P. 273–286.
24. Lin B.-H., Shen B.-X., Zhao J.-G. A Study on the Prediction Model for the Lubricity of Hydrogenated Ultra-low Sulfur Diesel Fuel // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2010. Vol. 33, is. 3. P. 254–264.

Авторский коллектив:

Шевченко Геннадий Александрович – канд. геол.-минерал. наук, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: shevchenko_gena@mail.ru.

Кривцова Надежда Игоревна – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: shevchenko_gena@mail.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 45-58. DOI: 10.17223/24135542/2/4

G.A. Shevchenko, N.I. Krivtsova

National Research Tomsk Polytechnic University

Influence of the sulfur compounds on the lubricity of diesel fuels

In the article provides overview of the results of studying the effect of organosulfur compounds in diesel fuels on their lubricity. The first investigations of the lubricity fuels were held in the west in the 1960s due to the rapid wear jet engine parts using hydrotreated jet fuel. In Russia the first work about lubricity of diesel fuels were started in the 1970s. Many researchers had found a positive relationship between the content of total sulfur and anti-wear properties of diesel fuels. But the influence of this parameter (total sulfur content) is mediated by the presence of organic compounds of nitrogen and oxygen, whose presence causes the good lubricity of diesel fuels.

In the works of Azev V.S. and Sereda A.V. for mercaptans, organic sulfides and disulfides established negative effect on the lubricity of low-sulfur diesel fuels, and absence any effect for the thiophene. There is presence a maximum wear scar diameter for all investigated wear versus of sulfur concentration, after which the wear decreases with increasing concentration of the test compound. The highest abrasion caused mercaptans, the lowest – disulfides. Azev V.S. and Sereda A.V. to establish the mechanism of influence sulfur compound on the lubricity of the fuel studied X-ray photoelectron spectra tribolayers which are formed in the highest and lowest wear. It has been founded that tribolayers in the area of maximum wear are less thick and content much sulphate, which are formed during the decomposition of studied organic compounds. Produced sulfates destroy the structure of tribolayers, that play a role gasket between the rubbing parts. But this does not explain the negative effect of the compounds studied in the anti-wear properties.

By the method of chromatographic and GC-mass spectrometric methods it was established that sulfur in a hydrotreated diesel fuel is mainly in the form of benzothiophene, dibenzothiophene, and their methyl derivatives with different numbers of substituents. Not well studied experimentally the role of these aromatic sulfur compounds in the formation of anti-wear properties of diesel fuels. A number of researchers im-

plies the absence of any effect of these compounds on the lubricity. Considering the positive effects of the aromatic compounds on the wear properties of diesel fuels it can also be expected positive effect of aromatic sulfur compounds on the lubricity. The study of the mechanisms of influence of sulfur compounds will allow a better understanding of changes in anti-wear properties of diesel fuels in the process of recycling.

Key words: *lubricity; diesel fuel; wear; organosulfur compounds; sulfur; sulfides; mercaptans; thiophene.*

References

1. Mitusova, T.M., Polina, E.V. & Kalinina, M.V. (2002) *Sovremennye dizel'nye topliva i prisdadki k nim* [Modern diesel fuels and their additives]. Moscow: Tekhnika.
2. Crown, D., Sefcik, L. & Warfield, C. (2006) *Hockert Uniformlaws and regulations in the areas of legal metrology and engine fuel quality*. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD.
3. Hsieh, P.Y. & Bruno, T.J. (2015) A perspective on the origin of lubricity in petroleum distillate motor fuels. *Fuel Processing Technology*. 129. pp. 52-60. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.08.012
4. Kalinina, M.V. (2001) *Uluchshenie smazyvayushchikh svoystv dizel'nykh topliv* [Improving the lubricity of diesel fuels]. Technics Cand. Diss. Moscow.
5. Martel, C.R., Petrarca, J., Bradley, R.P. & McCoy, J.R. (1974) *Aircraft turbine engine fuel corrosion inhibitors and their effects on fuel properties*. AFAPL-TR-74-20, Air Force Aero Propulsion Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH.
6. Grabel, L. (1977) *Lubricity properties of high temperature jet fuel*. NAPTC-PE-112. Naval Air Propulsion Test Center, Trenton, NJ.
7. Danilov, A.M. (2014) Fuel Additives as a Solution to Chemmotological Problems. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 50(5). pp. 406-410. DOI: 10.1007/s10553-014-0540-2
8. Rozhkov, I.V., Englin, B.A. & Churshukov, E.S. (1971) Antiwear properties of jet fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(5). pp. 391-396. DOI: 10.1007/BF00714533
9. Chertkov, Ya.B., Seregin, E.I., Karsanov, T.I. et al. (1976) Service properties of jet fuels in relation to group composition of sulfur compounds in fuel. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 12(1). pp. 63-66. DOI: 10.1007/BF00719053
10. Aksenov, A.F., Chernova, K.S., Spirkin, V.G. et al. (1972) Effect of jet fuel chemical composition on antiwear properties. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 8(2). pp. 133-137. DOI: 10.1007/BF00718984
11. Bespolov, I.E., Korobov, B.F., Khaykin, M.D. et al. (1971) Means for improving the antiwear properties of jet engine fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(10). pp. 791-793. DOI: 10.1007/BF00716977
12. Aksenov, A.F. (1977) *Trenie i iznashivanie metallov v uglevodorodnykh zhidkostyakh* [Friction and wear of metals in hydrocarbon fluids]. Moscow: Mashinostroenie.
13. Englin, B.A., Korobov, B.F., Sashevskiy, V.V. et al. (1971) Dependence of antiwear properties of reaction fuels on the content of non hydrocarbon compounds in them. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 7(4). pp. 298-301. DOI: 10.1007/BF00718260
14. Gureev, A.A., Azev, V.S. & Kamfer, G.M. (1993) *Toplivo dlya dizeley. Svoystva i primeneniye* [Fuel for a diesel engine. Properties and application]. Moscow : Khimiya.
15. Gureev, A.A., Fuks, I.G. & Lashkhi, V.L. (1986) *Khimmotologiya* [Chemmotology]. Moscow: Khimiya.

16. Gureev, A.A., Aleksandrova, L.A., Fat'yanov, A.D. et al. (1975) Influence of resinous substances (GUM) on-protective properties of diesel fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 11(12). pp. 966-969. DOI: 10.1007/BF01167684
17. Baulin, O.A. (2006) *Smazyvayushchaya sposobnost' malosernistykh dizel'nykh topliv i metody ee povysheniya* [The lubricity of low-sulfur diesel fuels and methods to improve it]. Abstract of Technics Cand. Diss. Ufa.
18. Azev, V.S. & Sereda, V.A. (2009) Influence of sulfur compounds on antiwear properties of diesel oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 45(3). pp. 170-176. DOI: 10.1007/s10553-009-0121-y
19. Sereda, A.V., Naumkin, A.V., Volkov, I.O., Azev, V.S. & Bakunin, V.N. (2007) An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Effect of Sulfur Compounds on Antiwear Properties of Diesel Fuels. *Neftekhimiya – Petroleum Chemistry*. 47(6). pp. 457-461.
20. Moiseev, A.V., Kulikova, S.G. & Petrov, V.V. (2014) Analysis of the organosulfur part of the diesel fuel with gas chromatography and chromatomass-spectrometry. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 4. pp. 37-41.
21. Lin, B.-H., Shen, B.-X. & Zhao, J.-G. (2011) A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 33(3). pp. 254-264. DOI: 10.1080/15567030902842210
22. Al-Zahrani, I., Basheer, C. & Htun, T. (2014) Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel. *Journal of Chromatography A*. 1330. pp. 97-102. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.01.015
23. Matzke, M., Litzow, U., Jess, A., Caprotti, R. et al. (2009) Diesel lubricity requirements of future fuel injection equipment. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2(1). pp. 273-286. DOI: 10.4271/2009-01-0848
24. Lin, B.-H., Shen, B.-X. & Zhao, J.-G. (2010) A study on the prediction model for the lubricity of hydrogenated ultra-low sulfur diesel fuel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 33(3). pp. 254-264. DOI: 10.1080/15567030902842210

Information about authors:

Shevchenko Gennagiy A., Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences (Tomsk), assistant of fuel chemical technology and chemical cybernetics department of National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: shevchenko_gena@mail.ru.

Krivtsova Nadezhda I., Candidate of Technical Sciences, associate professor of fuel chemical technology and chemical cybernetics department of National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: shevchenko_gena@mail.ru.

УДК 544.47:544.344:549.67

DOI: 10.17223/24135542/2/6

**П.Г. Мусич¹, Н.И. Косова¹, М.А. Абраменкова¹,
Л.П. Шилева¹, Л.Н. Курина¹, И.А. Курзина¹, А.В. Восмеригов²**

¹ *Национальный исследовательский*

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

² *Институт химии нефти, Сибирское отделение Российской академии наук
(г. Томск, Россия)*

Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из СО и Н₂

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 13-08-98129 р_сибир_а
с привлечением оборудования ЦКП СКИ ТГУ.

В статье представлены результаты исследования активности цеолитных катализаторов ZSM-12, ЦВМ, Бета, морденит в качестве катализаторов дегидратации метанола до диметилового эфира (DME) в STD-process. Методами низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака и ИК-спектроскопии охарактеризованы структурные и кислотные свойства цеолитных катализаторов. Показано, что каталитическая активность исследуемых образцов в процессе превращения синтез-газа в диметиловый эфир повышается с увеличением количества сильных кислотных центров.

Ключевые слова: диметиловый эфир; цеолит; синтез-газ; кислотно-основный катализ; дегидратация метанола.

Введение

В последнее время все более актуальными становятся получение и использование диметилового эфира (ДМЭ), который в качестве топлива и/или добавки к топливу улучшает его качество и снижает содержание в выхлопных газах дизельных двигателей вредных веществ. Перспективным направлением применения ДМЭ является его использование в качестве источника получения водорода для топливных элементов в автомобилях и другой технике или в качестве полупродукта при получении жидких углеводородов. ДМЭ позволяет решить ряд острых проблем, связанных с загрязнением окружающей атмосферы и истощением нефтяных ресурсов. В настоящее время диметиловый эфир производят в Дании, Японии, Великобритании, Китае, Иране и Монголии. В России его вырабатывают по двухстадийной технологии путем дегидратации метанола, получаемого из синтез-газа. В то же время уже имеются разработки по прямому синтезу ДМЭ из СО и Н₂, минуя стадии получения и очистки метанола, что является наиболее перспективным и экономически выгодным.

Существует несколько технологий получения ДМЭ: дистилляция метанола на ионообменных смолах (Haldor Topsoe) [1], сларри-процесс синтеза ДМЭ из

СО и H_2 на бифункциональном катализаторе [2], одностадийный синтез ДМЭ на бифункциональном катализаторе (Haldor Topsøe) [3], двухстадийный метод со стадией выделения, испарения и дегидратации жидкого метанола (Toyo Engineering Corp., Mitsubishi Gas Chemical, Mitsui) [4], двухстадийный метод без стадии выделения жидкого метанола (Haldor Topsøe) [5].

Однако основным способом получения ДМЭ остается дегидратация метанола. Источником для промышленного производства метанола является синтез-газ, получаемый путем переработки природного газа. Рассматривается возможность получения ДМЭ непосредственно из синтез-газа путем объединения в единый процесс стадий синтеза метанола и его дегидратации. Предлагается также прямой синтез ДМЭ из CO_2 и H_2 [6].

В мировой практике в производстве ДМЭ чаще всего используются катализаторы синтеза метанола в совокупности с $\gamma-Al_2O_3$ или молекулярными ситами типа ZSM-5. В работах [7–9] описаны цеолитные катализаторы типа ZSM-12, ЦВМ, Бета и морденит, используемые в процессах синтеза диметилового эфира и дегидратации метанола. В данной работе представлены результаты, полученные при совмещении двух стадий процесса – синтеза и дегидратации метанола – в одном реакторе и использовании различных промышленных катализаторов.

Экспериментальная часть

В работе использован промышленный катализатор синтеза метанола Katalco-58 фирмы «Johnson Matthey Catalysts», который согласно рентгенофазовому анализу имеет состав $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (R-1), и промышленные цеолитные катализаторы производства ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» – ZSM-12, ЦВМ, Бета, морденит, используемые для дегидратации метанола.

Каталитические исследования процесса превращения смеси СО и H_2 в диметиловый эфир проводили на установке высокого давления с реактором проточного типа при следующих параметрах: насыпной объем катализатора – 5 см^3 , диапазон температур – от 200 до 280°C , рабочее давление – 3 МПа, скорость сырьевого потока $CO + H_2 = 48\text{ мл/мин}$, молярное отношение $H_2 : CO = 2 : 1$. В реактор катализаторы загружали послойно с заданным объемным соотношением: первый слой – катализатор синтеза метанола R-1 (2 см^3), второй слой – 1 см^3 механической смеси катализатора R-1 и катализатора дегидратации (цеолит или $\gamma-Al_2O_3$), третий слой – 2 см^3 цеолита или $\gamma-Al_2O_3$. Способ загрузки катализатора подробно описан в работе [10].

Удельная поверхность и пористая структура образцов определены методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar 3020 производства Micromeritics (США). Образцы предварительно подвергали дегазации в вакууме при 300°C в течение 3 ч. Значение удельной поверхности образцов определяли из изотерм адсорбции азота, объем и размер их пор – по модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из изотерм десорбции азота при относи-

тельном давлении $P/P_0 = 0,99$. Структура катализаторов изучена методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 фирмы Thermo electron corporation (США) в области $4\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Подготовка образцов осуществлялась прессованием в виде таблеток с КВг.

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термодесорбции аммиака (ТПД– NH_3). Предварительно образец нагревали до 600°C в потоке гелия. Аммиак адсорбировали при 100°C до полного насыщения образца. Десорбцию аммиака проводили с линейной скоростью нагрева образца 10 град/мин до 600°C . Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмольях на 1 г катализатора.

Хроматографический анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2».

Результаты и их обсуждение

Кислотные свойства катализаторов. Кислотные свойства катализаторов являются важной характеристикой, так как именно они во многом определяют их активность и селективность. На рис. 1 приведены ТД-спектры исследуемых цеолитов, из которых видно, что все образцы характеризуются наличием двух максимумов на термодесорбционных кривых: низко- и высокотемпературных пиков, что свидетельствует о присутствии слабых и сильных кислотных центров.

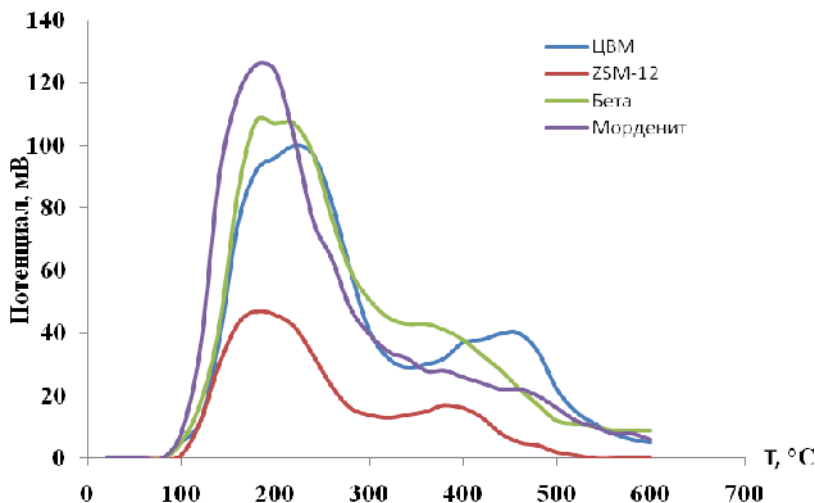


Рис. 1. ТД-спектры цеолитных катализаторов

В табл. 1 приведены данные по кислотности исследуемых образцов. Высокотемпературный пик обычно относят к Бренстедовским кислотным

центрам, которые ответственны за активность цеолитов в реакциях превращения углеводородов. Низкотемпературный пик на ТД-кривой относится к процессу десорбции аммиака со слабых кислотных, преимущественно Льюисовских центров.

Таблица 1

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Образец	Температура максимума пика, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			Количество кислотных центров, мкмоль/м ²	Доля сильных кислотных центров, %
	T _{max1}	T _{max2}	Слабые	Сильные	Сумма		
Морденит	185	470	1064	285	1349	4,4	21,1
Бета	195	410	1002	321	1323	4,3	24,2
ZSM-12	190	385	403	135	538	1,7	25,1
ЦВМ	215	445	936	393	1329	2,4	29,5

Наибольшим суммарным количеством кислотных центров обладают два цеолита: Бета и ЦВМ, причем содержание сильных кислотных центров выше у цеолита типа ЦВМ.

ИК-спектры исследуемых цеолитов. В ИК-спектрах исследуемых цеолитов (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения, которые можно отнести к двум типам колебаний: 1 – колебания по внешним связям тетраэдров AlO_4 , SiO_4 – зависят от структуры цеолита, характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы, а также в структуры, образующие входные отверстия в полости цеолита; 2 – колебания внутри тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , являющихся структурными первичными единицами.

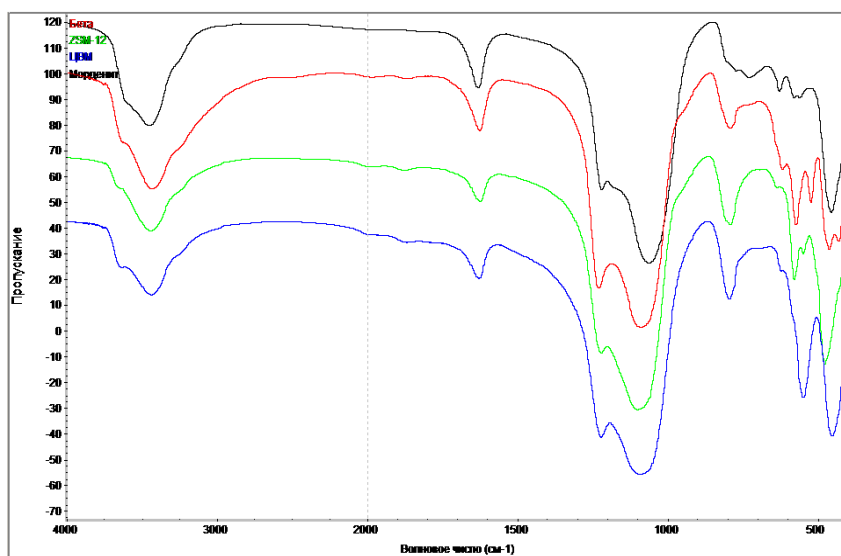


Рис. 2. ИК-спектры исследованных цеолитов

Первому типу колебаний соответствует полоса поглощения с максимумом при 550 см^{-1} . Она обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе и определяет структуру цеолита типа пентасила (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Данные ИК-спектроскопии

Образец	Кислотные OH-группы, см^{-1}	Связанные водородной связью OH-группы, см^{-1}	Деформационные колебания молекул воды, см^{-1}	Антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Антисимметричные валентные колебания тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Валентные колебания тетраэдров Si и Al, см^{-1}	Характерная полоса поглощения кристаллита, см^{-1}	Степень кристалличности, %	Колебания сдвоенных шестичленных колец, см^{-1}	Деформационные колебания внутри тетраэдров Si и Al, см^{-1}
ЦВМ	3 635	3 438	1 630	1 223	1 095	795		96	546	452
Бета		3 431	1 628	1 230	1 091	791	617	95	573, 523	462, 431
Морденит		3 450	1 637	1 222	1 061	774	628	–	580, 561	455
ZSM-12		3 440	1 626	1 223	1 100	792	637	–	578, 547	475

Второму типу колебаний отвечают интенсивные полосы поглощения при $950\text{--}1\,250$ и 450 см^{-1} . Полосы поглощения в области $950\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ и $1\,089\text{ см}^{-1}$ обусловлены антисимметричными валентными колебаниями тетраэдров алюминия и кремния. Полоса поглощения в области $1\,230\text{ см}^{-1}$ отвечает за антисимметричные валентные колебания по внешним связям тетраэдров алюминия и кремния. Полоса поглощения при 450 см^{-1} относится к деформационным колебаниям внутри тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . Полосу поглощения при $1\,640\text{ см}^{-1}$ относят к деформационным колебаниям молекул воды. Полоса поглощения при $3\,600\text{--}3\,650\text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием OH-групп, а полоса поглощения при $3\,400\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям, связанных водородной связью OH-групп. Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что исследуемые цеолиты имеют структуру пентасила и отличаются по степени кристалличности: максимальную степень кристалличности имеют образцы Бета и ЦВМ.

Каталитические исследования. Исследуемый каталитический процесс получения ДМЭ из синтез-газа описывается следующей реакцией: $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. На рис. 3, 4 представлены зависимости конверсии CO и выхода диметилового эфира от температуры процесса.

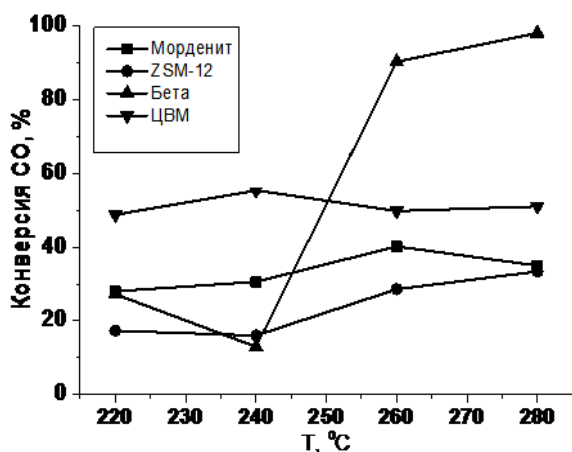


Рис. 3. Зависимость конверсии СО от температуры процесса превращения синтез-газа в ДМЭ на различных катализаторах

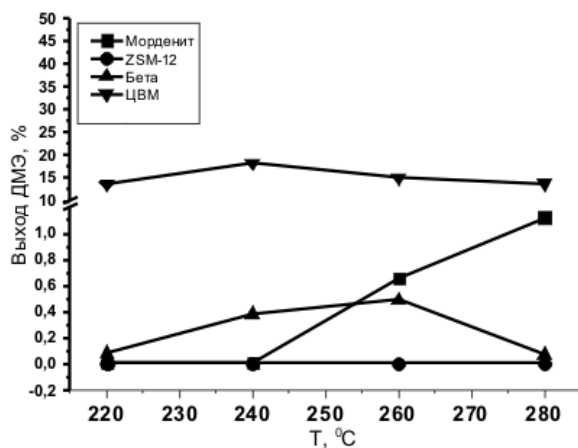


Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от температуры процесса превращения синтез-газа в ДМЭ на различных катализаторах

Максимальная конверсия СО (99%) наблюдается для цеолита типа Бета при температуре 280°C, однако при этом выход целевого продукта – диметилового эфира – составляет доли процентов, что объясняется интенсивным образованием побочных продуктов, образование которых происходит на сильных кислотных центрах. Образцы морденит, Бета и ZSM-12 оказались неактивными в реакции дегидратации метанола до диметилового эфира в совмещенном процессе синтеза диметилового эфира. Цеолит ЦВМ при 60%-ной конверсии СО проявляет невысокий, но достаточно стабильный, не зависящий от температуры в исследованном интервале выход целевого продукта.

Пористость образцов. В табл. 3 приведены результаты исследований удельной поверхности и параметров пористой структуры образцов до и после каталитических испытаний в процессе превращения синтез-газа в диметиловый эфир. Видно, что после проведения реакции наблюдаются значительное уменьшение удельной поверхности морденита, ЦВМ и ZSM-12, а также уменьшение объема их пор, при этом средний диаметр пор этих цеолитов увеличивается.

Т а б л и ц а 3

Характеристика исходных катализаторов и после реакции дегидратации метанола (P = 3 МПа, T = 180–300°C, H₂/CO = 2, объемная скорость 576 ч⁻¹)

Образец		Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Морденит	Исходный	305	0,1	9
	После реакции	12	0,07	49
Бета	Исходный	305	0,06	5
	После реакции	434	0,14	6
ЦВМ	Исходный	544	0,12	5
	После реакции	17	0,04	24
ZSM-12	Исходный	309	0,08	5
	После реакции	69	0,07	9

Для цеолита типа Бета, при использовании которого значение конверсии СО достигало максимального значения 99%, наблюдается увеличение удельной поверхности, объема и диаметра пор, что может быть связано с воздействием на него в ходе реакции окислительно-восстановительной среды.

Заключение

Получение диметилового эфира из СО и Н₂ возможно на цеолитных катализаторах. Предполагается, что активными в реакции прямого получения диметилового эфира из синтез-газа могут быть цеолиты с достаточно развитой поверхностью, обладающие высокой степенью кристалличности, а наличие сильных кислотных центров на поверхности катализатора обеспечит высокую конверсию оксида углерода. Пористость цеолитов обеспечит селективность в целевой реакции.

Литература

1. Глебов М.Б., Мошняков Е.А. Исследование получения диметилового эфира с использованием совмещенной технологии // Химическая технология. 2004. Т. 2. С. 34.
2. Takashi Ogawa [et al.]. Direct Dimethyl Ether Synthesis // Journal of Natural Gas Chemistry. 2003. Vol. 12. P. 219–227.
3. Hansen J.B. [et al.]. Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas // SAE Paper 950063. 1995.

4. *Tatsuya Ohira*. Status and Prospects for the Development of Synthetic Liquid Fuels – Liquis Fuels Produced from Natural Gas and Biomass // *Science and Technology Trends – Quarterly Review*. 2005. Vol. 17. P. 48–62.
5. *Norgaard T*. Optimum technology for DME manufacturing. Haldor Topsoe AG // First International DME Conference. Paris. Oct. 2004.
6. *Hirano M. [et al.]*. Dimethyl ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation (Part 2) Hybrid Catalyst Consisting of Methanol Synthesis and Methanol Dehydration Catalyst // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2004. Vol. 48, is. 1. P. 11–18.
7. *Khandan N. [et al.]*. Synthesis of dimethyl ether over modified H-mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of Cu/ZnO/ZrO₂ and modified H-mordenite zeolite in slurry phase // *Catal Lett*. 2009. Vol. 129. P. 111–118.
8. *Плахотник В.А., Ермаков Р.В.* Конверсия метанола на отечественном пентасиле типа ЦВМ: получение высокооктановых компонентов бензина // *Нефтегазовое дело*. 2008. № 1. С. 1–8.
9. *Mikkelsen Ø., Kolboe S*. The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta // *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol. 29. P. 173–184.
10. *Kosova N.I., Musich P.G., Kurzina I.A., Vosmerikov A.V.* Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties // *Advanced Materials Research*. 2014. No. 872. P. 15–23.

Авторский коллектив:

Мусич Павел Григорьевич – младший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mr.mpg@mail.ru.

Косова Наталья Ивановна – канд. хим. наук, снс Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Абраменкова Мария Алексеевна – студент Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mar69wa@mail.ru.

Шилыева Любовь Павловна – канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: shilyaeva45@gmail.com.

Курина Лариса Николаевна – д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lnkurina@mail.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Восмериков Александр Владимирович – д-р хим. наук, директор по научной работе Института химии нефти СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 59–68. DOI: 10.17223/24135542/2/6

**P.G. Musich¹, N.I. Kosova¹, M.A. Abramenkova¹, L.P. Shilyaeva¹, L.N. Kurina¹,
I.A. Kurzina¹, A.V. Vosmerikov²**

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia)*

Zeolite catalysts in reaction of dimethyl ether production from CO and H₂

Dimethyl ether (DME) is an important chemical raw material for many chemical compounds, such as dimethyl sulfate, methyl acetate and light olefins. DME is also used as a propellant for aerosol containers since it is environmentally safe. Dimethyl ether is similar to Liquefied Petroleum Gas by physical properties, accordingly, it can

be easily transported, stored and processed in the same conditions. Perspective directions of application of the dimethyl ether are its use as a source of hydrogen for fuel cells in cars and other technics.

The increasing demand for producing dimethyl ether from synthesis gas explains the renewed interest in studying the activity and stability of catalysts. In world practice most commonly used methanol catalysts and γ - Al_2O_3 or molecular sieve type ZSM-5 for the production of dimethyl ether. According to the literature data Zeolite catalyst type ZSM-12, MFI, mordenite and beta are used in the synthesis of dimethyl ether and methanol dehydration.

This paper presents the results obtained by combining of two process steps - the synthesis of methanol and methanol dehydration - in a single reactor and use a variety of industrial catalysts. We used an industrial methanol synthesis catalyst Katalco-58 firm «Johnson Matthey Catalysts», which, according to X-ray diffraction has a composition $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R-1), and industrial zeolite catalysts produced by «Angarsk plant of catalysts and organic synthesis OAO» (Open Joint-stock Company) – ZSM-12, MFI, Beta, mordenite used for the dehydration of methanol. Catalytic activity of zeolite catalyst ZSM-12, MFI, beta, mordenite as catalysts for the dehydration of methanol to dimethyl ether was investigated. Structural and acidic properties of zeolite catalysts were characterized by low-temperature adsorption of nitrogen, temperature-programmed desorption of ammonia and IR spectroscopy.

It has been established that the production of dimethyl ether from CO and H_2 , is possible using industrial zeolite catalysts. It has been shown that the catalytic activity of the samples in the conversion of synthesis gas to dimethyl ether increases with the number of strong acid sites. It is suggested that zeolites having a sufficiently a developed surface, with high degree of crystallinity can be active in the reaction of the direct production of dimethyl ether from synthesis gas, and the presence of strong acid sites on the catalyst surface will provide a high conversion of carbon monoxide. The porosity of the zeolite provides selectivity to the desired reaction.

Keywords: dimethyl ether; zeolite; synthesis gas, the acid-alkaline catalysis, dehydration of methanol.

References

1. Glebov, M.B. & Moshnyakov E.A. (2004) Dimethyl Ether Production Using Combined Technology. *Khimicheskaya tehnologiya*. 2. p. 34. (Russian).
2. Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T. & Ohno, Y. (2003) Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12. pp. 219-227.
3. Hansen, J.B., Voss, B., Joensen, F. & Siguroardóttir, I.D. (1995) Large scale manufacture of dimethyl ether – a new alternative diesel fuel from natural gas. *SAE Paper 950063*. DOI: 10.4271/950063
4. Ohira, T. (2005) Status and Prospects for the Development of Synthetic Liquid Fuels – Liquis Fuels Produced from Natural Gas and Biomass. *Science and Technology Trends*. 17. pp. 48-62.
5. Norgaard, T. (2004) Optimum technology for DME manufacturing. Haldor Topsoe AG. *First International DME Conference*. Paris. October, 2004.
6. Hirano, M., Ima, T., Yasutake, T. & Kuroda, K. (2004) Dimethyl ether Synthesis from Carbon Dioxide by Catalytic Hydrogenation (Part 2) Hybrid Catalyst Consisting of Methanol Synthesis and Methanol Dehydration Catalyst. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 47(1). pp. 11-18. DOI: 10.1627/jpi.47.11
7. Khandan, N., Kazemeini, M. & Aghaziarati, M. (2009) Synthesis of dimethyl ether over modified H-mordenite zeolites and bifunctional catalysts composed of $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ and modified H-mordenite zeolite in slurry phase. *Catalysis Letters*. 129. pp. 111-118. DOI: 10.1007/s10562-008-9779-8

8. Plahotnik, V.A. & Ermakov, R.V. (2008) CONVERSION OF METHANOL TO GASOLINE ON COMMONLY USED RUSSIAN PENTASIL TSVM. *Neftegazovoe delo – Oil and Gas Business*. 1. pp. 1-8.
9. Mikkelsen, O. & Kolboe, S. (1999) The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta. *Microporous and Mesoporous Materials*. 29. pp. 173-184. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00329-1
10. Kosova, N.I., Musich, P.G., Kurzina, I.A. & Vosmerikov, A.V. (2014) Complex Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether From Synthesis Gas. Part I Study of the Catalytic Properties. *Advanced Materials Research*. pp. 15-23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.872.15

Information about authors:

Musich Pavel G., Researcher, Laboratory of catalytic research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mr.mpg@mail.ru.

Kosova Natalia I., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of catalytic research, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Abramenkova Maria A., Student, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: map69wa@mail.ru

Shilyaeva Lubov P., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shilyaeva45@gmail.com.

Kurina Larisa N., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lnkurina@mail.ru.

Kurzina Irina A., Doctor of Physical Mathematical Sciences, Head of the Laboratory of catalytic research, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Vosmerikov Alexander V., Doctor of Chemical Sciences, Director of Science, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ips.tsc.ru.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 669

DOI: 10.17223/24135542/2/7

**Л.А. Казанцева¹, И.А. Курзина¹, Н.И. Косова^{1,2}, А.А. Пичугина¹,
В.И. Сачков^{1,3}, А.А. Владимиров¹, А.С. Сачкова³**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Сибирский научно-исследовательский институт торфа (г. Томск, Россия)*

³ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Синтез гидридов титана и получение сплавов на их основе

Рассмотрен метод получения материалов на основе системы Ti-Al через синтез гидрида титана, его смешения с нанопорошком алюминия. Методом РФА установлено образование термодинамически стабильных интерметаллидных фаз: TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al. Использование стехиометрического соотношения Ti : Al в исходной смеси (3 : 1) позволяет получить материал, содержащий агломераты спеченных мелкокристаллических частиц интерметаллида Ti₃Al. При других мольных соотношениях возможно получение двухфазных и трехфазных систем, содержащих интерметаллиды TiAl, TiAl₂, TiAl₃. Синтезированные образцы сплавов Ti-Al представляют собой спеченные агломераты интерметаллидных фаз с размером ОКР до 100 нм.

Ключевые слова: гидриды; система Ti-Al; интерметаллиды; рентгенофазовый анализ.

Титан и его сплавы относятся к числу металлических материалов, которые получили применение благодаря комплексу свойств, таких как сравнительно большая распространенность в природе, малая плотность, малый удельный вес, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость и жаропрочность [1, 2]. Алюминий является основным легирующим элементом для титана, он повышает температуру аллотропического превращения титана, увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов в α -Ti.

Благодаря высоким функциональным свойствам система Ti-Al является базисной при создании многих титановых сплавов широкого применения в аэрокосмической, химической и нефтехимической промышленности [3, 4]. Сплавы системы Ti-Al на основе интерметаллидных соединений обладают высокой удельной жаропрочностью, стойкостью к окислению, высоким модулем упругости и малой плотностью. Такие композиционные материалы способны работать в условиях повышенных температур и нагрузок [5, 6].

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой) либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Методы порошковой металлургии характеризуются особой длительностью, поскольку скорость взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной пассивирующей пленки, препятствующей процессам взаимной диффузии. В этой связи поиск новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в современном материаловедении [7].

В данной работе предложен новый метод получения сложных композиционных материалов системы Ti-Al, позволяющий получать системы заданного состава с термодинамически устойчивыми интерметаллидными фазами системы Ti-Al согласно диаграмме состояния бинарной системы [8]. Получение материалов состоит из трех последовательных стадий: получение гидрида титана, прессование порошков полученного гидрида и алюминия с последующим отжигом при заданной температуре. В настоящей работе получены новые материалы системы Ti-Al и исследован их фазовый состав.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали губчатый титан, из которого получали соответствующий гидрид. Навеску металлического титана помещали в кварцевую лодочку и отжигали в печи в токе водорода, используя промышленный генератор водорода (QL3000 Китай). Скорость нагрева печи составляла 10°C/мин до (375–450)°C со скоростью подачи водорода (500–800) мл/мин. Затем образец выдерживали в течение 0,5–1,5 ч и продолжали нагрев до температуры (800–1050)°C при скорости подачи водорода (1000–2000) мл/мин и охлаждали до комнатной температуры. Полученный таким путем гидрид титана смешивали с нанодисперсным порошком алюминия (средний размер частиц (115 ± 10) нм, значение удельной поверхности $(19,4 \pm 3)$ м²/г, содержание алюминия – $(80,8 \pm 0,6)\%$) и прессовали под давлением (10–20) МПа. На выходе формировалась круглая пластина в форме таблетки диаметром 20 мм и толщиной 2 мм. Полученные таким образом таблетки помещали в кварцевую лодочку и отжигали в программированном температурном режиме до (800–1050)°C. Получение образцов осуществлялось в вакуумной системе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных композитов на основе титана проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием

CuK α -излучения в интервале 10–90° (2 θ) с шагом сканирования 0,02° и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили с помощью базы данных JSPDS.

Результаты и их обсуждение

Указанным методом была получена серия образцов при вариации соотношения элементов (таблица). Выбор компонентов и состава смеси соответствует диаграмме состояния Ti-Al [8].

Состав исследуемых синтезируемых сплавов системы Ti-Al

№ п/п	Состав, масс. %		Мольное соотношение в смеси
	Ti	Al	
1	100	0	Ti
2	50	50	Ti : Al
3	44,2	55,8	5Ti : 11Al
4	39,5	60,5	Ti : 2Al
5	36,7	63,3	Ti : 3Al
6	34,31	65,7	3Ti : Al
7	23,5	76,5	2Ti : 11Al
8	0	100	Al

Образец с мольным соотношением Ti : Al идентифицирован как алюминид титана состава TiAl тетрагональной сингонии (пространственная группа *P4/mmm*) с параметрами решетки $a = b = 0,28241$ нм, $c = 0,40856$ нм и размером ОКР (22 ± 5) нм. Образец, синтезированный с мольным соотношением 5Ti : 11Al, содержит смесь фаз, состоящую из 39 масс. % TiAl, которая имеет тетрагональную сингонию (пространственная группа *P4/mmm*) с параметрами решетки $a = b = 0,2805$ нм, $c = 0,4042$ нм и из 59 масс. % TiAl₂ гексагональной сингонии (пространственная группа *I41/amd*) с параметрами решетки $a = b = 0,3951$ нм, $c = 2,3882$ нм. Размер ОКР в данном образце составляет порядка (27 ± 5) нм. Образец с мольным соотношением Ti : 2Al, по данным РФА, содержит основную фазу TiAl₂ тетрагональной сингонии (пространственная группа *I41/amd*) с параметрами решетки $a = b = 0,39734$ нм, $c = 2,42847$ нм со средним размером ОКР (16 ± 5) нм. Образец с мольным соотношением Ti : 3Al содержит основную фазу TiAl₃. Фаза Al₃Ti имеет объемно-центрированную решетку тетрагональной сингонии (пространственная группа *I4/mmm*) с параметрами решетки: $a = b = 0,3850$ нм, $c = 0,8609$ нм. Размер ОКР в данной фазе равен (20 ± 5) нм. Образец, синтезированный с мольным соотношением 3Ti : 10Al представляет собой фазу TiAl₃ гексагональной сингонии (пространственная группа *P63/mmc*) с параметрами решетки $a = b = 0,5796$ нм, $c = 0,4656$ нм и размером ОКР (10 ± 5) нм. В образце с мольным соотношением 2Ti : 11Al, присутствует смесь фаз, состоящая из 36 масс. % Ti₃Al и 64 масс. % из α -Ti. Фаза Ti₃Al имеет объемно-центрированную решетку тетрагональной син-

гонии с параметрами $a = b = 0,5882$ нм, $c = 0,4680$ нм, пространственная группа $I4/mmm$. Фаза α -Ti (твердый раствор алюминия в титане) имеет примитивную решетку гексагональной сингонии с параметрами $a = b = 0,2970$ нм, $c = 0,4683$ нм, пространственная группа $P63/mmc$. Размер ОКР составляет (16 ± 5) нм.

На основании результатов и данных РФА построена схема фазообразования в системе Ti-Al (рис. 1).

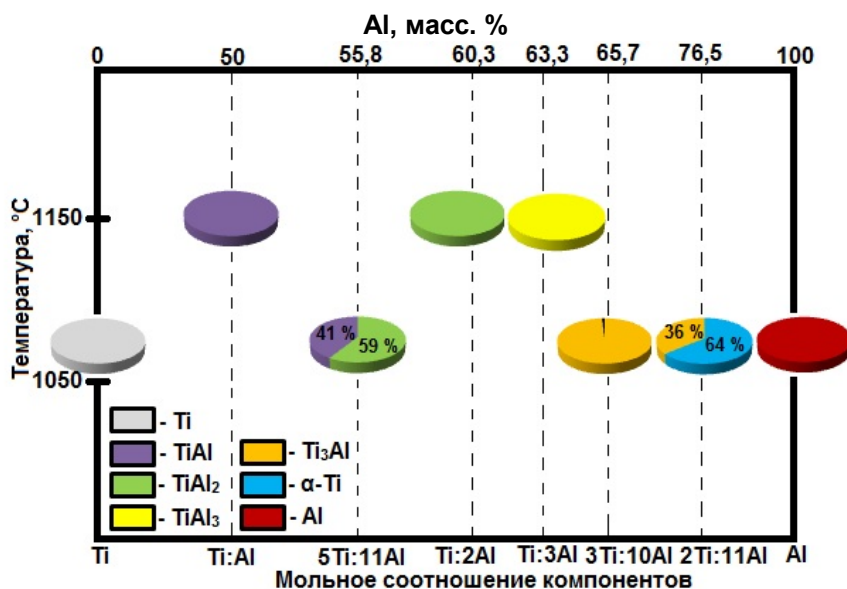


Рис. 1. Фазовый состав системы Ti-Al при варьировании массового содержания алюминия и температуры отжига

Заключение

Таким образом, предложен новый метод получения материалов на основе системы Ti-Al. Из результатов рентгенофазового анализа установлено формирование интерметаллидных фаз составов Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$, $TiAl_3$. Присутствие в образцах фаз Ti_3Al и $TiAl$ связано с термодинамикой процесса фазообразования. Формирование данных фаз характеризуется минимумом стандартной энергии Гиббса образования [9]. Необходимо отметить, что все полученные фазы соответствуют диаграмме состояния и характеризуются близкими параметрами кристаллической решетки, соответствующими эталонным значениям. Согласно анализу РФА-спектров, все полученные фазы имеют ОКР до 100 нм. Данный факт показывает, что выбранным методом можно получать сложные композиции, содержащие дисперсные интерметаллидные фазы системы Ti-Al.

Литература

1. Froes F.N., Suryanarayana C., Eliezer D. Synthesis, properties and applications of titanium aluminides // Journal Mat. Sci. 1992. № 27. P. 5113–5140.
2. Ротштейн В.П., Иванов Ю.Ф., Колубаева Ю.А., Меи Х., Марков А.Б., Найденов Е.П., Озур Г.Е., Осомов К.В., Попов С.А., Прыдко Е.Л., Тересов А.Д., Шулов В.А. Синтез поверхностных сплавов на основе Ti_3Al и $TiAl$ путем импульсного электронно-пучкового плавления системы Al (пленка) / Ti (подложка) // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 5. С. 72–80.
3. Григорьева Т.Ф., Баринаева Ф.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 52–66.
4. Скороход В.В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования, структуры и свойств материалов // Наноструктурные материалы : сб. научн. тр. / Ин-т проблем материаловедения НАН Украины. Киев, 1998. 198 с.
5. Fleischer R.L., Dimiduk D.M., Lipsitt H.A. Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential // Annual Review of Materials Science. 1989. Vol. 19. P. 231–263.
6. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic/Intermetallic Laminate Composites // Journal of the Minerals, Metals and Materials. 2005. № 57 (3). P. 25–31.
7. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстян О.П. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов // Химический журнал Армении. 2007. Т. 60, № 4. С. 545–559.
8. Диаграммы состояния двойных систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
9. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Барнаул, 2011. 402 с.

Авторский коллектив:

Казанцева Людмила Алексеевна – студент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lyudmila-malinka@mail.ru.

Курзина Ирина Александровна – д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией каталитических исследований Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Косова Наталья Ивановна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Пичугина Алина Александровна – инженер Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: alina.com9@mail.ru.

Сачков Виктор Иванович – д-р хим. наук, доцент, зав. Инновационно-технологическим центром Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: itc@spti.tsu.ru.

Владимиров Александр Александрович – научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: fizickemsu@mail.ru.

Сачкова Анна Сергеевна – канд. биол. наук, доцент кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов физико-технического института Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: as421@yandex.ru.

L.A. Kazantseva¹, I.A. Kurzina¹, N.I. Kosova^{1,2}, A.A. Pichugina¹, V.I. Sachkov^{1,3},
A.A. Vladimirov¹, A.S. Sachkova³

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Siberian Research Institute of Agriculture and Peat (Tomsk, Russia)

³ National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

Synthesis of titanium hydrides and obtaining of alloys based on them

In the present work prepared and studied a series of sample composition with variation ratios of the elements, wt.%: 100% Ti, 50% Ti : 50% Al, 44.2% Ti : 55.8% Al, 39.5% Ti : 60.5% Al, 36.7% Ti : 63.3% Al, 34.31% Ti : 65.7% Al, 23.5% Ti : 76.5% Al, 100% Al. As raw materials, a sponge titanium was used, which was prepared from the corresponding hydride. The obtained titanium hydride mixed with aluminum nanopowder (average particle size (115 ± 10) nm, specific surface area value $(19,4 \pm 3)$ m² / g, an aluminum content of - $(80.8 \pm 0.6)\%$) and compacted under pressure (10-20) MPa. Round shaped tablet was annealed in a vacuum system in a programmed mode until temperature (800–1050)°C. X-ray diffraction (XRD) of the composites based on titanium performed on diffractometer Rigaku Miniflex 600 using CuK α -radiation in the range of 10–90° (2 θ) with a pitch and speed of scanning 0,02° shooting 2 deg/min. XRF method established education thermodynamically stable intermetallic phases: TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al. Using the stoichiometric ratio Ti: Al in the initial mixture (3 : 1) afforded material containing agglomerates of fine-grained particles sintered intermetallic Ti₃Al. At other molar ratios is possible to obtain two-phase and three-phase systems containing intermetallic TiAl, TiAl₂, TiAl₃. Present in the sample phase Ti₃Al and TiAl is due to the thermodynamics of phase formation. Formation of these phases is characterized by a minimum standard Gibbs energy of formation. All the phases correspond to the state diagram and are characterized by similar lattice parameters corresponding reference values. The article describes a kind of symmetry, the nature of the space group, the lattice parameters are given for all phases of the synthesized alloys of Ti-Al. It is shown that all the phases are OCD to 100 nm. This fact shows that the selected method can be difficult to obtain a composition containing dispersed intermetallic phases of Ti-Al. Based on the results and XRD data generating circuit built phase composition of Ti-Al system by varying the mass of aluminum content and annealing temperature.

Keywords: hydrides, Ti-Al system, intermetallic compounds, X-ray analysis.

References

1. Froes, F.N., Surynarayana, C. & Eliezer, D. (1992) Synthesis, properties and applications of titanium aluminides. *Journal of Materials Science*. 27. pp. 5113-5140. DOI: 10.1007/BF00553381
2. Rotsheyn, V.P., Ivanov, Yu.F., Kolubaeva, Yu.A., Mei, X., Markov, A.B., Nayden, E.P., Ozur, G.E., Oskomov, K.V., Popov, S.A., Pryadko, E.L., Teresov, A.D. & Shulov, V.A. (2011) Sintez poverkhnostnykh splavov na osnove Ti₃Al i TiAl putem impul'snogo elektronno-puchkovogo plavleniya sistemy Al(plenka)/Ti(podlozhka) [Synthesis of the surface alloys based on TiAl and Ti₃Al by a pulsed electron-beam melting of Al (film)/Ti (substrate) system]. *Pis'ma v ZhTF*. 37(5). pp. 72-80.
3. Grigor'eva, T.F., Barinova, F.P. & Lyakhov, N.Z. (2001) Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds. *Uspekhi khimii – Russian Chemical Reviews*. 70(1). pp. 52-66. (In Russian).

4. Skorokhod, V.V. (1998) Nekotorye problemy tekhnologii polucheniya, issledovaniya, struktury i svoystv materialov [Some problems of technology of obtaining, study, structure and properties of materials]. In: *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured Materials]. Kiev: Institute of Problems of Materials Science of Ukraine.
5. Fleischer, R.L., Dimiduk, D.M. & Lipsitt, H.A. (1989) Intermetallic compounds for strong high-temperature materials: status and potential. *Annual Review of Materials Science*. 19. pp. 231-263. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.001311
6. Vecchio, K.S. (2005) Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites. *Journal of the Minerals, Metals and Materials*. 57(3). pp. 25-31. DOI: 10.1007/s11837-005-0229-4
7. Dolukhanyan, S.K., Aleksanyan, A.G., Shekhtman, V.Sh., Mantashanyan, A.A., Mailyan, D.G. & Ter-Galstanyan, O.P. (2007) Novyy metod polucheniya splavov na osnove perekhodnykh metallov [A new method of obtaining alloys based on transition metals]. *Khimicheskii zhurnal Armenii – Chemical Journal of Armenia*. 60(4). pp. 545-559.
8. Lyakishev, N.P. (1996) *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem* [The diagrams of binary systems]. In 3 vols. Moscow: Mashinostroenie.
9. Kurzina, I.A. (2011) *Gradientnye poverkhnostnye sloi na osnove nanorazmernykh metallicheskikh chastits: sintez, struktura, svoystva* [Gradient surface layers based on nanoscale metal particles: Synthesis, Structure, Properties]. Physics and Mathematics Doc. Diss. Barnaul.

Information about authors:

Kazantseva Ludmila A., Students of the Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk). E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru.

Kurzina Irina A., Professor of Science, Head of Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kurzina99@mail.ru.

Kosova Natalia I., Ph.D, Senior Researcher, Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru.

Pichugina Alina A., Engineer of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: alina.com9@mail.ru.

Sachkov Victor I., Professor of Science, Head of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: itc@spti.tsu.ru.

Vladimirov Alexander A., Researcher, Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk). E-mail: fizickemsu@mail.ru.

Sachkova Anna S., Ph.D, Associate Professor, Department of rare element technology, Institute of physics and technology, National research Tomsk polytechnic university (Tomsk). E-mail: as421@yandex.ru.

УДК 546.723-31

DOI: 10.17223/24135542/2/8

В.А. Гутник, О.С. Халипова, С.А. Кузнецова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Влияние салициловой кислоты на свойства пленок Fe_2O_3 , полученных из пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III)

Данная работа посвящена изучению влияния салициловой кислоты в составе пленкообразующего раствора на основе хлорида железа(III) на оптические свойства пленок Fe_2O_3 , полученных из этих растворов. Морфология и свойства пленок исследованы методами растровой электронной спектроскопии, эллипсометрии, УФ-спектроскопии. Показано, что введение органического лиганда в состав пленкообразующего раствора приводит к получению более тонких пленок Fe_2O_3 , характеризующихся высоким значением показателя преломления 2,6 и значением коэффициента пропускания в видимой области спектра не более 92%.

Ключевые слова: пленкообразующий раствор; хлорид железа(III); салициловая кислота; Fe_2O_3 ; пленки.

Введение

Пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в настоящее время находят широкое применение в производстве перераспределяющих покрытий различного спектра действия [1–3] благодаря тому, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой термодинамической стабильностью при высоких температурах, относительно высоким показателем преломления, значением ширины запрещенной зоны (~2,2–2,4 эВ), позволяющим использовать значительную часть солнечного спектра, электрохимической стабильностью [2, 4, 5]. В качестве прекурсоров в химических методах синтеза данного оксида в ряде работ [4, 6–8] предлагается использовать растворы на основе солей железа(III) с органическими соединениями (ацетилацетоном, лимонной кислотой), которые повышают адгезионную способность растворов к подложкам за счет высокой поверхностной ионизации на твердых телах. Однако данные о влиянии органического лиганда на свойства синтезируемых пленок практически отсутствуют. Поэтому настоящая работа посвящена установлению влияния салициловой кислоты в составе пленкообразующего раствора (ПОР) на оптические свойства пленок Fe_2O_3 .

Экспериментальная часть

Пленки Fe₂O₃ были получены из спиртовых ПОР на основе гексагидрата хлорида железа(III) без органического лиганда и с добавлением салициловой кислоты в соотношении металл : лиганд, равном 1 : 1. Выбор салициловой кислоты основан на том, что π -сопряженная система бензольного кольца C₆H₄ОНCOOH может участвовать в адсорбции ПОР на твердотельных подложках [9], увеличивая сцепление пленок с последними. В качестве растворителя использовали этиловый спирт (96 масс.%).

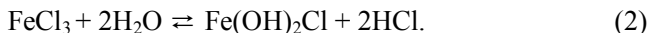
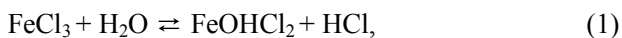
Пленкообразующую способность растворов оценивали методом вискозиметрии [10]. Вязкость растворов измеряли при комнатной температуре, применяя капиллярные вискозиметры типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,73 мм. Состав пленкообразующего вещества в растворах устанавливали методами ИК- и УФ-спектроскопии. ИК-спектры высушенных при 60°C ПОР снимали на спектрофотометре Thermo Nicolet NEXUS FT IR в интервале частот волн 500–4000 см⁻¹. Анализ ИК-спектров проводили на основании литературных данных [11, 12]. Оптическую плотность ПОР [FeCl₃–C₆H₄ОНCOOH–C₂H₅ОН] в УФ области спектра исследовали на сканирующем спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне длин волн 220–400 нм. Анализ полученного спектра поглощения проводили на основании литературных данных [13]. Для сравнения получали спектры поглощения спиртового раствора салициловой кислоты.

Температурные режимы формирования оксидов железа(III) из ПОР устанавливали методом термического анализа, проводя термическое разложение высушенных при 60°C ПОР на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter в диапазоне температур 25–900°C. Состав продуктов термической деструкции исследуемых ПОР определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использование базы данных PDF-2.

Пленки Fe₂O₃ из ПОР на кремниевых подложках получали методом центрифугирования при скорости вращения центрифуги 4000 обр./мин, на стеклянных подложках – методом вытягивания со скоростью вытягивания 2–3 мм/мин. С целью удаления растворителя и повышения адгезии ПОР к подложке полученные образцы сушили в сушильном шкафу 1 ч при температуре 60°C. Отжиг пленок проводили в муфельной печи 1 ч при температуре 600°C. Морфологию полученных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000. Толщину (d) и показатель преломления (n) пленок оценивали методом эллипсометрии, проводя измерения на лазерном эллипсометре SE400advanced. Пропускание пленок Fe₂O₃ на стекле в видимой области спектра изучали на спектрофотометре «ПЭ-5400УФ» в диапазоне длин волн 400–1000 нм.

Результаты и их обсуждение

Пленкообразующий этанольный раствор на основе хлорида железа(III) без добавления органического лиганда представляет собой систему, в которой присутствует равновесие между ионами Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{n+}$, образуемыми в результате частичного гидролиза хлорида железа(III) (уравнения 1, 2), и противоионами Cl^- .



Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии высушенного при 60°C ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (таблица).

Отнесение полос ИК-спектров высушенных при 60°C спиртовых растворов

Отнесение частот	$\nu, \text{см}^{-1}$		
	ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$	ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$	P-p $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$
$\nu_{\text{as}}(-\text{OH}) + \nu_{\text{s}}(-\text{OH})$	3 403,97; 3 179,69; 2 924,95	3 405,75; 3 303,84; 3 181,73; 2 979,18; 2 359,04	3 700,30; 3 673,60; 3 686,80; 3 654,30; 3 465,90; 3 384,10; 2 849,20
$\delta(\text{HOH})$	1 595,11	1 588,85	
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	—	1 588,85; 1 519,01; 1 457,96	1 633,30; 1 605,60; 1 538,70
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$	—	1 457,96; 1 383,65; 1 329,45	1 446,90; 1 361,80; 1 338,90
$\nu(-\text{OH})$, связ.	2181,00	—	
$\nu(\text{C--O})$ фенола	—	1 229,21; 1 159,02	1 149,30; 1 078,50; 1 046,80
$\delta(\text{C--H})$ плоские в 1,2-; 1,4-зам. кольца	—	1 094,71; 1 012,73	1 078,50; 927,30
$\delta(\text{C--H})$ не плоские в 1,2-; 1,4-зам. кольца	—	864,04; 802,34; 756,45	699,00; 712,10; 750,00; 778,90; 840,90; 819,60
$\delta(\text{OCO})$	—	625,14	641,60; 619,00
$\nu(\text{Fe--O})$	690,00	685,75	
$\nu(\text{Fe--O--H})$	1 014,76	—	
$\nu(-\text{OH})$ адсорб. H_2O	1 411,24; 1 325,00; 1 237,32	—	

При температуре 60°C из растворов удаляются только молекулы растворителя (этилового спирта), поэтому можно предположить, что состав высушенных ПОР соответствует составу раствора до высушивания. Так, в спектре данного ПОР имеется набор частот 3 403,97; 3 179,69; 2 924,95; 1 411,24; 1 325,00; 1 237,32; 1 595,11 см^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям связей кристаллизационной воды в образце, а также гидрок-

сильной группы ($-OH$) [11, 12]. Присутствуют полосы колебаний связи при $1014,76$ и $690,00\text{ см}^{-1}$, которые, согласно литературным данным [Там же], характерны для колебаний связей $Fe-O-H$ и $Fe-O$ соответственно.

Введение салициловой кислоты в спиртовой раствор хлорида железа(III) приводит к подавлению гидролиза соли металла. Так, в ИК-спектре высушенного ПОР $[FeCl_3-C_6H_4OHCOOH-C_2H_5OH]$ отсутствуют колебания, характерные для связи $Fe-O-H$ и связанных гидроксильных групп, при $1014,76$ и $2181,00\text{ см}^{-1}$ соответственно. Помимо колебаний связей кристаллизационной воды в ИК-спектре высушенного ПОР с органическим лигандом присутствуют колебания связей, характерные для салицилат-иона: $\nu_{as}(C=O)$ $1588,85$; $1519,01$; $1457,96\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(C=O)$ $1457,96$; $1383,65$; $1329,45\text{ см}^{-1}$ и $\nu(C-O)$ фенола $1229,21$; $1159,02\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемое смещение полос поглощения ПОР в области карбонильной и фенольной групп в сравнении с полосами поглощения $-COOH$ и $-OH$ спиртового раствора салициловой кислоты указывает на бидентантный характер органического лиганда и образование связи иона железа(III) с салициловой кислотой как через карбонильную, так и через фенольную группу.

Взаимодействие хлорида железа(III) с салициловой кислотой в пленкообразующем растворе подтверждается и данными УФ-спектроскопии (рис. 1).

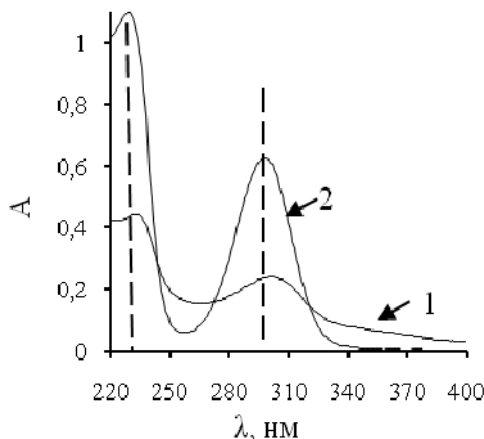


Рис. 1. Спектры поглощения в УФ-области: 1 – ПОР $[FeCl_3-C_6H_4OHCOOH-C_2H_5OH]$; 2 – раствора $[C_6H_4OHCOOH-C_2H_5OH]$

Из рис. 1 видно, что в УФ-спектре поглощения ПОР $[FeCl_3-C_6H_4OHCOOH-C_2H_5OH]$ (рис. 1, спектр 1) по сравнению со спектром поглощения спиртового раствора салициловой кислоты (рис. 1, спектр 2) наблюдаются снижение интенсивности и смещение в более длинноволновую область максимумов поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ электронного перехода в салицилат-ионе [13] при $\lambda = 230\text{ нм}$ и $\lambda = 297\text{ нм}$ соответственно (рис. 1, спектр 2), что указывает на взаимодействие соли металла с органическим лигандом в растворе (уравнение 3).



Таким образом, ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$ представляет собой спиртовой раствор, в котором присутствуют комплексные ионы салицилата железа(III) с противоионами хлора.

Одним из критериев получения воспроизводимых качественных равномерных пленок является стабильное значение вязкости пленкообразующих растворов во времени [14]. Как видно из рис. 2, кривые изменения вязкости ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$ и ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$ во времени имеют схожий характер, но отличаются значениями вязкости.

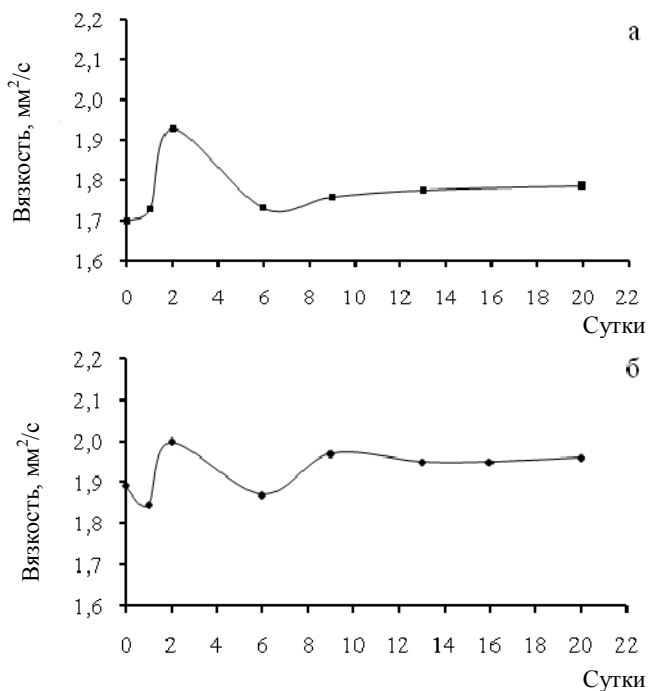


Рис. 2. Кривые изменения вязкости ПОР во времени:
а – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$; б – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$

Согласно литературным данным, формирование пленкообразующей способности растворов во времени может идти за счет процессов гидролиза, комплексообразования, поликонденсации и электростатического взаимодействия растворенных ионов между собой и молекулами растворителя [10, 15]. Реакции гидролиза и комплексообразования имеют высокие константы скорости и протекают в растворах практически мгновенно. Это также подтверждается результатами УФ-спектроскопии исследуемого ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}]$ в день его приготовления. Таким образом, можно предположить, что формирование исследуемых ПОР во времени, сопровождаясь ростом вязкости, протекает за счет электростатиче-

ских взаимодействий между ионами Cl^- и ионами Fe^{3+} и $Fe(OH)^{n+}$ в случае ПОР $[FeCl_3-C_2H_5OH]$, и / или комплексными ионами салицилата железа(III), как в случае ПОР $[FeCl_3-C_6H_4ONHCOOH-C_2H_5OH]$ в растворе. Снижение вязкости ПОР вызвано разрушением исходной структуры растворителя и формированием новой структуры ПОР под воздействием растворенных веществ. Значение вязкости исследуемых ПОР стабилизируется на 9-е сут (рис. 2), что связано с достижением равновесного состояния, и обеспечивается возможность получения пленок со стабильными свойствами.

Методом термического анализа было установлено, что процесс термической деструкции исследуемых ПОР завершается при температуре $600^\circ C$ (рис. 3).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при данной температуре формируются однофазные системы $\alpha-Fe_2O_3$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 5,0332 \text{ \AA}$ и $c = 13,7498 \text{ \AA}$ для образцов, полученных из ПОР $[FeCl_3-C_2H_5OH]$, и с параметрами $a = b = 5,0403 \text{ \AA}$ и $c = 13,7517 \text{ \AA}$ для образцов, полученных из ПОР $[FeCl_3-C_6H_4ONHCOOH-C_2H_5OH]$.

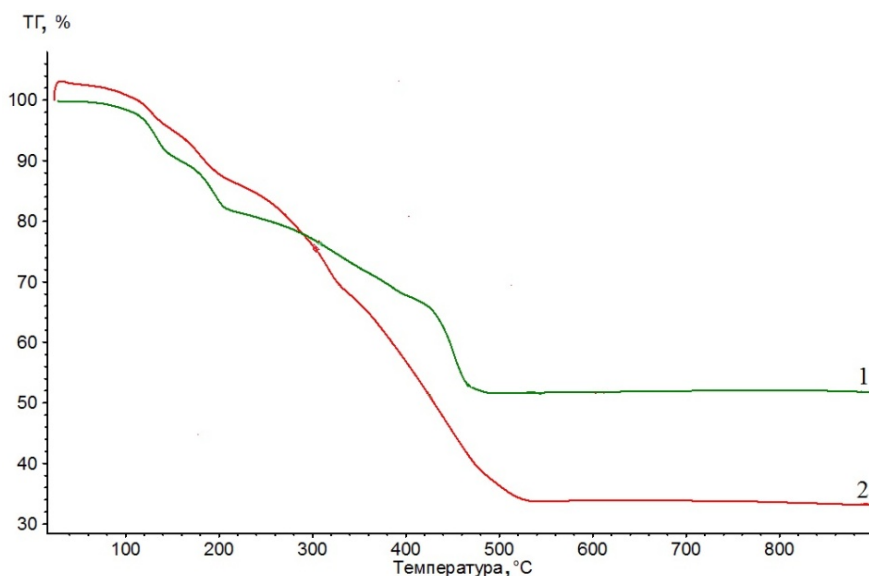


Рис. 3. ТГ-кривые: 1 – ПОР $[FeCl_3-C_2H_5OH]$; 2 – ПОР $[FeCl_3-C_6H_4ONHCOOH-C_2H_5OH]$

Результаты растровой электронной микроскопии (рис. 4) показали, что пленки Fe_2O_3 , полученные на кремниевых и стеклянных подложках из ПОР $[FeCl_3-C_2H_5OH]$, однородные и не имеют трещин на поверхности (рис. 4, а), в то время как на пленках Fe_2O_3 , полученных из ПОР $[FeCl_3-C_6H_4ONHCOOH-C_2H_5OH]$, наблюдаются уплотнения (рис. 4, б).

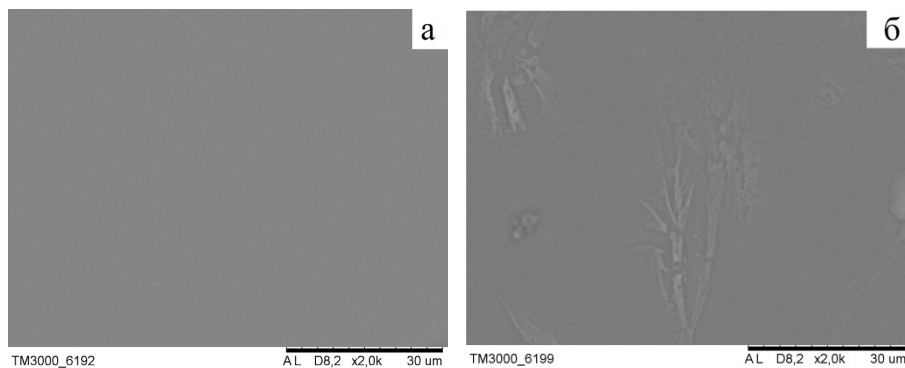


Рис. 4. Микрофотографии поверхности пленок Fe_2O_3 , полученных на кремниевых подложках из растворов: *а* – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$; *б* – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$

Неоднородность пленок Fe_2O_3 , полученных из ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ на стеклянных подложках, приводит к снижению их пропускающей способности в видимой области спектра (рис. 5). Как видно из рис. 5 (кривая 2), коэффициент пропускания однослойной пленки Fe_2O_3 , полученной из ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$, достигает значения 83% при $\lambda = 600$ нм, в то время как коэффициент пропускания однослойной пленки Fe_2O_3 , полученной из ПОР без органического лиганда, при данной длине волны составляет 91% (рис. 5, кривая 1).

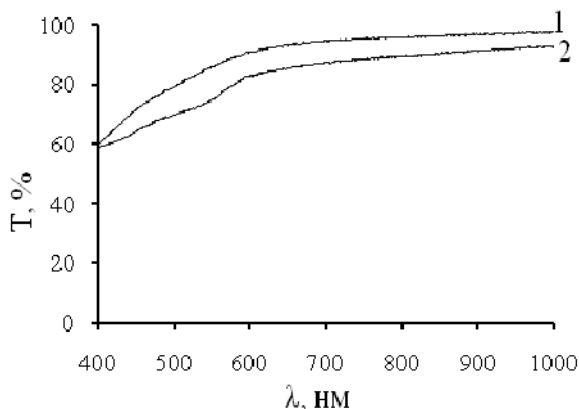


Рис. 5. Спектры пропускания пленок Fe_2O_3 : 1 – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$; 2 – ПОР $[\text{FeCl}_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}]$

Согласно результатам эллипсометрии, пленки оксида железа(III) на кремниевых подложках, полученные из ПОР без добавления салициловой кислоты, характеризуются меньшим значением показателя преломления ($2,10 \pm 0,05$), чем пленки, полученные из раствора с добавлением органи-

ческого лиганда ($2,60 \pm 0,05$). Возможно, это связано с тем, что использование ПОР [FeCl₃–C₆H₄ОНСООН–C₂H₅ОН] приводит к получению более тонких пленок Fe₂O₃ ($d \sim 48,9 \pm 0,2$ нм) по сравнению с пленками ($d \sim 56,8 \pm 0,2$ нм), полученными из ПОР [FeCl₃–C₂H₅ОН]. Несмотря на то что вязкость ПОР без органического лиганда меньше вязкости ПОР с салициловой кислотой, получению более тонких пленок оксида железа (III) способствует большая потеря массы последнего раствора в ходе термолиза. Как видно из ТГ-кривых (рис. 3), остаточная масса Fe₂O₃ в случае разложения ПОР [FeCl₃–C₆H₄ОНСООН–C₂H₅ОН] составляет 33%, а в случае разложения ПОР [FeCl₃–C₂H₅ОН] – 52%.

Заключение

Таким образом, было установлено, что салициловая кислота в составе спиртового пленкообразующего раствора на основе хлорида железа (III) оказывает влияние на морфологию и толщину получаемых пленок оксида железа (III). Использование ПОР без добавления органического лиганда способствует получению пленок оксида железа (III) со значениями показателя преломления 2,2, толщины ~57 нм и коэффициента пропускания в видимой области спектра – 98%. Напротив, пленки Fe₂O₃, полученные из ПОР с салициловой кислотой, более тонкие (~49 нм) и характеризуются значением показателя преломления 2,6. Неоднородность данных пленок по толщине на поверхности подложки приводит к тому, что значение их коэффициента пропускания в видимой области спектра составляет менее 92%.

Литература

1. Lunt R.A., Jackson A.J., Walsh A. Dielectric response of Fe₂O₃ crystals and thin films // Chemical Physics Letters. 2013. Vol. 586. P. 67–69.
2. Dghoughi L., Elidrissi B., Berne'de C., Addou M., AlaouiLamrani M., Regragui M., Er-guig H. Physico-chemical, optical and electrochemical properties of ironoxide thin films prepared by spray pyrolysis // Applied Surface Science. 2006. Vol. 253. P. 1823–1829.
3. Al-Kuhaili M.F., Saleem M., Durrani S.M.A. Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 521. P. 178–182.
4. Kulkarni S.S., Lokhande C.D. Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films // Materials Chemistry and Physics. 2003. Vol. 82. P. 151–156.
5. Mahadik M.A., Shinde S.S., Rajpure K.Y., Bhosale C.H. Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination // Materials Research Bulletin. 2013. Vol. 48. P. 4058–4065.
6. Todorovska R.V., Groudeva-Zotova St., Todorovsky D.S. Spray pyrolysis deposition of α -Fe₂O₃ thin films using iron(III) citric complexes // Materials Letters. 2002. Vol. 56. P. 770–774.
7. Hyun Gil Cha, Chang Woo Kim, Young Hwan Kim, Mi Hyang Jung, Eun Sun Ji, Bijoy K. Das, Ju Chang Kim, Young Soo Kang. Preparation and characterization of α -Fe₂O₃ nano-

- rod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition // *Thin solid films*. 2009. Vol. 517. P. 1853–1856.
8. Кузнецова С.А., Сенокосова И.А. Пленкообразующая способность спиртовых растворов хлорида железа (III) с ацетилацетоном // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, вып. 11. С. 1803–1807.
 9. Зандберг Э.Я., Нездюрюв А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. Поверхностная ионизация ароматических углеводородов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 1988. Т. 24, № 6. С. 733–738.
 10. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах : пер. с англ. / под ред. Н.С. Лидоренко, Ю.А. Мазитова. М. : Мир, 1976. 596 с.
 11. Браун Д. Спектроскопия органических соединений. М. : Мир, 1992. 300 с.
 12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. 456 с.
 13. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М. : Высшая школа, 1971. 264 с.
 14. Верещагин В.И., Козик В.В., Сыряжкин В.И., Погребенков В.М., Борило Л.П. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
 15. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких пленок. Л. : Химия, 1971. 230 с.

Авторский коллектив:

Гутник Виктор Александрович – студент 3-го курса химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: gutnik_viktor950705@mail.ru.

Халипова Ольга Сергеевна – канд. техн. наук, инженер-исследователь отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: Chalipova@mail.ru.

Кузнецова Светлана Анатольевна – канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: onm@xf.tsu.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 76-86. DOI: 10.17223/24135542/2/8

V.A. Gutnik, O.S. Khalipova, S.A. Kuznetsova

Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Effect of salicylic acid on Fe₂O₃ films properties, obtained from the film-forming solution, based on iron chloride(III)

Relevance of the work was caused by absence of information in the literature about effect of organic ligand in composition of film-forming solution (precursor of synthesis) onto the properties of obtained Fe₂O₃ films. Nowadays these films are widely used in the production of coatings for many optical applications (interference filters, solar energy conversion and etc.), due to high thermodynamic stability at high temperatures, electrochemical stability, high refractive index; band gap's value (~ 2.2–2.4 eV), which allows utilization of a big fraction of the solar spectrum.

The main aim of the study was to determine effect of salicylic acid in the composition of film-forming solution onto the optical properties of Fe₂O₃ films.

In present work the composition of alcoholic film-forming solutions based on ferric chloride(III) with and without salicylic acid and theirs film-forming ability were

investigated by viscosimetry (VPZh-2 viscometer), IR-spectroscopy (Thermo Nicolett NEXUS FT IR spectrophotometer), and UV-spectroscopy (ИЭ-5400UV spectrophotometer). Temperature of destruction of film-forming solutions was determined by thermal analysis on STA 449 C Jupiter analyzer. The phase of the prepared films were characterized by X-ray diffraction (Rigaku MiniFlex 600 diffractometer). Films of iron oxide(III) were prepared by dip-coating and spin-coating techniques with the silicon and glass as the substrates. The surface morphology, thickness, refractive index and transmittance in the visible range of Fe_2O_3 films were investigated by spectrophotometry (ИЭ-5400UV spectrophotometer), ellipsometry (SE400 advanced ellipsometer) and scanning electron microscopy (Hitachi TM-3000 microscope).

The results indicate that organic ligand in composition of film-forming solution influences the properties of Fe_2O_3 films. Addition of salicylic acid to the film-forming solutions based on ferric chloride (III) inhibits salt hydrolysis, causes to formation a complex of iron(III) salicylate in solution, promotes viscosity increase and has no effect on the time during which solutions achieve stable ability of film-forming (9 days). According to X-ray powder diffraction and thermal analysis, annealing of film-forming solutions at 600°C results in formation of a single phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The Fe_2O_3 films produced from FFS film-forming solution based on ferric chloride(III) have thicknesses (d) of 57 nm, refractive indices (n) of 2.2 and value of the transmittance – 98%. In comparison, the Fe_2O_3 films produced from film-forming solution based on ferric chloride(III) with salicylic acid are thinner (49 nm) and have refractive index of 2.6. The surface morphology of these films are not uniform, and it is the reason why their value of transmittance is less than 92%.

Key words: film-forming solution; iron chloride(III); salicylic acid; Fe_2O_3 ; films.

References

1. Lunt, R.A., Jackson, A.J. & Walsh, A. (2013) Dielectric response of Fe_2O_3 crystals and thin films. *Chemical Physics Letters*. 586. pp. 67-69. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.09.023
2. Dghoughi, L., Elidrissi, B., Berne'de, C., Addou, M., Alaoui Lamrani, M., Regragui, M. & Erguig, H. (2006) Physico-chemical, optical and electrochemical properties of ironoxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*. 253. pp. 1823-1829. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.03.021
3. Al-Kuhaili, M.F., Saleem, M. & Durrani, S.M.A. (2012) Optical properties of iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. *Journal of Alloys and Compounds*. 521. pp. 178-182. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.115
4. Kulkarni, S.S., Lokhande, C.D. (2003) Structure, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 82. pp. 151-156. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00212-8
5. Mahadik, M.A., Shinde, S.S., Rajpure, K.Y. & Bhosale, C.H. (2013) Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination. *Materials Research Bulletin*. 48. pp. 4058-4065. DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.06.031
6. Todorovska, R.V., Groudeva-Zotova, St. & Todorovsky, D.S. (2002) Spray pyrolysis deposition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films using iron (III) citric complexes. *Materials Letters*. 56. pp. 770-774. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00611-0
7. Hyun Gil Cha, Chang Woo Kim, Young Hwan Kim, Mi Hyang Jung, Eun Sun Ji, Bijoy K. Das, Ju Chang Kim, Young Soo Kang. (2009) Preparation and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin solid films*. 517. pp. 1853-1856. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.10.023
8. Kuznetsova, S.A. & Senokosova, I.A. (2010) Plenkoobrazuyushchaya sposobnost' spirovnykh rastvo-rov khlorida zheleza(III) s atsetilatsetonom [Film-forming capacity of alco-

- holic solutions of iron(III) with acetylacetone]. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 83(11). pp. 1935-1939.
9. Zandberg, E.Ya., Nezdyurov, A.L., Paleev, V.I., & Ponomarev, D.A. (1988) Poverkhnostnaya ionizatsiya aromaticheskikh uglevodorodov [Surface ionization of aromatic hydrocarbons]. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya khimiya – Theoretical and Experimental Chemistry*. 24(6). pp. 733-738.
 10. Erday-Gruz, T. (1976) *Yavleniya perenosa v vodnykh rastvorakh* [Transport phenomena in aqueous solutions]. Translated from English. Moscow: Mir.
 11. Braun, D., Floyd A. & Sainsbury, M. (1992) *Spektroskopiya organicheskikh soedineniy* [Spectroscopy of organic compounds]. Translated from English by A.A. Kiryushkin. Moscow: Mir.
 12. Nakamoto, K. (1991) *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Translated from English by L.L. Kristenko. Moscow: Mir.
 13. Kazitsyna, L.A. & Kupletskaya, N.B. (1971) *Primenenie UF, IK u YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola.
 14. Vereshchagin, V.I., Kozik, V.V., Syryamkin, V.I., Pogrebenkov, V.M. & Borilo, L.P. (2002) *Polifunktsionalnye neorganicheskie materialy na osnove prirodnnykh i iskusstvennykh soedineniy* [Polyfunctional inorganic materials based on natural and synthetic compounds]. Tomsk: Tomsk State University.
 15. Suykovskaya, N.V. (1971) *Khimicheskie metody polucheniya tonkikh plenok* [Chemical methods of thin film production]. Leningrad: Khimiya.

Information about authors:

Gutnik Viktor A., III year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: gutnik_viktor950705@mail.ru.

Khalipova Olga S., Ph.D. in Engineering Science, Research Engineer, Department "New materials for the electrical and chemical industries", Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: Chalipova@mail.ru.

Kuznetsova Svetlana A., PhD in Chemistry, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: onm@xf.tsu.ru.

УДК 541.49:546.47/56/73:547.47:547.78

DOI: 10.17223/24135542/2/9

Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом

На основе синтезированных малатов кобальта(II), меди(II) и цинка $M\text{Malat} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при pH 6,5–8,7 получены имидазолмалаты состава $M\text{Im}_x\text{Malat} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 3$; $n = 0–3$). Проведен химический анализ, анализ ИК спектров солей в сравнении со спектрами лигандов, а также анализ процесса термического разложения солей, что подтверждает образование смешанолигандных солей. Фото- и спектрофотометрически в водном растворе при pH 6,5–7,3 для Co^{2+} , Cu^{2+} установлены составы монолигандных комплексов $[M\text{Im}_2]^{2+}$, $[M\text{Malat}]$, определена устойчивость билигандных имидазолмалатных комплексов $[M\text{ImMalat}]$, $[M\text{Im}_2\text{Malat}]$, получены электронные спектры поглощения растворов, содержащие комплексообразователь и лиганды.

Ключевые слова: смешанолигандные комплексы; получение; устойчивость; донорные атомы; спектры поглощения.

Введение

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включают в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес для теоретической, координационной химии, практической химии, биологии и медицины представляют получение и изучение свойств смешанолигандных комплексов (СЛК) «металлов жизни» (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo и Co) с биологически активными лигандами. Целью работы явилось получение соединений ионов некоторых *d*-металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в виде солей и комплексов в растворе с лигандами, содержащими донорные атомы азота и кислорода, к которым катионы *d*-металлов имеют родство. В качестве кислородсодержащего лиганда взята оксикарбоновая кислота – кислота яблочная, азотсодержащего лиганда – имидазол. Синтезированные билигандные соединения представляют интерес с точки зрения дальнейших испытаний их на противовирусную и антимикробную активность. Изучение комплексообразования яблочной кислоты с ионами металлов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), входящими в состав биологических объектов, имеет важное и биохимическое значение, поскольку эта кислота является типичным метаболитом, стимулирует обмен веществ, улучшает кровообращение.

Молекула яблочной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ (H_2Mal) содержит два типа функциональных групп – две карбоксильных группы и одну гидроксильную:

HOOC–CHON–CH₂–COON.

Оксикислоты могут координироваться ионами переходных металлов как посредством карбоксильных групп, так и с образованием хелатных циклов с участием атома кислорода α -оксигруппы. В литературе не много сведений о соединениях яблочной кислоты с ионами металлов. Имеются данные об устойчивости моноядерных комплексов *d*-металлов состава 1 : 1, 1 : 2 [1]. Ртуть(II) с яблочной кислотой в растворе образует комплексы HgMal, Hg(OH)Mal[–] и Hg(OH)₂Mal^{2–} (lg β_i равны соответственно 6,28, 16,24 и 25,02) [2]. В процессе комплексообразования ионы ртути вытесняют протоны только карбоксильных групп яблочной кислоты, но не исключается координация и атома кислорода гидроксогруппы. Высокозарядные катионы металлов (Sc³⁺, Ga³⁺, Th⁴⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺) могут вытеснять не только протоны карбоксильных групп оксикислот, но и протон гидроксила [3], в то время как при отсутствии таких ионов диссоциация протона гидроксильной группы яблочной кислоты возможна лишь в сильнощелочной среде ($pK_3 = 14,30$).

Методом ЯМР-спектроскопии экспериментально и квантовохимическими неэмпирическими расчетами *L*-малатных аквакомплексов лантана и иттрия показано наличие внутримолекулярных водородных связей между протоном гидроксогруппы и атомами кислорода карбоксильных групп *L*-яблочной кислоты и межмолекулярных водородных связей между атомами кислорода гидроксильной, карбоксигрупп кислоты и протонами молекул воды первичной гидратной оболочки иона металла [4].

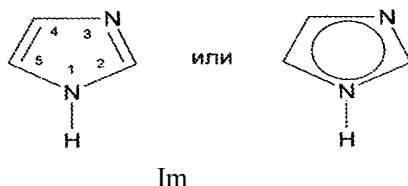
Описан электрохимический метод получения гетерометаллического малата неодима(III) и железа(III) состава NdFe(C₄H₄O₅)₃·5H₂O [5]. Индивидуальность полученного соединения подтверждена ИК-спектроскопическим и термическим методами анализа. В соли полосы поглощения группы C=O яблочной кислоты в области 1700–1750 см^{–1} отсутствуют, а в области 1630–1500 см^{–1} появляются полосы поглощения асимметричных валентных колебаний аниона COO[–].

В работе [6] представлены результаты исследования комплексообразования германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами, в том числе и с яблочной H₃Mal. Синтезирован в твердом виде комплекс (HA)₂[Ge(Mal)₂]·H₂O, где А – никотиновая кислота, никотинамид и др. В соединении комплексный анион связан с протонированными по азоту внешнесферными лигандами.

Авторами работы [7] представлен обзор литературы, относящийся к комплексным соединениям олова(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами. Указывается, что в ИК спектре комплекса оловоорганического соединения с яблочной кислотой отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{C=O})$ (3 416 и 1 731 см^{–1} соответственно), имеющиеся в спектре свободной яблочной кислоты, и появляются полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1568 см^{–1} и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1402 см^{–1}, свидетельствующие о том, что в результате комплексообразования с оловом(IV) произошло депротонирование гидроксильной и двух карбоксильных групп яблочной кислоты. Синтезированное соединение бис(*L*-малато)

оксо-ванадил(IV) $\text{VO}(\text{HMalat})_2$ (брутто-формула $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{11}\text{V}$) авторы работы [8] рассматривают как перспективное соединение для лечения сахарного диабета. Малаты металлов находят применение для восполнения дефицита микроэлементов в кормах животных и птицы [9], поскольку неорганические соли металлов имеют низкую биодоступность. Усвоение биометалла будет происходить в том случае, если он будет прочно связан с хелатирующим агентом, являющимся участником процессов метаболизма: аминокислотами, многоосновными кислотами (лимонной, глюконовой, яблочной, янтарной), витаминами.

Необходимо отметить усиление синергизма в смешанолигандных комплексах *d*-металлов, содержащих два биоактивных лиганда. В качестве таких лигандов могут выступать карбоновые кислоты, аминокислоты, оксикислоты и гетероциклические соединения, среди которых азолы занимают одно из ведущих мест. Интерес к химии азолов обусловлен чрезвычайно широким диапазоном их реакционной способности и многообразием проявляемой ими биологической активности. Имидазол $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота



обладает амфотерными свойствами (по $\text{N}_{(1)}$ – слабая кислота, по $\text{N}_{(3)}$ – основание). Жестко ориентированная в пространстве неподеленная электронная пара пиридинового атома азота $\text{N}_{(3)}$ способна к протонированию ($\lg B_1$ имеет значения в интервале 7–7,7; B_1 – константа протонизации имидазола) и координации иона металла. В литературе нами не обнаружено данных по СЛК с имидазолом и яблочной кислотой. Авторами работы [10] изучена устойчивость в растворе комплексов кадмия, никеля и кобальта(II) с имидазолом, бензимидазолом и анионом лимонной кислоты (H_3Cit) состава $[\text{MCitIm}(\text{benzIm})]^-$.

Экспериментальная часть

В работе объектами исследования являются соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом в виде твердых солей и комплексных соединений в растворе. Для анализа и изучения свойств синтезированных билигандных солей, установления состава и устойчивости СЛК в растворе использованы методы химического, термического, термогравиметрического анализа, рН-потенциометрии, фото- и спектрофотометрии, ИК-спектроскопии.

Исходными соединениями для получения имидазолмалатов служили малаты двухвалентных металлов. Для получения малатов меди(II) и цинка взяли их карбонаты, синтезированные по данным работ [11, 12] соответствен-

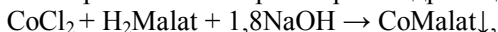
но. В табл. 1 приведены результаты трилонометрического и термического (прокаливание солей при 900°C) анализа синтезированных карбонатов.

Т а б л и ц а 1
Данные титрометрического и термического анализа карбонатов цинка и меди(II)

Формула соли	M ²⁺ , %		ZnO, CuO, %	
	Н	В	Н	В
ZnCO ₃	53,4	52,15	66,4	64,91
(CuOH) ₂ CO ₃ ·H ₂ O	26,2	26,57	67,9	66,54

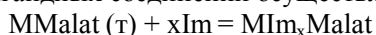
Примечание. Здесь и далее в таблицах: Н – найдено, В – вычислено.

Малаты цинка и меди(II) получены взаимодействием их карбонатов с яблочной кислотой. Для этого навеску карбоната помещали в небольшой объем воды (10 мл), во взвесь вносили навеску кислоты; если карбонат полностью не растворялся, то смесь до полного растворения выдерживали на бане, охлаждали прозрачный раствор и малаты из водного раствора выделяли добавлением ацетона. Синтез малата кобальта(II) проводили из концентрированных водных растворов хлорида кобальта(II) и яблочной кислоты, частично нейтрализованной раствором гидроксида натрия



окончательное значение pH 4,5–5,0 смеси создавали с помощью растворов NaOH или HCl. После кристаллизации соль фильтровали, промывали ледяной водой, сушили на воздухе.

Синтез смешанолигандных соединений осуществляли по реакции



Навеску малата металла помещали в небольшой объем воды (8–10 мл) и вносили рассчитанное количество имидазола, создавая молярное соотношение MMalat : Im, равное 1 : 1, 1 : 2 и т.д. до полного растворения соли или полного перехода исходного малата в новую фазу (pH находился в интервале 6,5–8,7). Выделение осадков имидазолмалатов кобальта и цинка происходило из водных растворов, билигандную соль меди(II) выделяли из водного раствора добавлением ацетона.

Малаты, имидазолмалаты металлов анализировали термическим методом на содержание воды, оксида нагреванием солей в течение 2 ч при 140 и 900°C соответственно. В малатах цинка и меди(II) содержание малат-иона определено по разработанной нами фотометрической методике, основанной на поглощении окрашенного малатного комплекса железа(III) ($c_{\text{Fe}} = 0,014$ моль/л; $c_{\text{Malat}} = 8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda_{\text{эф}} = 440$ нм; $l = 10$ мм; pH = 1,80). Ошибка фотометрического определения аниона яблочной кислоты составила ~2% из-за невысокого коэффициента молярного поглощения малатного комплекса железа(III). В соли CoMalat·3H₂O и билигандных солях термогравиметрически определено содержание воды, малат-иона, имидазола и оксида металла, поскольку удаление воды, разрушение аниона, имидазола и образование соответствующего оксида металла происходит в различных температурных интервалах (табл. 2).

Результаты анализа моно- и билигандных солей помещены в табл. 3. Данные по массовому содержанию в солях оксида и воды являются усредненными по результатам термического и термогравиметрического анализов.

Т а б л и ц а 2
Анализ термограмм солей $\text{CuImMal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnImMal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

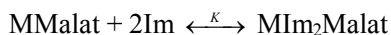
№	Характер эффекта	Температурный интервал, °С	Потеря массы (от нач.), %		Соответствующий процесс
			Н	В	
CulmMalat·2H ₂ O					
1	Группа эндо-эффектов	25–175	11,4	12,01	Потеря воды
2	Группа эндо-эффектов	175–400	43,6	44,07	Потеря малат-иона
3	Экзоэффект	400–575	22,8; 27,1	22,71; 26,54	Потеря имидазола, образование оксида
ZnImMalat·3H ₂ O					
1	Эндоэффект	50–175	17,1	16,89	Потеря воды
2	Экзоэффект	275–375	21,5	21,30	Потеря имидазола
3	Экзоэффект	375–600	41,2; 24,7	41,33; 25,47	Потеря малат-иона, образование оксида

Т а б л и ц а 3
Результаты термического, термогравиметрического, фотометрического анализа моно- и билигандных солей кобальта(II), меди(II) и цинка

Формула соединения	M_xO_y , %		H_2O , %		Malat^{2-} , %		Im , %	
	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В
$\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,8	32,76	21,3	22,04	51,6	53,91	–	–
$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	20,7	20,31	0,5	0,00	32,7	33,42	49,1	51,67
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,8	31,86	20,3	21,63	53,6	52,91	–	–
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,1	26,54	11,5	12,01	43,6	44,07	22,8	22,71
$\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32,7	31,63	19,8	21,47	50,7	52,53	–	–
$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25,0	25,47	17,0	16,89	41,2	41,33	21,5	21,30

Методом изомольярных серий (pH 6,5–7,3) в бинарных системах $\text{Co}^{2+}(\text{Cu}^{2+})\text{–Im}$ установлено доминирование в растворе имидазолатных комплексов состава 1 : 2 (рис. 1, отсутствие точек до мольной доли лиганда $N_L = 0,3$ связано с выделением осадков в растворе), а в системах $\text{Co}^{2+}(\text{Cu}^{2+})\text{–Malat}^{2-}$ (pH 6,5) – комплексов состава 1 : 1. Метод кривых насыщения в тройных системах $\text{MCl}_2\text{–Na}_2\text{Malat–xIm}$ (pH 6,8) указывает на ступенчатый характер комплексообразования (образуются комплексы MIm_xMalat состава 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 1) и перекрывание областей доминирования этих комплексов.

По данным кривых насыщения систем $\text{MCl}_2\text{–Na}_2\text{Malat–xIm}$ ($\text{M}^{2+}\text{–Co}^{2+}$, Cu^{2+}) рассчитаны константы устойчивости β_{111} и β_{121} СЛК состава MImMalat и MIm_2Malat соответственно по методике, описанной в [13]. Так, для равновесия с участием двух поглощающих при одной длине волны комплексов MMalat и MIm_2Malat



(для удобства заряды опущены), константа равновесия K с константами устойчивости β_1 монолигандного MMalat и β_{121} смешанолигандного MIm_2Malat комплексов связана соотношением $\beta_{121} = K \times \beta_1$. При использовании фотометрических данных для каждой точки кривой насыщения имеем

$$\beta_{121} = \beta_1(\alpha_{\infty} f_{1\text{Im}}) / ((1 - \alpha_{\infty}) \times (c_{1\text{Im}} - 2\alpha_{\infty} c_{\text{M}})^2),$$

где α_{∞} – максимальный выход комплекса MIm_2Malat ; $\alpha_{\infty} = (\varepsilon_i - \varepsilon_0) / (\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)$; $\varepsilon_{\infty} = D_{\infty} / c_{\text{M}}$; $\varepsilon_i = D_i / c_{\text{M}}$; ε – коэффициент молярного поглощения соответствующих частиц MMalat (ε_0); MIm_2Malat (ε_{∞}); $\text{MMalat} + \text{MIm}_2\text{Malat}$ (ε_i); функция протонизации $f_{1\text{Im}} = 1 + B_{1\text{Im}}[\text{H}^+]$; по данным работы [14] $\lg B_{1\text{Im}} = 7,69$. В качестве примера в табл. 4 приведены экспериментальные данные кривой насыщения для расчета констант устойчивости β_{111} и β_{121} комплексов CoImMalat и $\text{CoIm}_2\text{Malat}$, находящихся в узком интервале доминирования.

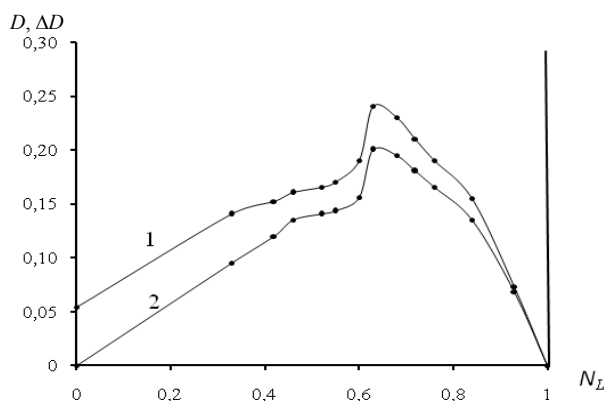


Рис. 1. Зависимость D и ΔD от мольной доли лиганда в изомольярных растворах системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--Im}$ ($c_{\text{Cu}}^0 = c_{\text{Im}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $I = 0,3$; $\lambda_{\text{эф}} = 670$ нм, $l = 10$ мм; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $\text{pH} = 7,3$)

Таблица 4

Результаты расчета $\lg \beta_{111}$ и $\lg \beta_{121}$ по данным кривой насыщения системы $\text{CoCl}_2\text{--Na}_2\text{Malat--Im}$ ($c_{\text{Co}} = c_{\text{Malat}} = 0,02$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $\text{pH} = 6,8$; $D_{\infty 1} = 0,269$; $D_{\infty 2} = 0,332$; $D_{\text{CoMalat}} = 0,085$; $\lambda_{\text{эф}} = 490$ нм; $l = 10$ мм; $f_{1\text{Im}} = 8,767$; $B_{1\text{Im}} = 4,9 \cdot 10^7$; $\lg \beta_{\text{CoMalat}} = 2,01$; $I = 0,3$)

D_i	ε_i	$\alpha_{\infty i}$	$\alpha_{\infty i} c_{\text{M}}$	$c_{1\text{Im}i}$ моль/л	$(c_{1\text{Im}i} - \alpha_{\infty i} c_{\text{M}})$	$(c_{1\text{Im}i} - 2\alpha_{\infty i} c_{\text{M}})^2$	$\lg \beta_{111}$
0,175	8,75	0,492	$1,082 \cdot 10^{-3}$	0,016	$5,180 \cdot 10^{-3}$	—	5,22
0,187	9,35	0,557	$1,115 \cdot 10^{-2}$	0,018	$6,850 \cdot 10^{-3}$	—	5,22
0,199	9,95	0,623	$1,245 \cdot 10^{-2}$	0,020	$7,550 \cdot 10^{-3}$	—	5,29
0,210	10,50	0,683	$1,366 \cdot 10^{-2}$	0,024	$1,034 \cdot 10^{-2}$	—	5,27
0,290	14,5	0,830	$1,660 \cdot 10^{-2}$	0,052	—	$3,536 \cdot 10^{-4}$	7,93
0,300	15,0	0,870	$1,739 \cdot 10^{-2}$	0,056	—	$4,499 \cdot 10^{-4}$	7,96
0,306	15,3	0,895	$1,790 \cdot 10^{-2}$	0,060	—	$6,150 \cdot 10^{-4}$	7,93
0,312	15,6	0,919	$1,838 \cdot 10^{-2}$	0,064	—	$7,420 \cdot 10^{-4}$	7,97
0,321	16,1	0,955	$1,910 \cdot 10^{-2}$	0,068	—	$8,880 \cdot 10^{-3}$	8,17

Значение констант устойчивости малатных комплексов кобальта(II) и меди(II) ($\lg\beta_{\text{CoMalat}} = 2,01$, $\lg\beta_{\text{CuMalat}} = 3,70$) взяты из [15]. Данные расчета констант устойчивости билигандных комплексов кобальта(II) и меди(II) при ионной силе $I = 0,3$ по данным кривых насыщения приведены в табл. 5, доверительный интервал для $\lg\beta_{\text{iii}}$ не превышает значения 0,30.

Т а б л и ц а 5

Результаты определения устойчивости билигандных комплексов меди(II) и кобальта(II) с имидазолом и малат-анионом в водном растворе ($I = 0,3$)

Состав комплекса	[CoImMalat]	[CoIm ₂ Malat]	[CuImMalat]	[CuIm ₂ Malat]
$\lg\beta_{\text{iii}}$	5,25	7,99	7,85	11,48

Результаты и их обсуждение

Синтез смешанолигандных солей, содержащих в качестве лигандов анион оксикислоты и нейтральные молекулы имидазола, проведен из малатов кобальта(II), меди(II), цинка и имидазола при pH водного раствора 6,5–8,7. Из диаграммы распределения частиц имидазола в зависимости от pH [16] следует, что в указанном интервале pH он находится в виде нейтральной молекулы HIm, имеющей широкую область доминирования (pH 5,5–13,0). Поэтому можно предположить, что в пределах pH 6,5–8,7 пиридиновый атом азота N₍₃₎ нейтральной молекулы HIm участвует в реакциях образования комплексов, так как содержит неподеленную пару электронов на sp^2 -гибридной орбитали атома азота.

Данные термогравиметрического анализа кристаллогидратов билигандных солей подтверждают установленный состав солей другими методами и позволяют предположить механизм их термического распада. Так, термический распад имидазолмалата меди(II) CuImMalat·2H₂O на воздухе протекает в несколько стадий, которые количественно подтверждаются изменением массы соли (см. табл. 2). Эндотермический процесс дегидратации соли с группой эндоэффектов протекает в интервале температур 25–175°C; группа эндоэффектов при 175–400°C соответствует потере малат-иона, и с экзотермическим эффектом в интервале температур 400–575°C происходят полное сгорание имидазола и образование оксида меди(II). В соли цинка потеря малат-иона и имидазола протекает в интервале температур 300–600°C с экзотермическим эффектом.

Для определения функциональных групп, участвующих в комплексообразовании с ионами *d*-металлов, использованы ИК спектры лигандов и смешанолигандных солей. ИК спектр яблочной кислоты характеризуется узкими интенсивными полосами валентных колебаний карбонильной группы C=O в области 1760–1730 см⁻¹. Спектры исходных малатов и СЛК не имеют этой полосы, а содержат интенсивные полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний ионизованной карбоксильной группы COO⁻, вовлеченной в координацию с катионом металла (у имидазолмалата

кобальта, например, это полосы при 1602,7 и 1427,2 см⁻¹), что подтверждает вхождение малат-аниона в состав билигандных солей.

Признаком координации имидазола во внутренней сфере комплекса является смещение интенсивных полос деформационных и внеплоскостных колебаний имидазольного кольца при 657,9 и 1 053,9 см⁻¹ в высокочастотную область в ИК спектре комплекса CoIm₃Malat (664,2 и 1 069,7 см⁻¹ соответственно). Смещение полосы поглощения валентных колебаний гетероцикла (связь C=N; 1541,9 см⁻¹ в Im) в ИК спектре соли к 1568,3 см⁻¹ указывает на участие в связи с ионом металла пиридинового атома азота N₍₃₎ [17].

Доминирование в двойных системах MCl₂-Im₃, MCl₂-Malat²⁻ по данным изомерных серий комплексов состава [MIm₂]²⁺, MMalat и комплексов состава 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 1 (M : Im : Malat) – в тройных системах MCl₂-Na₂Malat-Im (M²⁺ – Co²⁺, Cu²⁺), по данным кривых насыщения, косвенно подтверждает тот факт, что при синтезе твердых билигандных соединений могут быть выделены соединения, содержащие от одного до трех и, возможно, до четырех молекул имидазола. В работе [18] синтезированные при различных мольных соотношениях PdCl₂ и имидазола (1 : 2 и 1 : 4) комплексы имеют составы PdIm₂Cl₂·4H₂O и PdIm₃Cl₂.

Как видно из табл. 5, устойчивость СЛК выше по сравнению с устойчивостью однолигандных, что может быть обусловлено разнообразными эффектами взаимного влияния лигандов во внутренней сфере комплекса. Совместимость разных лигандов (*L*, *A*) во внутренней сфере комплекса авторы [19] оценивают по величине константы сопорционирования k_d , которая связана с общими константами устойчивости комплексов соотношением $\lg k_d = \lg \beta(\text{MLA}) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{ML}_2) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MA}_2)$. При совместимости лигандов $k_d > 1$, а константа устойчивости СЛК больше среднего арифметического из констант устойчивости монолигандных комплексов. Можно показать, что в комплексе CoImMalat лиганды совместимы, так как $\lg k_d = 5,25 - 0,5 \cdot 4,40 - 0,5 \cdot 4,65 = 0,73$ и $k_d = 5,4$, т.е. $k_d > 1$ ($\lg \beta(\text{CoIm}_2) = 4,40$, $\lg \beta(\text{CoMalat}_2) = 4,65$ по [15]), а $\lg \beta(\text{CoImMalat}) > \frac{1}{2} (\lg \beta(\text{CoIm}_2) + \lg \beta(\text{CoMalat}_2))$.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) одинарных, двойных и тройных систем подтверждают образование СЛК. Значительное смещение максимумов поглощения в системах с моно- и билигандными комплексами по сравнению с исходным водным раствором хлорида меди(II) в коротковолновую область свидетельствует об образовании новых комплексных частиц (рис. 2).

Замещение молекул воды в координационной сфере иона Cu²⁺ на более прочно связываемые лиганды (лучшие доноры электронных пар) увеличивает разность энергий расщепленных *d*-подуровней комплексообразователя, и его *d-d*-полоса поглощения смещается в сторону более коротких длин волн (гипсохромный эффект).

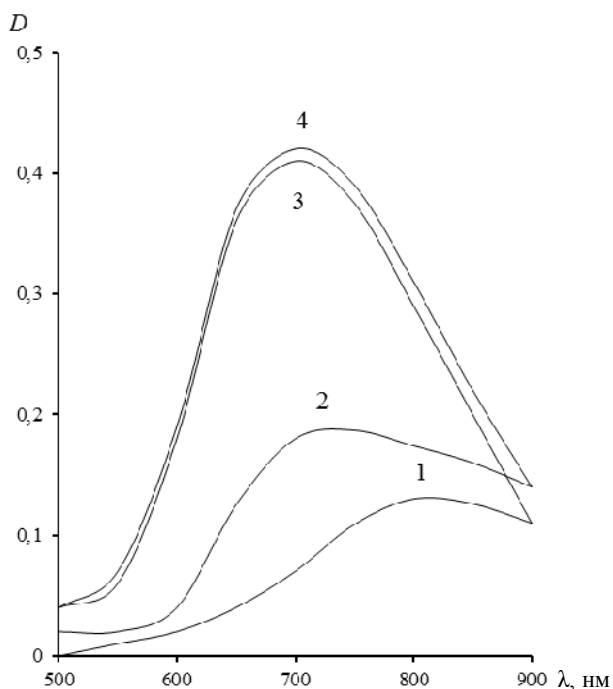


Рис. 2. Зависимость D – λ в системах: 1 – Cu^{2+} – H_2O ($\lambda_{\text{max}} = 824$ нм); 2 – Cu^{2+} – Malat^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 694$ нм); 3 – Cu^{2+} – Im ($\lambda_{\text{max}} = 742$ нм); 4 – Cu^{2+} – Malat^{2-} – Im ($\lambda_{\text{max}} = 688$ нм) при pH 6,7 ($c_i = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

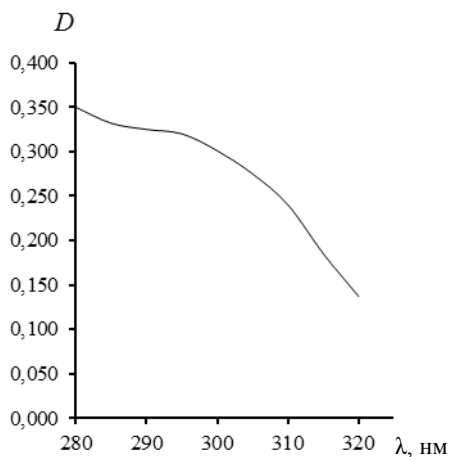


Рис. 3. Электронный спектр поглощения имидазола, $c_{\text{Im}} = 0,12$ моль/л

Из ЭСП имидазола (рис. 3), моно- и билигандных комплексов кобальта с имидазолом и малат-анионом (рис. 4) видно, что низкоинтенсивная полоса поглощения имидазола около 300 нм, которая относится к

$n \rightarrow \pi^*$ -переходу электронов неподеленной пары азота, исчезает при вхождении имидазола в комплекс. Это может служить доказательством участия пиридинового атома азота имидазола в связи с ионом металла.

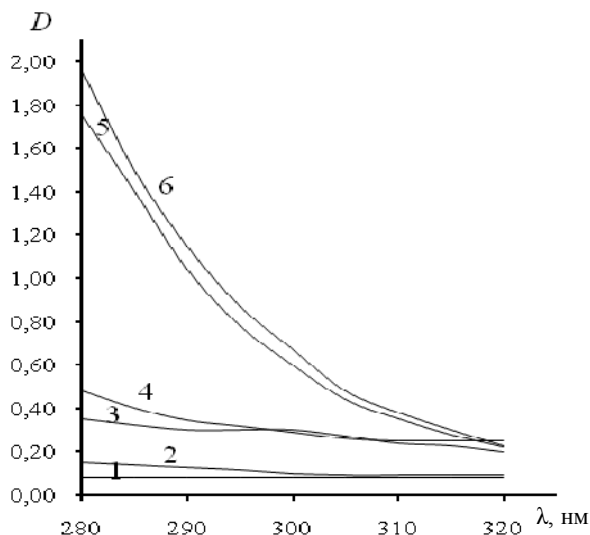


Рис. 4. Электронные спектры поглощения систем: 1 – CoCl_2 ; 2 – Na_2Malat ; 3 – Im ; 4 – $\text{CoCl}_2\text{-Malat}^{2-}$; 5 – $\text{CoCl}_2\text{-Im}$; 6 – $\text{CoCl}_2\text{-Malat}^{2-}\text{-Im}$ ($c_i = 0,06$ моль/л; $c_{\text{Im}} = 0,12$ моль/л; $\text{pH} = 6,8$)

Образование смешанолигандных солей и комплексов в растворе связано со сродством d -катионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} как к донорным атомам азота, так и кислорода выбранных лигандов – имидазола и яблочной кислоты. ИК спектры солей и ЭСП растворов комплексов этот факт подтверждают.

Заключение

1. В интервале pH 6,5–8,7 водного раствора, в котором доминирует нейтральная молекула имидазола HIm , из исходных малатов кобальта(II), меди(II) и цинка состава $\text{MMalat} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получены смешанолигандные имидазолмалаты состава $\text{MIm}_x\text{Malat} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ указанных металлов, образование которых подтверждено химическим, термическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим методами.

2. В водном растворе двойных систем методом изолярических серий при pH 6,5–7,3 установлено доминирование комплексов состава MIm_2^{2+} , MMalat ; в тройных системах в том же интервале pH метод кривых насыщения указывает на наличие ступенчатого комплексообразования, рассчитаны константы устойчивости комплексов состава 1 : 1 : 1 MImMalat , 1 : 2 : 1 MIm_2Malat ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}).

3. На основании ЭСП растворов одинарных, двойных и тройных систем в УФ и видимой частях спектра, ИК спектров синтезированных солей сделан вывод об участии в комплексообразовании пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных групп аниона яблочной кислоты.

Литература

1. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / пер. с англ. О.М. Петрухина, Б.Я. Спивакова. М. : Мир, 1979. 376 с.
2. Корнев В.И., Кардапольцев А.А. Комплексы ртути(II) с яблочной кислотой в водном растворе // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2008. Вып. 2. С. 58–64.
3. Скорик Н.А., Артии А.С. Устойчивость комплексов скандия, галлия, индия и тория с анионами некоторых органических кислот // Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30, № 8. С. 1994–1997.
4. Бузько М.Б. Некоторые особенности комплексообразования ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2006. 19 с.
5. Пат. РФ 2255082 (опубл. 2005). Гетерометаллический малат неодима(III) и железа(III) и способ его получения.
6. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75, № 1. С. 3–9.
7. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. Координаційні сполуки Sn(IV) з гідроксикарбоновими кислотами // Вісник Одеського національного університету. Хімія. 2013. Т. 18, вип. 1 (45). С. 15–31.
8. Городецкий В.К., Точилкин А.И., Беляева Н.Ф. [и др.] Синтез и гипогликемическая активность бис(L-малато)оксованадия(IV) // Биомедицинская химия. 2011. Т. 57, вып. 1. С. 133–137.
9. Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Афанасьев П.И. [и др.] Продуктивность и биохимический статус цыплят-бройлеров при использовании в их диете цитратов и малатов биометаллов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Естественные науки. 2012. № 21 (140), вып. 21. С. 118–122.
10. Tang P., Li N.C. On the formation of ternary M(II)-citrate-imidazole complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 720–725.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М. : Мир, 1974. 403 с.
12. Практикум по неорганической химии / под ред. А.Ф. Воробьева, С.И. Дракина. М. : Химия, 1984. 248 с.
13. Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф. Комплексообразование в системе медь-α-аланин-пиколиновая кислота // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16, № 3. С. 727–730.
14. Grimmet M.R. Advances in Imidazole Chemistry // Adv. Heterocycl. Chem. 1981. Vol. 27. P. 241–323.
15. Sillén L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. London : Chemical Society, 1964. Part 2.
16. Раджабов У. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования Fe(III), Fe(II) и Cu(II) с некоторыми азолами : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Душанбе, 2011. 41 с.
17. Пат. РФ 2115653 (опубл. 1998). Комплексные соединения замещенных имидазолов, проявляющие антидотную и антигипоксантную активность.

18. Katnani A.D., Papathomas K.I., Drolet D.P., Lees A.J. Thermal decomposition of palladium-imidazole complexes // Journal of Thermal Analysis. 1989. Vol. 35, is. 1. P. 147–152.
19. Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашова Н.В. [и др.] Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе : ИЛИМ, 1971. 181 с.

Авторский коллектив:

Скорик Нина Алексеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: skorikninaa@mail.ru.

Филиппова Марина Михайловна, студентка 5-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: marina_ya_1990@mail.ru.

Бухольцева Елизавета Иннокентьевна, студентка 5-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: betti.09@mail.ru

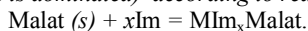
Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 87-100. DOI: 10.17223/24135542/2/9

N.A. Skorik, E.I. Bukhaltseva, M.M. Filippova

Tomsk state university (Tomsk, Russian Federation)

Compounds of cobalt(II), copper(II) and zinc with malic acid and imidazole

Synthesis and investigation of properties of mixed ligand complexes (MLC) of "life metals" (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo and Co) with biologically active ligands are particular interested for theoretical, coordinational, applied chemistry, biology and medicine. In this work the compounds of cobalt(II), copper(II) and zinc with malic acid $C_4H_6O_5$ (H_2Malat) and imidazole $C_3H_4N_2$ (Im) were investigated in forms of solid salts and complex compounds in solution. Zinc and copper(II) malates were synthesized by interaction with their carbonates and malic acid followed by extraction from water solution (pH 4.5–5.0) by acetone; cobalt(II) malate was synthesized from concentrated water solution of cobalt(II) chloride and malic acid (pH 4.5–5.0). The MLC were synthesized from solid salts of cobalt(II), copper(II) and zinc malates with general composition $MMalat \cdot 3H_2O$ and from Im solution at pH 6.5–8.7 (at this pH the neutral imidazole molecule is dominated) according to reaction:



The sediments of cobalt and zinc imidasolmalates were precipitated from water solution; the copper(II) biligand salt is extracted by acetone.

The composition of synthesized MLC is $MIm_xMalat \cdot nH_2O$ ($x = 1, 3; n = 0-3$), was established by chemical, thermal and thermogravimetric analyzes. The thermogravimetric analysis data of biligand salts confirm the salts composition and allow to suppose the mechanism of their thermal decomposition.

The prevalence of complexes $[MIm_2]^{2+}$, $[MMalat]$ in water solution of double systems (pH 6.5–7.3) was demonstrated by method of isomolar series. In triple systems (pH 6.8) the stage complex formation with overlapping areas of dominance complexes were observed; the stability constants of the MLC $[MImMalat]$ and $[MIm_2Malat]$ were determined at ionic strength 0.3. The inner sphere ligands compatibility and greater stability of biligand complex compared with monoligand ones were demonstrated. According to IR data of the salts, primary ligands and EAS (electronic absorption spectra) of single, double and triple systems water solutions pyridine nitrogen of imidazole and oxygen of carboxylic groups of malic acid take part in the formation of a bond with d-metal cations.

Keywords: mixed ligand complexes; synthesis; stability; donor atoms; absorption spectra.

References

1. Intsedi, J. (1979) *Primenenie kompleksov v analiticheskoy khimii* [Application complexes in analytical chemistry]. Translated from English by O.M. Petrukhin, B.Ya. Spivakov. Moscow: Mir.
2. Kornev, V.I. & Kardapol'tsev, A.A. (2008) Mercury(II) complexes with malic acid in aqueous solutions. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Fizika. Khimiya – Bulletin of Udmurt University. Physics and Chemistry*. 2. pp. 58-64. (In Russian).
3. Skorik, N.A. & Artish, A.S. (1985) Ustoychivost' kompleksov skandiya, galliya, indiya i toriya s anionami nekotorykh organicheskikh kislot [Stability of the complexes of scandium, gallium, indium and thorium with anions of certain organic acids]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 30(8). pp. 1994-1997.
4. Buz'ko, M.B. (2006) *Nekotorye osobennosti kompleksobrazovaniya ionov RZE tseriyevo podgruppy s L-yablochnoy kislotoy v vodnykh rastvorakh* [Some features of complexing ions REE cerium subgroup with L-malic acid in aqueous solutions]. Abstract of Chemistry Cand. Diss. Krasnodar.
5. Pat. RF 2255082. (2005) *Geterometallicheskiy malat neodima(III) i zheleza(III) i sposob ego polucheniya* [Heterometallic malate neodymium (III) and iron (III), and its production method].
6. Seyfullina, I.I., Martsinko, E.E., Minacheva, L.Kh., Pesaroglo, A.G. & Sergienko, V.S. (2009) Synthesis, structure and prospects for the use of new coordination compounds of germanium (IV) with hydroxy carboxylic acids. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian Chemistry Journal*. 75(1). pp. 3-9. (In Russian).
7. Seyfullina, I.I., Martsinko, E.E. & Chebanenko, E.A. (2013) Coordination compounds sn (iv) with hydroxycarboxylic acids. *Visnik Odes'k. nats. univer. Khimiya – Bulletin of the Odessa National University. Chemistry*. 18/1(45). pp. 15-31. (Russian).
8. Gorodetskiy, V.K., Tochilkin, A.I., Belyaeva, N.F., Kovelman I.R. & Korovkin, B.F. (2011) Synthesis and hypoglycemic activity of bis(L-malato)oxovanadium(IV). *Biomeditsinskaya khimiya*. 57(1). pp. 133-137. DOI: 10.18097/pbmc20115701133
9. Kochetkova, N.A., Shaposhnikov, A.A., Afanas'ev, P.I., Gorshkov, G.I., Shentseva, H.A., Shevchenko, T.S., Jakovleva, I.N., Gay, I.E. & Bronnikova A.M. (2012) Productivity and Biochemical Status of the Broiler Chickens when Using in their Diet Citrates and Malates of Biometals. *Nauch. vedomosti Belgorod. gos. universiteta. Seriya: estestvennye nauki – Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural Sciences*. 21(140). pp. 118-122. (In Russian).
10. Tang, P. & Li, N.S. (1963) On the formation of ternary M(II)-citrate-imidazole complexes. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 25. pp. 720-725. DOI: 10.1016/0022-1902(63)80163-3
11. Karyakin, Yu.V. & Angelov, I.I. (1974) *Chistye khimicheskie veshchestva* [Pure chemicals]. Moscow: Mir.
12. Vorob'ev, A.F. & Drakin, S.I. (1984) *Praktikum po neorganicheskoy khimii* [Workshop on inorganic chemistry]. Moscow: Khimiya.
13. Migal', P.K., Gerbeleu, A.P. & Chapurina, Z.F. (1971) Kompleksoobrazovanie v sisteme med'- α -alanin-pikolinovaya kislota [Complexation in the copper- α -alanine-picolinic acid]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 16(3). pp. 727-730.
14. Grimmet, M.R. (1981) Advances in Imidazole Chemistry. *Adv. Heterocycl. Chem*. 27. pp. 241-323.

15. Sillén, L.G. & Martell, A.E. (1964) *Stability constants of metal-ion complexes*. London: Chemical Society.
16. Radzhabov, U. (2011) *Termodinamicheskie kharakteristiki reaktsiy kompleksoobrazovaniya Fe(III), Fe(II) i Cu(II) s nekotorymi azolami* [The thermodynamic characteristics of complex formation reactions Fe (III), Fe (II) and Cu (II) with some azoles]. Abstract of chemistry Doc. Diss. Dushanbe.
17. Pat. RF 2115653 (1998). *Kompleksnye soedineniya zameshchennykh imidazolov, proyavlyayushchie antidotnuyu i antigipoksantnuyu aktivnost'* [Complex compounds of substituted imidazole exhibiting antidotal and antihypoxic activity].
18. Katnani, A.D., Papathomas, K.I., Drolet, D.P. & Lees, A.J. (1989) Thermal decomposition of palladium-imidazole complexes. *Journal of Thermal Analysis*. 35(1). pp. 147-152. DOI: 10.1007/BF01914274
19. Fridman, Ya.D., Levina, M.G., Dolgashova, N.V. et al. *Ustoychivost' smeshannykh kompleksnykh soedineniy v rastvore* [Stability of mixed complex compounds in solution]. Frunze: ILIM

Information about authors:

Skorik Nina A., PhD in Chemistry, Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: skorikninaa@mail.ru

Filippova Marina M., V year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: marina_ya_1990@mail.ru

Bukhaltseva Elisaveta I., V year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: betti.09@mail.ru

УДК 544.744

DOI: 10.17223/24135542/2/10

Л.П. Борило, Е.С. Лютова

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*

Влияние добавки оксида титана на биосвойства силикатных материалов

Золь-гель методом получены биоактивные тонкопленочные силикатные материалы. Выявлено влияние оксида титана на биосвойства материалов, полученных на основе системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$. При добавлении оксида титана в систему ПОР стабилизируются уже на 5-е сутки. По результатам рентгенофазового анализа определены продукты кристаллизации. При добавлении оксида титана в систему фиксируются фазы гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,52}(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$, CaSiO_3 , анатаз TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, силиката кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$, но необходимо повысить температуру обработки материала до 800°C . При изучении биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. Для образца, содержащего оксид титана в системе, за 14 сут масса выросла на 29%, а для образца без оксида титана – на 16%. Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с высоким содержанием Ca и P на поверхности. Оксид титана увеличивает биоактивность материала и ускоряет процесс регенерации.

Ключевые слова: *золь-гель метод; тонкая пленка; биоактивный материал; силикатная система; кальций-фосфатные покрытия.*

Введение

Материалы на основе фосфатов кальция, такие как стекло с металлическими уплотнениями, низкотемпературные эмали для металлов, оптические элементы, узлы для радиоактивных отходов и биоматериалы, нашли значительное применение [1–3]. Одной из важных задач в области медицины, поставленных перед наукой, является получение биоматериала – заменителя костной ткани. Спрос на костные имплантаты, способные заменить костную ткань, неуклонно растет. Для того чтобы материалы могли применяться для этой цели, они должны быть биологически совместимыми, т.е. не вызывать отторжения у организма, не производить отравляющее действие. Материалы, полученные на основе силикатных систем, обладают биологической совместимостью, при имплантировании в живой организм не оказывают отрицательного воздействия на ткани, отторжение имплантата не происходит. Химическое и морфологическое соответствие биоматериала и костной ткани является одним из основных принципов, лежащих в основе формирования новых материалов. Разработано и изучено

много вариантов использования керамических материалов на основе фосфатов кальция в организме [2, 4]. Последние исследования фосфатных материалов показали, что полезный диапазон составов для получения биомедицинских материалов ограничен из-за высокой растворимости, которая наносит ущерб клеточной активности [5]. Биосовместимость тем выше, чем ближе состав материала к минеральной составляющей костной ткани, поэтому благоприятное соотношение Ca/P лежит в диапазоне от 1,0 до 1,67.

Франком и др. [6] показано, что материалы с содержанием P_2O_5 до 30 масс. % показывают высокую биосовместимость как биоматериала. Диоксид титана считается безвредным в контакте с человеческой тканью, но его не должно быть более 10 масс. %. TiO_2 используется в качестве зародышеобразователя [7, 8] и провоцирует кристаллизацию кальций-фосфатов на поверхности материала. Добавление TiO_2 в силикатную систему усиливает химическую стойкость к деионизированной воде и к жидкости организма из-за присутствия Ti-O-P связей, а не P-O-P.

Основная цель для такого материала в естественных условиях состоит в объединении остеогенной деятельности, в реконструкции костной ткани с возможностью постепенно рассасываться.

Так как у таких материалов на первое место выходят биологические и физико-химические свойства, которые существенно зависят от способа получения [9], то наиболее перспективным методом получения является золь-гель технология, обеспечивающая высокую степень гомогенизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяющая снизить энергозатраты.

В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы SiO_2 – P_2O_5 –CaO с добавлением оксида титана. Работа посвящена получению и изучению физико-химических характеристик материалов на основе системы SiO_2 – P_2O_5 –CaO и влиянию оксида титана на биоактивность материала.

Экспериментальная часть

Для получения тонкопленочных материалов на основе системы SiO_2 – P_2O_5 –CaO был приготовлен пленкообразующий раствор с содержанием SiO_2 – 52 масс. %; P_2O_5 – 18 масс. %; CaO – 30 масс. %. Для системы SiO_2 – P_2O_5 –CaO– TiO_2 был приготовлен пленкообразующий раствор с содержанием SiO_2 – 52 масс. %; P_2O_5 – 14 масс. %; CaO – 24 масс. %; TiO_2 – 10 масс. %. В качестве исходных материалов использовали тетроэтоксисилан (о.с.ч.), хлорид кальция (ч.д.а.), ортофосфорную кислоту (о.с.ч.), этиловый спирт (96 масс. %) с общей концентрацией 0,4 моль/л и тетрабутоксититан (о.с.ч.) с концентрацией 0,3 моль/л, предварительно растворенный в бутиловом спирте.

Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра (диаметр капилляра

0,99 мм, температура 25°C). Пленки получали на кремниевой подложке методом вытягивания со скоростью 5 мм/с. Формирование пленок проводили в два этапа: на воздухе при температуре 60°C и в муфельной печи при температуре 600°C. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизированных ПОР проведен на дериватографе NETZSCH STA 499 (в интервале температур 25–1000°C, в качестве эталона использовали прокаленный α -Al₂O₃, атмосфера – воздух). Для установления стадий, протекающих при нагревании пленок, был применен метод инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры изучали для пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах, и регистрировали в области частот 400–4000 см⁻¹ на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR – Spectrometr.

Фазовый состав термической деструкции ПОР исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), который проведен на дифрактометре XRD-6000 (CuK α -излучения) с использованием баз данных PCPDFWIN. Исследования биологических свойств материалов проводили с использованием моделирующей жидкости тела (SBF) в соответствии с методикой [13]. Образцы погружались в раствор SBF на 2 недели при непрерывном термостатировании при температуре 37°C, после чего морфологию поверхности полученных материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-3000. Элементный состав определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на той же установке.

Результаты и обсуждение

При получении тонких пленок из ПОР особое внимание уделяется выбору пленкообразующих веществ (ПОВ), которые должны отвечать требованиям [10]. Тетраэтоксисилан может быть использован в качестве ПОВ, так как хорошо растворим в 96 масс. % этиловом спирте и имеет склонность к гидролизу в присутствии небольшого количества воды. Одним из критериев оценки пленкообразующей способности растворов является их вязкость (рис. 1). Достижение пленкообразующей способности растворов во времени может идти за счет процессов гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются повышением вязкости систем [11, 12], а также за счет электростатического взаимодействия между растворенными ионами и молекулами растворителя, которые могут приводить к повышению значения вязкости.

При достижении значения вязкости 3,7 мм²/с происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки. Затем вязкость раствора растет медленнее и на 7-е сутки созревания ПОР для первого состава достигает значения 4,3 мм²/с. Для второго состава стабилизация растворов начинается на 4-е сут при значении вязкости 3,85 мм²/с. Это связано с наличием в системе оксида титана, который ускоряет процесс поликонденсации, формируя молекулярную сетку. После 7 сут созревания раствор уже

становится непригодным для получения качественных пленок. Экспериментально установлено, что при вязкости пленкообразующих растворов выше $4,4 \text{ мм}^2/\text{с}$ пленки получаются неравномерными и отслаиваются от поверхности подложки.

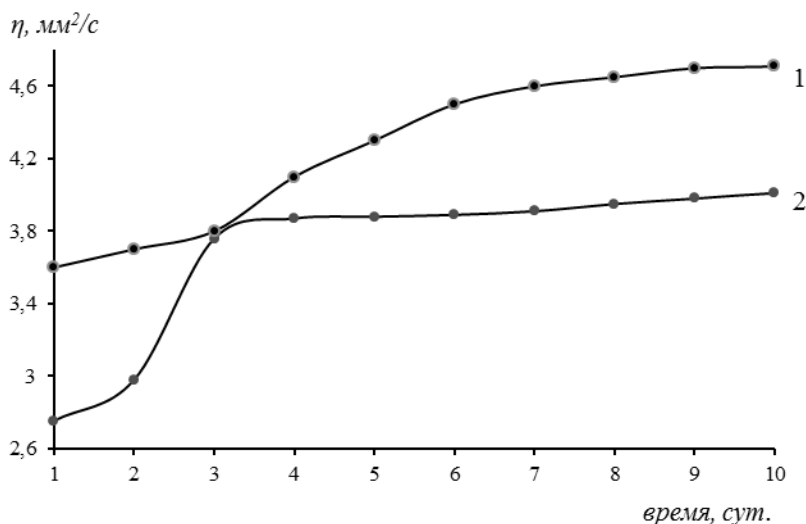


Рис. 1. Кривые изменения вязкости ПОР во времени:
1 – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$; 2 – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

На рис. 2 приведены данные термического анализа для исследуемых составов. Независимо от содержания оксидов в системе процесс получения тонкопленочных материалов происходит в три стадии. В области температур до 400°C происходит удаление физически связанной и химически связанной воды. Вторая стадия – в области температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ – обусловлена сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этокси-групп. Третья стадия развивается при температурах выше 700°C и связана с полиморфными превращениями SiO_2 . Кинетические параметры процессов рассчитаны методом Метцера–Горовица. Относительно низкие значения энергии активации от 33 до 57 кДж/моль указывают на удаление физически адсорбированной воды и растворителя. Энергия активации последующих стадий от 120 до 150 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями SiO_2 .

Данные ИК-спектроскопии показывают (табл. 1), что в сформированных образцах (60°C) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. Фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями P=O , --PO_4^{3-} групп, цепочек силоксанов $\delta(\text{Si--O--Si})$, и валентными колебаниями связей кальция с кислородом. Колебания связи титана с кислородом при 601 см^{-1} фиксируются только при 800°C .

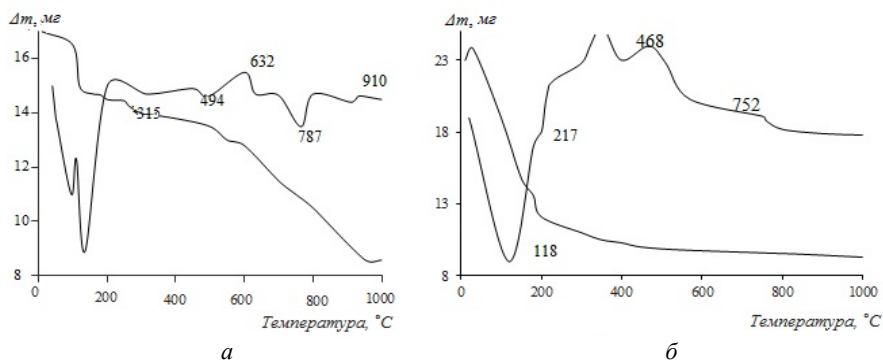


Рис. 2. Кинетические кривые по данным термогравиметрического анализа:
а – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$; б – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

Т а б л и ц а 1

Результаты ИК спектроскопии пленок, полученных из ПОР
при различных температурах отжига

SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO				SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO-TiO ₂				Колебания (тип)
Наличие полос в ИК спектрах, см ⁻¹ (при различных температурах, °C)				Наличие полос в ИК спектрах, см ⁻¹ (при различных температурах, °C)				
60	150	500	800	60	150	500	800	
3458,6 3376,4	3389,2	—	—	3731,4 3386,7	3720,0 3413,13	3732,2 3396,1	3732,6 3401,4	Адсорбированная вода (валент. колебания OH)
2918,7 2849,7	2920,1 2847,5	—	—	2874,5 2630,7 2359,0	2855,1 2359,1 2153,2	2852,7 2359,0 2153,4	2359,1	Валентные колебания C—H
1634,0	1633,8	—	—	1628,2	1621,4	1624,8	1636,6	Деформационные колебания воды
1467,9	1427,3	—	—	1398,3	1397,8	1392,7	1411,2	Деформационные CH ₂ , CH ₃
1069,4 947,1	1070,0 947,8	1040,1 929,4	1078,0 965,5	1063,4 952,0	1061,7 808,8	1028,6 833,6	1020,4	Валентные колебания P=O, —PO ₄ ³⁻ группа
789,4 680,7	773,6 680,7	776,4 680,9	788,5 681,3	790,1	—	—	—	δ(Si—O—Si)
—	—	622,3 592,3	619,3 610,2	—	—	—	—	[SiO ₄]
—	—	584,1 547,7 501,8	566,6 516,2 502,0	527,5	526,8	524,6	524,9	Деформационные SiO-колебания
445,5	445,4	472,9 458,3	472,9 457,8	—	—	—	—	[CaO ₆]
—	—	—	—	—	—	—	601,84	Ti—O

Характер ИК спектров иллюстрирует процесс последовательного структурирования пленок в результате термообработки при температурах от 150 до 800°C. При этом по данным ДТА в порошке кристаллизационных процессов не происходит до 700°C (рис. 2).

По результатам рентгенофазового анализа были определены основные продукты кристаллизации. Для первого образца при комнатной температуре фиксируются фазы $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, аморфный SiO_2 , SiP_2O_7 . Пирофосфат кремния не фиксируется при увеличении температуры до 660°C, фаза SiO_2 присутствует до 1 000°C. При температуре 200°C в образце обнаруживаются фазы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и фиксируются до 1 000°C. При температуре от 440 до 1000°C в образце обнаруживаются $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и CaSiO_3 .

Для второго образца достаточно сложно определить фазовый состав продуктов с помощью этого метода. Тем не менее внешний вид наиболее интенсивного пика соответствует фазе $\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$. При увеличении температурной обработки до 800°C в образце с содержанием оксида титана 10 масс.% фиксируются фазы гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,52}(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$, CaSiO_3 , анатаз TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, силиката кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$.

Для изучения биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 сут. Изменение массы образцов представлены на рис. 3.

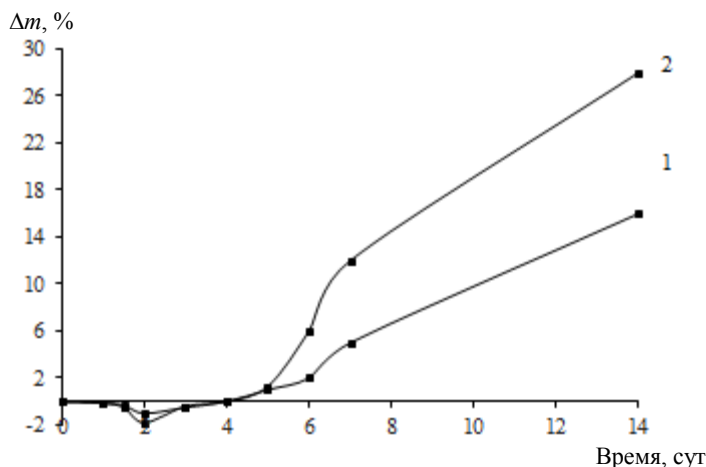


Рис. 3. Изменение массы образцов во время погружения в раствор SBF:
1 – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$; 2 – система $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--TiO}_2$

В первый день погружения в SBF массы образцов не меняются. По истечении суток начинается уменьшение массы на 1–1,6%, это свидетельствует о растворении покрытия в среде раствора SBF. После 2 сут выдержки в растворе начинается непрерывный рост массы образцов. Для образца,

содержащего оксид титана в системе, за 14 сут масса выросла на 29%, а для первого образца – на 16%.

На рис. 4 изображены микрофотографии и элементный анализ поверхности образцов после погружения в раствор SBF.

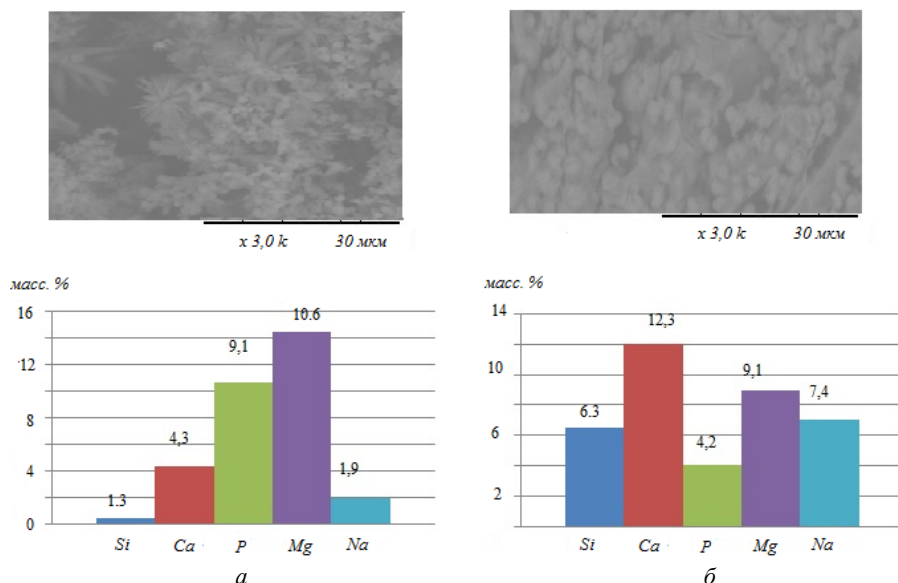


Рис. 4. Микрофотографии и микрорентгеноспектральный анализ поверхности пленок после погружения в раствор SBF:

а – система $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$; б – система $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-TiO}_2$

Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с большим содержанием Ca и P на поверхности. Кальций и фосфор входят в состав костной ткани, приводят к высокой биологической активности, что способствует регенерации костной ткани. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани. Ионы Si улучшают процесс восстановления кости, так как кислородные мостики кремния помогают встраиваться ионам с поверхности материалов в межклеточную жидкость, способствуя сцеплению с костной тканью.

Заключение

Золь-гель методом получены биоактивные тонкопленочные силикатные материалы. Выявлено влияние оксида титана на биосвойства материалов,

полученных на основе системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$. При добавлении оксида титана в систему ПОР стабилизируются уже на 5-е сут. По результатам рентгенофазового анализа определены продукты кристаллизации. При добавлении оксида титана в систему фиксируются фазы гидроксипатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5,52(\text{HPO}_4)_{0,15}(\text{SiO}_4)_{0,33}(\text{OH})_{1,66}\text{O}_{0,19}$, CaSiO_3 , анатаз TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, силиката кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2,85(\text{SiO}_4)_{0,15}\text{O}$, но необходимо повысить температуру обработки до 800°C для получения более однородного материала с кристаллическими фазами. При изучении биоактивных свойств образцы были погружены в раствор SBF на 14 сут. Для образца, содержащего оксид титана в системе, за 14 суток масса выросла на 29%, а для образца без оксида титана – на 16%. Для образцов с содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие рыхлые частицы с большим содержанием Ca, P, Mg, Na на поверхности. Оксид титана увеличивает биоактивность материала и ускоряет процесс регенерации.

Литература

1. Jokinen M., Rahial H. Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ // Kluwer Academic Publishers. 1998. P. 159–167.
2. Zhang J., Liu W., Schnitzler V., Tancrét F. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10. P. 1035–1039.
3. Nilsen E., Puputti J. Sol-Gel Derived Binder for Inorganic Composites // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2003. Vol. 26. P. 1239–1242.
4. Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Богданович И.А. Стоматологические материалы для протезирования // Стекло и керамика. 2012. № 7. С. 33–37.
5. Letanef N., Lucas-Girot A., Oudadesse H., Dorbez-Sridi R., Boullay P. Investigation of the surfactant type effect on characteristics and bioactivity of new mesoporous bioactive glass in the ternary system $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$: Structural, textural and reactivity studies // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 195. P. 109–111.
6. Sibte S.A.A., Murtaza Q. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction // Journal of Materials Science and Technology. 2014. Vol. 30. P. 307–310.
7. Castro Y., Mosa J., Aparicio M. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ and $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ materials with high proton conductivity // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 149–150. P. 686–694.
8. Belov A.N., Gavrilin I.M., Gavrilov S.A., Dronov A.A. Specific features of the morphology of titanium oxide films prepared by pulling silicon substrates from a solution // Microelectronics technology. 2011. Vol. 45, is. 13. P. 1653–1655.
9. Pereira M.M., Clark A.E., Hench L.L. Homogeneity of bioactive sol-gel derived glasses in the system $\text{CaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ // J. Material Synthesis Proceedings. 1994. Vol. 2, is. 30. P. 189–196.
10. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 301 с.
11. Борило Л.П., Петровская Т.С., Лютова Е.С., Спивакова Л.Н. Синтез и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных функциональных силикофосфатных материалов // Известия Томского политехнического университета. Химия. 2011. Т. 319, № 3. С. 41–47.
12. Петровская Т.С., Борило Л.П., Верещагин В.И., Козик В.В. Структура и свойства нанопродуктов системы $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ // Стекло и керамика. 2008. № 11. С. 29–33.

13. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic // *Biomaterials*. 1990. Vol. 24. P. 721–73.

Авторский коллектив:

Борило Людмила Павловна – профессор кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: borilo@mail.ru.

Лютова Екатерина Сергеевна – инженер-исследователь отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kattyaivanova@sibmail.com.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 101-110. DOI: 10.17223/24135542/2/10

L.P. Borilo, E.S. Lyutova

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

**Effect of additives on the biological properties
of titanium oxide silicate materials**

The sol-gel method derived bioactive silicate thin film materials synthesized from film-forming solutions based tetraethoxysilane, calcium chloride, phosphoric acid, ethanol in a total concentration of 0.4 mol/l and tetrabutyltitanium a concentration of 0.3 mol/l pre-dissolved in butanol. Thin films obtained from the film forming solutions (ERP) on a substrate of monocrystalline silicon (model substrate) by extrusion stretching with speed of 5 mm/s, followed by heat treatment at 60–80°C for 20 minutes and at 600°C for 1 hour. The influence of titanium oxide on bio properties of materials obtained on the basis of the system $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ was revealed. When adding the titanium oxide in the ERP system has stabilized for 5 days. Upon reaching viscosity 3.7 mm²/s is the formation of films when applied surface pore substrate, the film-forming solution viscosity above 4.4 mm²/s, and the films are peeled off from the uneven surface of the substrate. With the use of thermal and IR - spectroscopic analysis traced the main stages of the formation of oxide systems. At temperatures up to 400 °C are removed physically bound and chemically bound water. The second step in the temperature range 400–600°C due to the combustion of the alcohol and the products of thermal degradation ethoxy. crystallization processes do not occur until 700°C. The third stage is developed at temperatures above 700°C and is associated with polymorphic transformations SiO_2 . According to the results of X-ray analysis, the crystallization products were defined. When adding the titanium oxide in fixed phase hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.52}(\text{HPO}_4)_{0.15}(\text{SiO}_4)_{0.33}(\text{OH})_{1.66}\text{O}_{0.19}$, CaSiO_3 , anatase TiO_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, calcium silicate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.85}(\text{SiO}_4)_{0.15}\text{O}$, but it is necessary to raise the processing temperature of the material to 800°C. In the study of the bioactive properties of the samples were immersed in the SBF solution for 14 days. For a sample containing titanium oxide in the system for 14 days the mass of the samples increased at 29 % and for the sample without the titanium oxide at 16%. For samples containing titanium oxide in the surface after immersion in SBF solution yields large, loose particles with a high content of Ca and P on the surface. Such material is extensively exchanged with calcium ions and phosphate ions with a solution of silanol groups bind calcium ions, contributing to the formation of a layer of amorphous calcium phosphates gradually crystallize into HA and other calcium phosphates. The presence of sodium and magnesium on the surface of the samples after immersion in SBF solution indicates deposition SBF solution components to the surface of the film. Titanium oxide increases the bioactivity of the material and accelerates the regeneration process.

Key words: *sol-gel method; a thin film bioactive material; system silicate; calcium phosphate coating.*

References

1. Jokinen, M., Rahial, H. et al. (1998) Relation between aggregation and heterogeneity of obtained structure in sol-gel derived $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 12(3). pp. 159-167. DOI: 10.1023/A:1008642117227
2. Zhang, J, Liu, W, Schnitzler, V. & Tancrét, F. (2014) Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties. *Acta Biomaterialia*. 10. pp. 1035-1039. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.11.001
3. Nilsen, E., Puputti, J., Linden, M., Le Bell, J., Perander, M. & Einarsrud, M.A. (2003) Sol-Gel Derived Binder for Inorganic Composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26. pp. 1239-1242. DOI: 10.1023/A:1020780823598
4. Shalukho, N.M., Kuz'menkov, M.I. & Bogdanovich, I.A. (2012) Stomatologicheskie materialy dlya protezirovaniya [Dental materials for the prosthesis]. *Steklo i keramika*. 7. pp. 33-37.
5. Letaief, N., Lucas-Girot, A., Oudadesse, H., Dorbez-Sridi, R. & Boullay, P. (2014) Investigation of the surfactant type effect on characteristics and bioactivity of new mesoporous bioactive glass in the ternary system $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$: Structural, textural and reactivity studies. *Acta Biomaterialia*. 195. pp. 109-111. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.03.035
6. Sibte, S.A.A. & Murtaza, Q. (2014) Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite powder using wet chemical precipitation reaction. *Journal of Materials Science and Technology*. 30. pp. 307-310. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.10.011
7. Castro, Y., Mosa, J., Aparicio, M., Perez-Carrillo, L., Maldonado, S.V. & Esquena, J. (2015) Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ materials with high proton conductivity. *Materials Chemistry and Physics*. 149-150. pp. 686-694. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.028
8. Belov, A.N., Gavrilin, I.M., Gavrilov, S.A. & Dronov, A.A. (2011) Specific features of the morphology of titanium oxide films prepared by pulling silicon substrates from a solution. *Microelectronics technology*. 45(13). pp. 1653-1655.
9. Pereira, M.M., Clark, A.E. & Hench, L.L. (1994) Homogeneity of bioactive sol-gel derived glasses in the system $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. *Journal of Material Synthesis Proceedings*. 2(30). pp. 189-196.
10. Shabanova, N.A. & Popov, V.V. (2006) *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and Technology of Oxide Nanoparticles]. Moscow: Akademkniga.
11. Borilo, L.P., Lyutova, E.S. & Spivakova, L.N. (2011) Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva tonkoplenochnykh i dispersnykh funktsional'nykh silikofosfatnykh materialov [Synthesis and physico-chemical properties of thin-film and disperse silicophosphate functional materials]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Khimiya – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Chemistry*. 319(3). pp. 41-47.
12. Petrovskaya, T.S., Borilo, L.P., Vereshchagin, V.I. & Kozik, V.V. (2008) Struktura i svoystva nanoproduktov sistemy $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [Structure and properties of nano $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$]. *Steklo i keramika*. 11. pp. 29-33.
13. Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T. & Yamamuro, T. (1990) Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic. *Biomaterials*. 24. pp. 721-73. DOI: 10.1002/jbm.820240607

Information about the authors:

Borilo Lyudmila P., Ph.D. in Engineering Science, Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: borilo@mail.ru.

Lyutova Ekaterina S., Ph.D. in Engineering Science, Research Engineer, Department "New materials for the electrical and chemical industries", Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: katyaivanova@sibmail.com.

УДК 535.42

DOI: 10.17223/24135542/2/11

Б.З. Рзаев, Т.И. Сулейманова

*Нахчыванское отделение НАН Азербайджана,
Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан)*

Исследование условий получения селенида мышьяка(III) из мышьяковистого натрия и гидроселенида натрия

В статье приведены результаты исследования реакции, протекающей между мышьяковистым натрием и гидроселенидом натрия. Выявлено, что при pH среды 6–8 и температуре 323–343 К селенид мышьяка(III) практически полностью осаждается и выделяется из раствора. После фильтрования и высушивания проведен химический анализ состава осадка. Сняты дериватограммы, рентгенограммы и изучена морфология осадка.

Ключевые слова: селенид мышьяка(III); осадок; анализ состава; рентгенограмма; дериватограмма.

Введение

Мышьяк с селеном образует одно стойкое соединение – As_2Se_3 . Соединения типа AsSe и $\text{AsSe}_{0,8}$ нестойкие. As_2Se_3 – стеклообразное соединение, кристаллизуется в тетрагональной решетке. Ширина запрещенной зоны равна 1,5 эВ. As_2Se_3 обладает внутренним фотоэффектом. Максимальная спектральная чувствительность лежит в пределах 0,6–0,75 мк [1]. Максимальная температура синтеза составляет 750–800°C [2]. Проведено обширное исследование тонких пленок, полученных на онове As_2Se_3 [3].

Материалы полупроводниковых галогенидов с необычной инфракрасной прозрачностью широко применяются. Прозрачность дает возможность использовать их в программах оптических кабелей. Для улучшения оптических и механических свойств As_2Se_3 проведены различные исследования.

Экспериментальная часть

В работе селенид мышьяка(III) получен в водной среде взаимодействием метаарсенита натрия с гидроселенидом натрия. Раствор NaHSe приготовлен растворением элементарного селена в тетрагидроборате натрия. Для проведения опытов берется определенное количество 0,1 М раствора метаарсенита натрия и к нему прибавляется по стехиометрии 0,1 М раствора селена. При этом pH раствора был равен 10–11. В этой среде As_2Se_3 частично растворяется. Поэтому pH раствора снижается при прибавлении солей ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или цитрата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Исследовано влияние концентрации водородных ионов и температуры на

течение реакции. Опыты проведены при температуре 323–343 К. Влияние температуры приведено в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Влияние температуры на полноту осаждения селенида мышьяка(III)

№	Раствор NaAsO ₂ , мл	Раствор селена, мл	Температура, К	pH	Получен. As ₂ Se ₃ , мг	Полнота осаждения As ₂ Se ₃ , %
1	10	18	293	7,0	187,5	96,65
2	10	18	323	7,0	192,44	99,21
3	10	18	343	7,0	191,28	98,62

Результаты и их обсуждение

Как видно из результатов табл. 1, As₂Se₃ при температуре 323–343 К практически полностью осаждается.

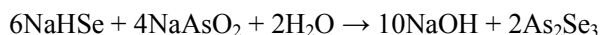
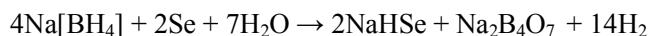
Из высушенного до постоянной массы осадка берется 0,5420 г и разлагается в разбавленном 1 : 1 растворе азотной кислоты. Мышьяк и селен определяются известными гравиметрическими методами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2
Химический анализ состава осадка

Проба осадка, г	Элементы в составе, г			
	As		Se	
	Практ.	Теоретич.	Практ.	Теоретич.
0,3121	0,1201	0,1208	0,1900	0,1911

На основе данных табл. 2 вычислена формула соединения As₂Se₃.

Уравнения реакций между арсенитом натрия и гидроселенидом натрия можно написать следующим образом:



Изучено влияние pH среды на полноту осаждения селенида мышьяка(III) (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Влияние pH на полноту выделения As₂Se₃

№	Раствор NaAsO ₂ , мл	Раствор селена, мл	pH	Полученный As ₂ Se ₃ , г	Полнота осаждения As ₂ Se ₃ , %
1	5	3,5	6	0,0638	98,52
2	5	3,5	7	0,0637	98,44
3	5	3,5	8	0,0553	85,30

Из данных табл. 3 видно, что при pH 6–7 осаждается около 98% селенида мышьяка. Это означает, что реакция хорошо идет в кислой среде.

Учитывая, что большое практическое значение имеет время выделения осадка из раствора, определена скорость осаждения осадка As_2Se_3 (масса осадка 4,124 г).

Т а б л и ц а 4

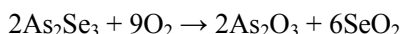
Скорость осаждения As_2Se_3

293 К		323 К	
V , мл	t , мин	V , мл	t , мин
200–180	0,35	200–180	0,16
180–160	0,32	180–160	0,16
160–140	0,37	160–140	0,17
140–120	0,45	140–120	0,17
120–100	1,00	120–100	0,24
100–80	1,50	100–80	0,25
80–60	3,50	80–60	0,45
60–40	20,0	60–40	1,00
40–20	35,0	40–20	3,30

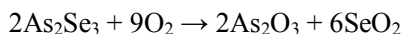
Как видно из табл. 4, осадок As_2Se_3 при 323 К полностью выделяется из раствора до 20 мл объема за 3,30 мин.

На приборе NETZSCH STA 449F3 проведен термографический анализ синтезированной при водной среде пробы селенида мышьяка. Результаты опытов показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, до температуры 250°C потери в массе не происходит. Однако в температурном интервале 300–550°C потеря в массе составляет 100%. Это происходит согласно следующему уравнению:



Во время окисления полученные продукты реакции оксид мышьяка(III) и четырехокись селена сублимируются (As_2O_3 – 457°C; SeO_2 – 337°C). При 550°C оба соединения полностью сублимируются. Это также подтверждает, что полученное соединение является As_2Se_3 . Окисление As_2Se_3 происходит по следующей реакции:



Для изучения морфологии полученных в водной среде нано- и микро-частиц селенида мышьяка использован электронный микроскоп Hitachi TM-3000 (SEM). Установлено, что осадок при кристаллизации образует определенную форму нано- и микро-частиц. Размеры частиц изменяются в интервале 600–900 нм (рис. 2).

Снята температура плавления селенида мышьяка на приборе НТР-71, и кривые ДТА приводятся на рис. 3.

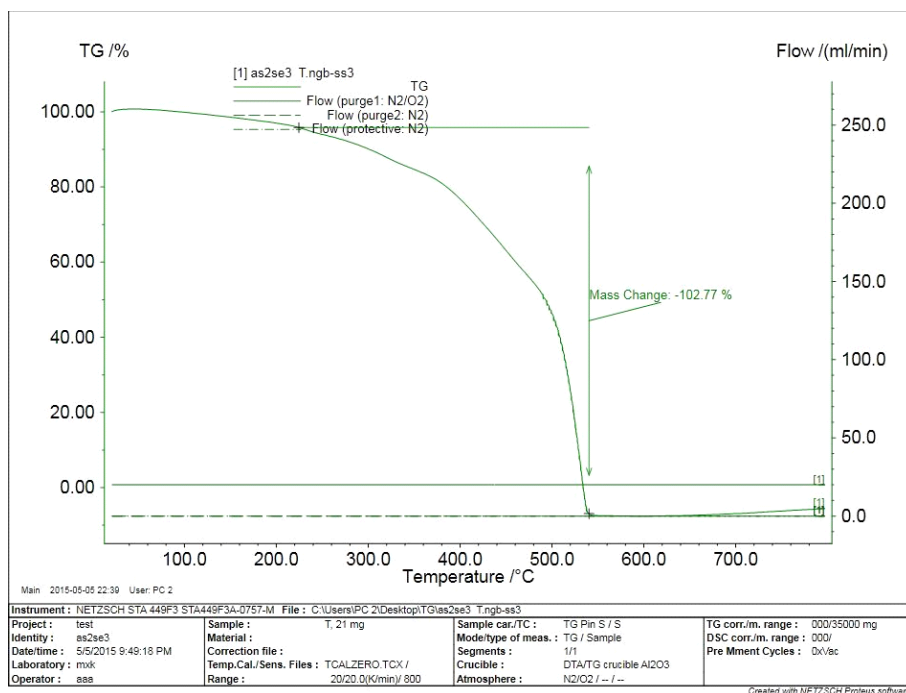


Рис. 1. Термогравиметрический анализ соединения As_2Se_3

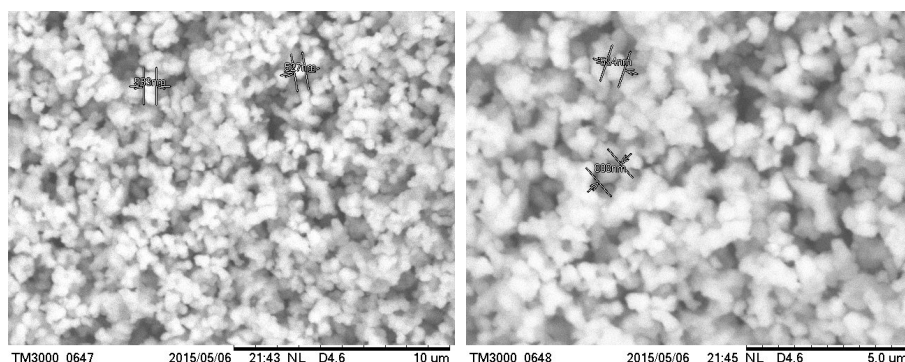


Рис. 2. Вид As_2Se_3 , полученного при 323 К, в электронном микроскопе

Рентгеноструктурный анализ проведен на порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (Германия). Результаты рентгенофазового анализа показали, что размеры пиков хорошо согласуются со стандартом (ПДФ 01-075-0739 As_2Se_3 Laphamite. syn). А это еще раз подтверждает состав полученного осадка As_2Se_3 (рис. 4).

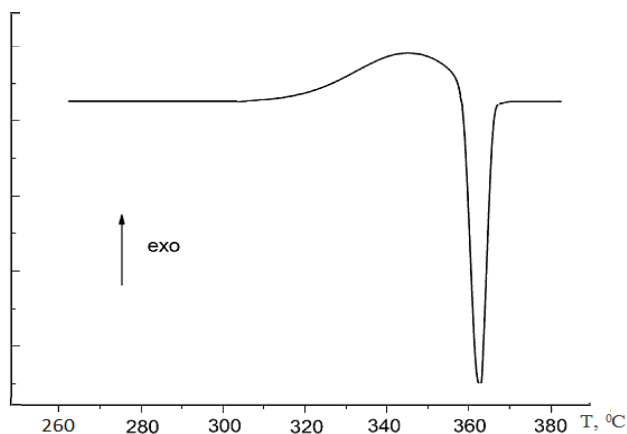


Рис. 3. Кривая ДТА As_2Se_3

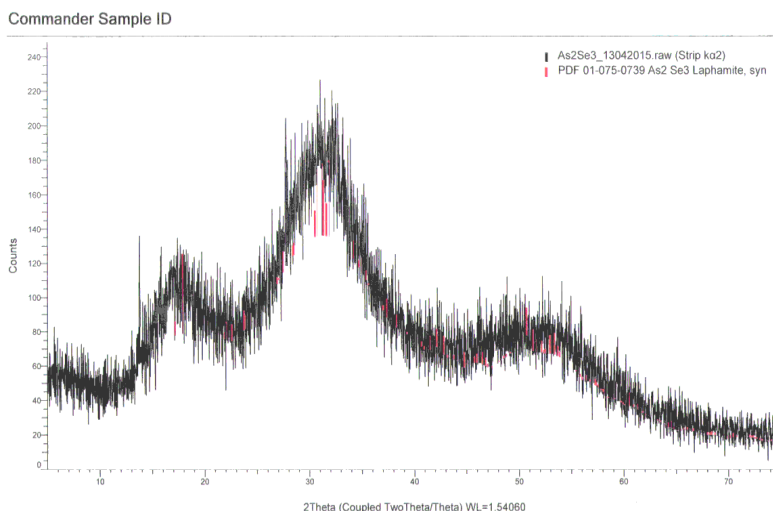


Рис. 4. Рентгенограмма As_2Se_3

Заключение

Изучены условия протекания реакции между мышьяковистым натрием и гидроселенидом натрия. Показано влияние pH раствора на скорость и полноту протекания реакции, а также установлена зависимость влияния температуры на полноту образования селенида мышьяка и скорость осаждения. Показана чистота образования селенида мышьяка(III).

Литература

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М. : Наука, 1964. 320 с.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М. : Наука, 1984. 176 с.

3. Sati D.Ch., Kumar R., Mehra R.M. Influence of Thickness on Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films // Turk. J. Phys. 2006. Vol. 30. P. 519–527.

Авторский коллектив:

Рзаев Байрам Зулфугар оглы – д-р хим. наук Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: teimxkl@gmail.com.

Сулейманова Турадж Ибрагим-кызы – докторант Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: teimxkl@gmail.com.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 111-116. DOI: 10.17223/24135542/2/11

B.Z. Rzaev, T.I. Suleymanova

*Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, the Institute of Natural Resources
(Nakhchivan, Azerbaijan)*

**Study of production conditions of arsenic selenide(III)
from arsenious sodium and sodium hydroselenide**

The paper presents results of a study of the reaction occurring between the arsenious sodium and sodium hydroselenide. It is revealed that when medium pH is 6–8 and a temperature is 323–343 K arsenic selenide(III) precipitates almost completely out of solution. A chemical analysis of the sediment composition is carried out after filtration and drying. Arsenic and selenium are determined by known gravimetric methods. Thermographic analysis of arsenic selenide sample synthesized in water medium is carried out by the device of NETZSCH STA 449F3. It is ascertained that up to the temperature of 250°C weight loss doesn't occur. However, in the temperature range of 300–550°C weight loss is 100%. This is due to the complete oxidation of arsenic sulfide and volatilization of corresponding resulting oxides. The morphology of nano- and microparticles of arsenic selenide obtained in water medium is studied by Hitachi electron microscope TM-3000 (SEM). It is ascertained that on crystallization the precipitate forms certain form of nano- and microparticles. Particle sizes vary in the range of 600–900 nm. The melting temperature of arsenic selenide is taken by the device of NTR (362°C). X-ray diffraction analysis is carried out on the powder diffractometer D2 PHASER of the Bruker company (Germany). The results of X-ray analysis showed that the size of peaks comply enough with the standard (PDF 01-075-0739 As_2Se_3 Laphamite. syn). This once again confirms the composition of the precipitate As_2Se_3 .

Key words: arsenic selenide(III); sediment; composition analysis; X-ray; differential-thermal-analysis (DTA).

References

1. Chizhikov, D.M., Schastlivyy, V.P. (1964) *Selen i selenidy* [Selenium and selenides]. Moscow: Nauka.
2. Vinogradova, G.Z. (1984) *Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khal'kogenidnykh sistemakh* [Glass formation and phase equilibria in chalcogenide systems]. Moscow: Nauka.
3. Sati, D.Ch., Kumar, R. & Mehra, R.M. (2006) Influence of Thickness on Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films. *Turkish Journal of Physics*. 30. pp. 519-527.

Information about the authors:

Rzaev Bayram Zulfugar oglu, doctor of chemical science, Nakhchivan branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: teimxkl@gmail.com

Suleymanova Turaj Ibrahim qizi, doctoral student, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: teimxkl@gmail.com

ПОПУЛЯРИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

DOI: 10.17223/24135542/2/12

Фундаментальные принципы создания сплавов с многоуровневой структурой для работы в условиях низких температур

Руководитель проекта: **Лев Борисович Зуев**, доктор физ.-мат. наук, профессор, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: lbz@ispms.tsc.ru.

Ответственный исполнитель: **Светлана Александровна Баранникова**, доктор физ.-мат. наук, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: bara71s@yandex.ru.

Аннотация исследования:

Явление охрупчивания металлов и сплавов при низких температурах (хладноломкость) является комплексной проблемой, которая, несмотря на длительный период исследований, не нашла полного и адекватного решения. Длительная эксплуатация стальных конструкций в условиях Сибири и Крайнего Севера сопровождается изменением состояния металла, которое может привести к преждевременному разрушению в условиях воздействия рабочих механических нагрузок. Для его предотвращения важна информация о техническом состоянии металла, которое можно оценивать с использованием современных ультразвуковых технологий, позволяющих идентифицировать стадийность деградации материала. Основы решения проблемы хладноломкости связаны с выбором оптимального в технологическом и экономическом планах легирования. Легирование, в свою очередь, существенно меняет развитие механизмов пластической деформации и разрушения. По этой причине в настоящем проекте во главу угла ставятся проблемы изменения пластических свойств при легировании сталей. Решение инженерных задач технической диагностики возможно при условии комплексного использования соответствующих подходов, развиваемых в материаловедении, механике разрушения материалов и неразрушающих методах их контроля. С этой целью установлены связи акустических свойств металлов и сплавов с картинами локализации пластической деформации. В работе предложены эффективные методы диагностики изменений объемного распределения структурного состояния и повреждаемости эксплуатируемого металла на ранних стадиях его деградации с использованием современных ультразвуковых методов. Для этой цели разработа-

ны методики определения пространственного распределения в объеме изделия акустических свойств металлов с использованием бесконтактных (лазерных) методов регистрации ультразвуковых волн и прогрессивных информационных технологий обработки ультразвуковых сигналов, в том числе на основе ультразвуковой компьютерной томографии. Это позволило развить методологию оценки деградации конструкционных сталей в зависимости от условий их эксплуатации, в том числе при воздействии технологических и / или внешних коррозионно-агрессивных сред, и на этой основе прогнозировать остаточный ресурс конструкций.

Ключевые слова: пластичность; локализация деформации; прочность; хладноломкость; дефекты кристаллической решетки; автоволны; самоорганизация; примеси; упругие модули; скорость ультразвука.

Данное научное исследование выполнено в Междисциплинарной лаборатории компьютерного моделирования и анализа конденсированных сред Центра превосходства – Центра исследований в области материалов и технологий при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015–2016 гг. по направлению «Наука в Сибири и о Сибири».

The fundamental principles involved in the development of new low-temperature multiphase alloys

Project supervisor: **Lev Borisovich Zuev**, Professor, Tomsk State University (Tomsk, Russia), e-mail: lbz@ispms.tsc.ru

Responsible executor: **Svetlana Alexandrovna Barannikova**, Tomsk State University (Tomsk, Russia), e-mail: bara71s@yandex.ru

Abstract:

Metals and alloys are known to exhibit cold brittleness, which still remains challenging for both the scientists and engineers. When in service under extreme conditions of Siberia and Far North, steel constructions would undergo premature failure due to the mechanical wear, which is the result of degradation of material class. This problem could be avoided provided information on the technological state of material is available. At present experts can estimate the degree of material degradation with the aid of sophisticated ultrasound technologies. To solve the problem of cold brittleness of metals, both technologically and economically, optimization of alloying element concentration has to be done. Alloying is known to significantly affect the development of mechanisms involved in the plastic deformation and fracture of material. In view of the above, the basis for the given project is the problem of optimizing alloys for maximum performance, in particular, for an enhancement of material plasticity. An optimal approach to engineering problems pertaining to the diagnostics technique

involves methods applied in material science and fracture mechanics, in particular, nondestructive techniques for preserving structural integrity intact. Thus the acoustic properties of metals and alloys were correlated with the localized plasticity patterns observed for the same materials. Effective modern ultrasound methods were applied to enable diagnostics of variation in the structural state and defect distribution in the material bulk at the early stages of material degradation. With this aim in view, noncontact (laser) methods were developed for ultrasound wave recording, which permit determination of acoustic properties for the bulk of material. Recorded data processing was performed using sophisticated information technologies, in particular, ultrasound computer tomography. Thus a methodology was developed for estimating the extent of degradation of construction steels, with special emphasis on the effects of commercial operation conditions and technological and/or external corrosion aggressive media. On the base of experimental evidence, the remaining service life of constructions was determined.

Keywords: plasticity, deformation localization, strength, cold brittleness, lattice imperfections, autowaves, self-organization, impurities, elastic modules, ultrasound rate This research carried out in 2015–2016 at the Interdisciplinary Laboratory of Computer Modeling and Condensed Matter Analysis of the Centre of Excellence – Centre of research in the field of materials and technologies and was supported by «The Tomsk State University Academic D.I. Mendeleev Found Program» of the contest «Science in Siberia and about Siberia».

**Развитие Томского регионального центра
коллективного пользования научным оборудованием
для реализации перспективных междисциплинарных
исследовательских проектов по направлению клеточная
и регенеративная медицина**

Руководитель проекта: **Бабкина Ольга Владимировна**, канд. хим. наук, зам. проректора по научной работе, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: ckr@mail.tsu.ru

Ответственный исполнитель: **Алексеев Кира Викторовна**, директор ТРЦКП, Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия). E-mail: ckr@mail.tsu.ru

Аннотация выполненных работ:

В 2014 году Томский региональный центр коллективного пользования получил поддержку от Министерства образования и науки РФ в виде **субсидии объемом 150 млн руб.** на Развитие Томского регионального центра коллективного пользования научным оборудованием для реализации перспективных междисциплинарных исследовательских проектов по направлению клеточная и регенеративная медицина.

В рамках реализации данного проекта университетом дооснащена приборно-аналитическая база ТРЦКП современным дорогостоящим научным оборудованием:

- Уникальная система, совмещающая в себе возможности конфокального микроскопа ZEISS LSM 780 NLO с системой Renishaw inVia Basis рамановского спектрального анализа обеспечивающая возможность получения научных результатов как в области клеточной и регенеративной медицины, так и в областях материаловедения, химии и геологии.
- Система для пробоподготовки биологических объектов Криостат CryoStar NX70 и Лазерная бесконтактная система микродиссекции, катапультирования и манипуляции PALM CombiSystem ZEISS.
- Квадрупольно-времетраплетный масс-спектрометр высокого разрешения Agilent.

Разработано 10 методик (методов) измерений и правил работы на приобретенном оборудовании. Методики оформлены и утверждены в качестве стандартов организации. На 4 из них получены экспертные заключения о метрологической экспертизе, на 2 методики получены свидетельства об аттестации.

Ключевые слова: развитие центров коллективного пользования, клеточная и регенеративная медицина, Томский региональный центр коллективного пользования

Работа выполнена в Томском региональном центре коллективного пользования при поддержке Министерства образования и науки РФ по Соглашению 14.594.21.0001 (RFMEFI59414X0001).

**Development and acquisition of research equipment
for realization of perspective interdisciplinary
research projects in the area of cellular
and regenerative medicine**

Project supervisor: **Olga V. Babkina**, Cand. Sc. Tomsk State University (Tomsk, Russia), e-mail: ckp@mail.tsu.ru

Responsible executor: **Kira V. Alekseenko**, Tomsk State University (Tomsk, Russia), e-mail: ckp@mail.tsu.ru

Abstract:

In 2014 Tomsk regional common use center as got the RF Ministry of education and science support of **150 million rubles subsidy** for development and acquisition of research equipment for realization of perspective interdisciplinary research projects in the area of cellular and regenerative medicine.

In the framework of this project realization the University completely equipped device-analytical base of the Centre with the modern expensive research equipment:

- Unique system, integrating the abilities of confocal microscope ZEISS LSM 780 NLO with the system Renishaw inVia Basis of Raman spectral analysis providing an ability to obtain the research results in the fields of cellular and regenerative medicine, material science, chemistry and geology.
- System for biological objects' samples preparation Cryostat CryoStar NX70 and Laser contactless system of microdissection, ejection and manipulation PALM CombiSystem ZEISS.
- Quadrupole-time-of-flight mass spectrometer of high resolution Agilent.

Developed 10 techniques of research on the equipment. Techniques of research designed and approved as a standards organization. For 4 of them got an expert opinion on the metrological examination. For 2 techniques of research was obtained the certificate of attestation.

Keywords: development common use centers, cellular and regenerative medicine, Tomsk regional common use center.

Work was carried out with the financial support and equipment Tomsk regional common use center, with the support of the Russian Ministry of the Agreement No.14.594.21.0001 (RFMEFI59414X0001).



ТОМСКИЙ РЕГИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ



Научные исследования и испытания по направлениям:

- Материаловедение
- Физико-химический анализ
- Высокопроизводительные вычисления на кластере
- Исследования ионосферы
- Нанобезопасность
- Радиоизмерения
- Микробиология
- Геология

+ 660 млн руб.
стоимость оборудования

100 чел.
количество
высококвалифицированных
специалистов

+150 шт.
контрактов на оказание услуг
ежегодно

8 стран
заказчики услуг



+7 (3822) 783-714



ckp@mail.tsu.ru



<http://ckp.tsu.ru/>



TOMSK REGIONAL COMMON USE CENTER



Tomsk regional common use center:

+ 660 million rubles
cost of equipment

100 persons
number of
high-skilled specialists

+150 per year
contracts for services

8 countries
are customers



+7 (3822) 783-714



ckp@mail.tsu.ru



<http://ckp.tsu.ru/>