



**International Conference  
on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia  
(RTAC-2016)**

**16 – 23 September, 2016  
Saint-Petersburg, Russia**

**PROCEEDING**

**Volume I**

**Saint-Petersburg  
2016**

**International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia  
(RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia):  
Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016, Vol I - 746p.**

**ISBN**

© Authors, 2016  
© Peter the Great St. Petersburg  
Polytechnic University, 2016

## Organizers:

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS  
St. Petersburg University

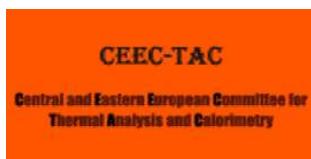
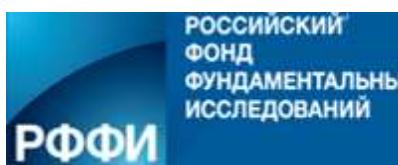


**POLYTECH**  
Peter the Great  
St.Petersburg Polytechnic  
University



## RTAC-2016 supporting organizations:

- Ministry of Education and Science of the Russian Federation
- Russian Foundation for Basic Research
- Federal Agency of Scientific Organisations
- Russian Academy of Sciences
- Mendeleev Russian Chemical Society
- International Confederation on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)
- Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC)



### **Informational support:**

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
- Journal “Ore and metals”
- NPO “Young association of professional metallurgists”



## **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**



### **Sponsors:**

#### Diamond sponsors:

- TA Instruments
- Interntech

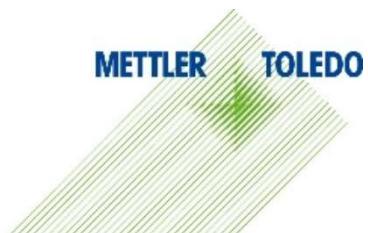
**INTERTECH Corporation**



#### Gold sponsors:

- Mettler Toledo
- Linseis
- LabInstruments

**LINSEIS**



#### Standard sponsors:

- Perkin Elmer
- DSC consumables



**SchelTec**  
Total Laboratory

**Organizing Committee:**

***Co-Chairmen:***

Academician of RAS, Prof. V.M. Novotortsev  
Corresponding member of RAS, Prof. A.I. Rudskoy

***Deputy Co-Chairmen:***

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS)  
Prof. V.V. Korablev (SPbPU)

***Scientific Secretaries:***

Dr. R.V. Starykh (SPbPU)  
Dr. S.I. Sinyova (SPbPU)

***Members of Organizing Committee:***

Prof. V.M. Ievlev (Voronezh SU)	Prof. I.A.Uspenskaya (MSU)
Prof. N.T. Kuznetsov (IGIC RAS)	Prof. B.V. L'vov (SPbSPU)
Prof. V.I. Sergienko (IC FEB RAS)	Prof. A.Yu. Tsivadze (IPCEC RAS)
Prof. O.G. Sinyashin (IOPC KazSC RAS)	Prof. Gh.V. Dobrokhotova (IGIC RAS)
Prof. K. A. Solntsev (IMET RAS)	Prof. V.P. Egunov (SamGASU)
Prof. V.V. Ustinov (IMP UB RAS)	Prof. I.A. Zvereva (SPbSU)
Prof. V.Ya. Shevchenko (ICS RAS)	Prof. A.V. Knyazev (NNSU)
Prof. V.V. Gusarov (SPbSTU)	Prof. A.A. Pimerzin (SamSTU)
Prof. F.V. Grechnikov (SamGAU)	Prof. N.N. Smirnova (NNGU)
Prof. A.V. Lukashin (MSU)	Prof. Yu.V. Sharikov (NMSU "Gorniy")
Prof. V.P. Fedin (IIC SB RAS)	

***Members of International Organizing Committee:***

Prof. Wim de Klerk (The Netherlands, President ICTAC)  
Prof. Andrei Rotaru (Romania, INFLPR., President CEEC-TAC)  
Prof. Li-Xian Sun (China, Dalian Institute of Chemical Physics, Counselor of IACT)  
Prof. Jaroslav Šesták (Czech Republic, West Bohemian Univ.)  
Prof. Herbert Ipsen (Austria, Vienna Univ.)  
Prof. Pavel Holba (Czech Republic, West Bohemian Univ.)  
Prof. Sergey Verevkin (Germany, Rostock Univ.)  
Prof. Giuseppe Arena (Italy, Univ. of Catania)  
Prof. George Kapta (Hungary, Univ. of Miskolc)  
Prof. Olga Fabrichnaya (Germany, Tech. Univ. Bergakademie Frieberg)  
Prof. Sergey Volkov (Ukraine, Inst. of Inorg. Chem., NASU)  
Dr. Stefano Vecchio Cipriani (Italy, Sapienza Univ. Roma)

***Local Organizing Committee:***

Dr. R.V. Starykh (SPbPU)  
A.L. Smirnova  
M.O. Ilatovskaya  
K.M. Falin

*Contacts of Organizing Committee:*

RTAC-2016 Organizing Committee  
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
Polytechnicheskaya str., 29  
195251, St. Petersburg, Russia

Alla Smirnova  
Tel / fax: +7 (812) 297 20 88  
Tel / fax: +7 (812) 552 85 34

E-Mail: [org@crtac.com](mailto:org@crtac.com)  
Website: <http://CRTAC.com>

*Conference sections:*

**1. Thermal analysis and calorimetry of inorganic substances and materials (crystals, glasses, composite materials). The study of phase transitions**

Co-chairmen:

Prof. I.A. Zvereva (SPbSU), Prof. L.N.Zelenina (NIIC SB of RAS)

**2. Thermal analysis and calorimetry of organic substances and materials (organics, polymers, composites). Complex substances and materials. Phase transformations, including thermal decomposition**

Co-chairmen:

Prof. N.N. Smirnova (NNGU), Prof. A.V. Markin (NNGU)

**3. Calorimetry of reaction mixtures (dissolution, combustion, chemical reactions, and sorption of gases)**

Co-chairmen:

Prof. Yu.V. Sharikov (NMSU "Gorniy"), Prof. A.A. Pimerzin (SamSTU)

**4. Applying of thermal analysis methods for research the kinetic of physical and chemical reactions**

Chairman:

Dr. A.A. Kossov (CISP)

**5. Research of heterogeneous multicomponent equilibria with the use of experimental and calculation methods**

Co-chairmen:

Prof. I.A.Uspenskaya (MSU), Prof. O.Fabrichnaya (Germany, TU of Frieberg)

**6. Instrumental and methodical support of research in the field of thermal analysis and calorimetry**

Co-chairmen:

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS), Prof. Gh.V. Dobrokhotova (IGIC RAS)

**7. Young Researchers Conference-School "Modern trends in thermal analysis and calorimetry" (for participants under 30 years of age)**

Co-chairmen:

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS), Dr. S.I.Sinyova, Dr.M.A. Varfolomeev (KFU)

**To Participants of International Conference  
on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-16)**

On behalf of the Organizing Committee, we welcome all participants of the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry.

The thermal analysis is one of the basic methods of materials research. Its role in studying various materials and processes of their production, treatment, maintenance, and storage is crucial. Thermoanalytical methods have been used for a long time, and they are of utmost importance nowadays due to their versatility and high information value. A significant progress in development of quantitative methods of thermal effects measurement has led to creation of calorimetry.

Today, like three years ago, the St. Petersburg Polytechnic University hosts the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia that opens doors to so many Russian and foreign scientists interested in presenting and discussing new scientific results. We believe that this event will provide the grounds for new joint projects, interesting talks, and friendly relationships. This time over 550 participants have registered on the Conference website!

The Scientific Program offers a wide range of topics and includes both plenary lectures of leading scientists from different countries and oral and poster presentations in five sections, as well as scientific school for young researchers. During the Conference, participants can view novel solutions offered by key thermal equipment manufacturers.

We wish all participants of the Conference successful work, interesting meetings and a pleasant stay in St. Petersburg.

Co-chairmen of RTAC-2016

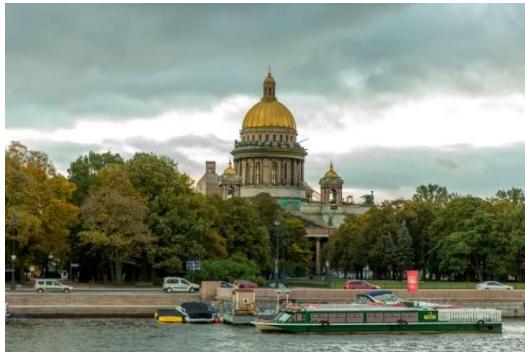


Academician of RAS V.M. Novotortsev



Corr. member of RAS A.I. Rudskoy

*Venue:*  
*St. Petersburg, Russia*



**Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University**  
(Polytechnicheskaya str., 29)



**Main building, White hall**



# CONTENTS VOL. I

PLENARY LECTURES .....	20
Gelfond N.V. Thermal conversation of MOCVD precursors in coating growth processes .....	21
Kaptay G. On the extension of phase diagrams to nano-systems .....	25
Kossoy A. The system for investigation of reactive hazards of chemical products and processes based on combined use of methods of thermal analysis and calorimetry and mathematical simulation.....	28
L'vov B.V. The activation effect in heterogeneous decomposition reactions. reality or Illusion.....	32
Rotaru A. New advanced linear kinetic methods for the study of heterogeneous processes in inorganic and organic soft materials.....	36
Schawe J.E.K. Crystallization, reorganization, polymorphism of differently nucleated polypropylene studied by DSC and Fast Scanning Calorimetry .....	38
Jaroslav Šesták From the Arrhenius dissociation theory to Kurnakov berthollides, problems of nonstoichiometry and equilibrium background, the introduction of the unique Eherenfestian equations of higher order .....	41
Sharikov U.V. Application of calvet calorimetry for kinetic study and modeling of epoxy oligomers cyclocarbonilation process .....	42
Van den Mooter Solid state analysis of controlled release solid dispersions layered on sucrose beads .....	45
Verevkin S.P. New material is non-volatile, insoluble, and not flammable. Does it mean that the calorimetry is a sore looser? Sad and optimistic experiences with ionic liquids.....	49
SECTION 1: THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY OF INORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS .....	51
ORAL PRESENTATIONS .....	52
Aleksandrov V.D. Thermal histeresis loop construction on the basis of melting fnd crystallization thermogams.....	52
Bissengaliyeva M.R. High-temperature calorimetry of a series of praseodymium-doped barium-lanthanum tungstates.....	56
Bocharkova Yu.I. The composition of exchangeable cations of montmorillonite according to simultaneous thermal analysis.....	58
Boeva N. M. Research by method of synchronous thermal analysis of interaction of naupliya of <i>Artemia salina</i> with kaolinite .....	61
Chueva T. R. The use of a thermal analysis method for production technology development "thick" amorphous microwires Co-alloy .....	64
Denisova L.T. Heat capacity and thermodynamic properties of oxides in the Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> system at high temperatures .....	68

Kalinkin A.M. Influence of mechanical activation on synthesis of lanthanum zirconate La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	72
Kalup A. Characterization of properties of real steel grade.....	74
Kirilovich A.K. Thermal analysis of double complex salts of palladium and rhodium with nitrogen-containing ligands .....	77
Knyazev A.V. Chemical thermodynamics of complex oxides and joint use of calorimetric, diffraction and spectroscopic methods for the study of phase transitions .....	79
Korzun I.V. Thermal properties of quasy-binary mixtures of (LiCl-KCl) eutectic with uranium fnd lantanide trichlorides .....	82
Krasheninnikova O.V. Revealing the basic laws of phase transitions of Aurivillius phases of different composition.....	85
Krasnenko T.I. Investigation of the thermal stability of the non-autonomous phase in the system Zn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – Cd <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> by the methods of XRD, DTA, EPR, IR .....	88
Logvinova A.V. Cristallographic and thermal properties of new ternary molybdates K <sub>5</sub> RZr(MoO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi).....	91
Musikhin A.E. Thermodynamic characteristics up to the melting point and phonon density of states of Al(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	95
Nikiforova G.E. Thermal and thermodynamic properties of cerium subgroup lanthanide orthophosphates with the rhabdophane structure.....	99
Pakhomov R.A. Research of reducing ability of coals with the use of thermogravimetry ...	102
Pletneva V. Adsorption isotherms for rock characterization: combination of porosimetry and calorimetry techniques.....	105
Plyusnin P.E. The study of the thermal properties of coordination compounds - precursors nanoalloys immiscible noble metals .....	109
Podnek V.E. Adiabatic Calorimetry Study of Surface-Induced Melting of Ice Confined in Controlled Pore Glass .....	112
Pugacheva N. B. Heatphysicfl properties of the Al/SiC composite materials.....	117
Rebrikova A.T. DSC study of polar solvents sorption by graphite oxide .....	121
Ryumin M.A. Thermal and thermal and thermodynamic properties of DyXO <sub>4</sub> (X=P, V, Nb) .....	123
Sakhnova L.Y. Thermal analysis of the composition of protective-decorative coating .....	127
Savchenko I.V. The heat capacity of magnetic materials based on Nd-Fe-B compounds ..	130
Senaeva E.I. The filler content influence on heat physical and corrosion properties Al-SiC composite material.....	132
Sharafat Ali Thermal and mechanical properties of mixed modifier oxynitride glasses.....	136
Shtertser N.V. Thermal decomposition of Cu-Fe-Cr hydroxycarbonate resulting in the formation of mixed oxides with spinel structure and their reduction .....	139
Sobol O.V. Discrepancy of thermal effects at aquects solutions cristallization in H <sub>2</sub> O- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5H <sub>2</sub> O system .....	142
Sysoev S.V. Volatile heterobimetallic beta-diketonates: study of vaporization process.....	146

Tenishev A.V. Features of uranium dioxide nonstoichiometry measurements by thermogravimetry .....	150
Tolochko O.V. Low temperature crystallization and thermodynamic properties of metallic glasses and supercooled liquids.....	153
Tsyrenova G.D. Distortive phase transitions and properties of some double molybdates and tungstates of uni- and bivalent metals .....	156
Vasyoha M.V. The thermal decomposition of double sulfites of nonferrous metals synthesized on the base of Chevreul's salt .....	160
Vorontsova O.A. TGA-DSC and IR analyses of double layered hydroxides.....	163
Zlomanov V.P. Thermodynamics and kinetics of the substance transformation .....	164
<b>POSTER PRESENTATIONS .....</b>	<b>167</b>
Adach A. Comparison of thermal properties of Co(II) and Ni(II) complexes containing N–scorpionate-like ligands formed <i>in situ</i> .....	167
Babich A.V. Thermal properties of nanostructured thermoelectric materials for the application in multisectional legs of thermoelectric elements.....	169
Babitskii N.A. Metastable phase formation in thermocycling experiments with Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system.....	173
Babitskii N.A. Multiple crossover effect in glasses of Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system .....	176
Blokhina A.G. Thermal analysis of compounds with the structure of the mineral pyrochlore .....	179
Bogdanov E.V. Calorimetric study of the fluoro-oxygen crystal (ND <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	181
Bryukhanova K.I. Thermodynamic properties of lanthanide orthophosphates with different particles morphology .....	183
Bualanov E.N. Investigation of hydroxyapatite/chitosan composites .....	185
Burovikhina A.A. Synthesis and study of the thermal stability of the alcohol derivatives of layered perovskite-like oxide HCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .....	188
Burovikhina A.A. The study of the process of formation of protonated and hydrated forms of layered niobate KCa <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .....	190
Cucoş A. Coupled TG+FTIR analysis and conversion to ZnO of new coordination compounds constructed from Zn(II), amino-alcohols and divergent N-donor ligands .....	192
Cucoş P. Thermal behaviour of some M <sup>n+</sup> -alginate gels precursors of metal oxides and metal oxide-carbon composites .....	195
Dambrauskas T. Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples	197
Dambrauskas T. Formation and thermal stability of calcium silicate hydrate substituted with Al <sup>3+</sup> ions in the mixtures with CaO/SiO <sub>2</sub> = 1.5.....	199
Danilova M. Study of Phase Transformation in Reactive AlNi foils produced by rolling of powder .....	201
Dediaeva E.V. Differential barothermal analysis of phase transformations and barothermal processing of binary alloys in the Al-Si system .....	205

Denisova A.G. Usage of DSC for research of copper-zinc coatings obtained by electrolysis .....	207
Gagarin P.G. Thermodynamic properties of zirconates lanthanides .....	211
Gavrikov A.V. Crystal structures and thermal behaviour of new yttrium(III) and europium(III) thiocyanate complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline.....	213
Gosteva A.N. Thermal decomposition of complexes $[Cr(ur)_6][CoL_6] \cdot nH_2O$ ( $L=1/2C_2O_4^{2-}, CN^-$ ) .....	216
Egorov V.M. Dimensional effect under crystallization of bismuth .....	219
Eisinas A. The study of $C_p$ determination of hydrotalcite intercalated with heavy metal ions .....	224
Eisinas A. Hydrothermal synthesis of calcium aluminum hydrate – based adsorbent for the removal of $CO_2$ .....	227
Gryzunov A.M. The use of DSC for study the structural - phase transformations during the annealing process of copper crystals containing the defects of disclination type.....	230
Gubaydullina A.V. Methodical features of clay rock sample preparation for thermal analysis .....	234
Gurevich V.M. The heat capacity and thermodynamic functions of orthovanadate $TbVO_4$ in the range 0–344 K (updated data).....	238
Hetmańczyk J. Thermal properties, phase transition and vibrational dynamics of polycrystalline $[Ca(H_2O)_2](ReO_4)_2$ .....	241
Khabibullina I.A. Applying of Simultaneous Thermal Analysis method for identification of carbon allotropic forms .....	244
Knyazeva S.S. Phase transitions and polymorphism in spinels.....	247
Komova O.V. The study of thermal transformation of Co-B catalysts formed in boron-containing hydride medium .....	250
Komshina M.E. Thermophysical and spectroscopic properties of some thorium-containing compounds .....	253
Kondrat'eva O.N. Termodynamic functions of gallium substituted magnesium ferrit $MG(FE_{1-x}GA_x)_2O_4$ in the temperature rangee 0–800 K .....	256
Korokin V.Zh. Determination of thermodynamic functions of $SrPr_4(SiO_4)_3O$ compound with apatite structure.....	259
Kovalenko L.Yu. Thermolysis of polyantimonic acid.....	263
Kozlov P.V. Thermal Effects During Crystallization in Aluminum-Phosphate Glasses Containing High-Level Waste Simulators .....	266
Kritskaya A. P. Thermodynamic properties of solid solution in $YVO_4$ - $YPO_4$ system.....	269
Kuznetcova I.V. Thermal analysis of partially stabilized zirconia in the system $ZrO_2$ - $La_2O_3$ , obtained by co-precipitation method .....	271
Kuznetsova I.V. Sol-gel synthesis and study of $CeO_2$ - $Gd_2O_3$ system by thermal analysis method .....	274
Kuzovchikov S.V. Thermodynamic and thermochemical properties of ammonium magnesium sulfate hexahydrate.....	277

Lin E.V. Investigations of thermal behavior of talc-containing rocks.....	281
Lomanova N.A. Thermal behaviors of Aurivillius phase Bi <sub>13</sub> Fe <sub>5</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>39</sub> .....	283
Lomanova N.A. Synthesis and properties of the Aurivillius phases in the Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> system .....	286
Merzlyakov K.S. Research of salt heat-transfer cooling capacity.....	288
Minich I.A. Study of the processes of protonation and nitration of bismuth titanate niobate with methods of simultaneous thermal analysis .....	291
Missorin D.S. Heat capacity of hypo-stoichiometric uranium-gadolinium oxide fuel.....	293
Mitina N.A. Evaluating the effectiveness of the process of hydration and hardening of hydraulic binders magnesia with simultaneous thermal analysis .....	296
O.R.K. Montedo. Solid state reaction in alumina nanoparticles/LZSA glass-ceramic composites .....	300
Muravyova A.A. Thermal analysis of compounds with structure of hollandite.....	303
Musikhin A.E. The zero-point energy and total internal energy of solid based on the low-temperature adiabatic calorimetry data.....	305
Nindakova L.O. Thermal and X-ray diffraction analysis of rhodium-and palladium containing catalysts for hydrogenation.....	309
Oliveira A.P.N. Glass foams from glass and oyster shell wastes .....	312
Polyakova I. G. The use of DTA to search for new phases in oxide glass-forming systems	315
Popov V.A. Study of composites with nanodiamond reinforcing particles.....	319
Popov V.A. Investigation of Metal Matrix Composites with aluminum matrix and titanium carbide reinforcing nanoparticles .....	322
Potemkin G.A. Thermoanalytical research of boron powders of different dispersity and phase state .....	325
Revva I.B. Mass-spectrometry of system hardening MgO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	329
Ryumin M.A,The features of the thermal behavior of new heteroleptic REE benchtrotencarboxylates .....	333
Rzayeva A. B. Synthesis of lead-indium selenide.....	336
Sankovich A.M. Mechanism of formation and thermodynamic properties of cation-ordered layered perovskite-like oxides .....	338
Shipilov A.S. Thermodynamic properties of crystalline magnesium-zirconium arsenate ...	340
Shipilov A.S. Thermodynamic properties of the langbeinite type phosphates.....	343
Skornikova S. A. Studying of high-siliceous zeolites thermal stability .....	346
Skotnikova M.A. Kinetics of structurally-phase transformations of vacancy-supersaturated solid solutions of titanium at heating.....	350
Smetana B. Thermophysical and thermodynamical properties of low carbon steel.....	354
Smigelskyte A. Influence of initial mixture pressing pressure on OPC clinker mineral composition and heat flow.....	357

Smigelskyte A. Influence of calcined mica clay on the Portland cement hydration and hardening .....	360
Sorokina A.R. Application of thermal analysis for study of Sn-Ag electrolytic alloys.....	363
Suleymanova T.I. Synthesis of $\text{As}_2\text{Se}_3$ in ethylene glycol medium.....	367
Trofimov E.A. Thermal investigation of melting, vitrification and crystallization of rubidium and cesium borosilicate glasses .....	369
Tsyrenova G.D. Synthesis and properties of new phases $AR(\mathcal{O}_4)_3$ ( $A = \text{Mg, Mn}$ ; $R = \text{Zr, Hf}$ ; $\mathcal{O} = \text{Mo, W}$ ) with abnormal thermal characteristics.....	373
Tyurin A.V. Thermodynamic and magnetic properties of hexagonal manganites $\text{RMnO}_3$ obtained from individual precursors .....	375
Ugolkov V.L. Monitoring of mass transfer under thermal decomposition of solid and molten silver and cadmium nitrates in vacuum .....	379
Umnova N.V. Technology development of production of Co-alloy precursors which used for «thick» amorphous microwire .....	382
Utkina T.D. Investigation of hydration and protonation processes the layered perovskite-like titanate $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ by methods of thermal analysis .....	386
Vasilevskaya A. Phase Transformations in Transparent Glass-Ceramics Containing Rare-Earth and Niobium Oxides: An In Situ High-Temperature X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Study .....	389
Wojciechowska A. Thermal analysis of 3,5-diiodo-L-tyrosine copper ion complexes .....	392
Zlá S. Calorimetric measurements of real steel grade .....	395
<b>EXTRAMURAL PRESENTATIONS.....</b>	<b>399</b>
Amirov A.M. impact of doping nanoscale oxides on the thermal properties of electrolyte systems.....	399
Badalov A. Temperature and melting enthalpy of intermetallic compounds systems of lanthanides – antimony with composition .....	402
Barbin N.M. Thermal analysis system $\text{C-Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{CuO}$ .....	405
Chumilina L.G. Heat capacity and thermodynamic properties of the ortovanadates $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).....	408
Denisova L.T. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .....	411
Godneva M.M. Thermal decomposition of fluorine compounds of titanium subgroup elemens with mixed acido ligands .....	413
Gulyaeva R.I. The mechanisms and kinetics of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ sulphides and sphalerite oxidation .....	416
Klapshin Yu.P. The research of complex oxide $\text{Cs}[\text{MgB}_{0.5}\text{P}_{1.5}\text{O}_6]$ preparation by DSC and XRD methods .....	420
Kondrashova N.B. Metal salt based nano-dispersive combustion regulators: investigation in destruction degree of metal salt residues .....	421
Kuzin T.M. The thermodynamic properties tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)ruthenium, calculated by calorimetry and tensiometry methods.....	424

Mamedova G.A. Study of heat treatment natural zeolite of Nakhcivan by X-ray method analysis .....	427
Matskevich N.I. Heat capacity of barium cerate doped by holmium and indium oxides in the temperature range of 200-700 K by DSC .....	430
Nasriddinov S.K. Thermal decomposition and thermodynamic characteristics of manganese (II) tetrahydrofluoride.....	432
Petkova V. Thermal properties of self-compacting type decorative white cement composites .....	435
Pokyntelytsia O. A. Analysis of non-equilibrium crystallization of supercooled melts on the basis of thermogams.....	439
Shtenberg M.V. Calculation of the thermodynamic properties (enthalpy of formation, entropy) of silicates, borates and sulfates by regression analysis.....	442
Tyurnina N.G. The investigation of the thermal stability of strontium silicates SrO·2SiO <sub>2</sub> and 2SrO·3SiO <sub>2</sub> .....	446
Umedov Sh.T. Regularities of changes in temperature and melting enthalpy of intermetallic compaunds LnBi and LnBi <sub>2</sub> (Ln – Lanthanides) .....	450
Usoltseva N.V. Thermal analysis of copper-containing oxide systems produced by AC electrochemical oxidation of metals .....	455
Usubaliyev B.T. Thermogravimetric investigation clathrate compounds of cadmium and copper based complex compounds with terephthalic acid.....	458
<b>SECTION 2: THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY OF ORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS.....</b>	<b>463</b>
<b>ORAL PRESENTATIONS .....</b>	<b>464</b>
Alekseeva O.M. Phospholipids endothermic transition at bilayers of multilammelar under the variations of DSC conditions.....	464
Blokhina S.V. Sublimation thermodynamics of fluoroquinolone antimicrobial compounds .....	467
Fadeeva V.P. Study of the Thermal Decomposition of Several N,N'- Bis(2-hydroxy-iminoalkyl)-α,α'-dinitrones .....	471
Falin K.M. Research of polymer destruction features using the thermal analysis methods.	474
Wang F. Effects of Calcium Chloride Concentration on Glass-Transition Temperature of Silk Nanofibril Films via Thermal Analysis Studies .....	478
Frolov I.N. Phase transformations at formation of microstructure of petroleum bitumen according to data the temperature-modulated differential scanning calorimetry .....	480
Gerasimov A.V. Thermal analysis and thermodynamics of dissolution of solid dispersions of drugs .....	482
Karakovskaya K.I.Thermal properties of volatile iridium (I) complexes with β-diketones and cyclooctadiene .....	484
Kiseleva V.I. DSC-analysis of thermodynamic parameters for native and modified amylopectin maize starches complexed with phosphatidylcholine and lysophosphatidylcholine .....	487

Lőrinczy D. Resolving the similarities and differences between the effect of structurally different actin binding proteins on the structure and dynamics of monomeric actin.....	491
Marikhin V.A. Specific features of phase transitions in long-chain molecular crystals.....	493
Miroshnichenko E.A. Termodynamics of vahjrization of some biphenyls formation and reorganization enthalpies of radicals .....	496
Osovskaja I.I.The influence of low-temperature processing of cellulose on heats of hydration .....	499
Pochivalov K.V. On the possibilities of DSC method in studying phase equilibrium in semicrystalline polymer – low molecular weight component systems.....	502
Ralys R.V. Isothermal evaporation in TGA as a means to assess saturated vapor pressure..	506
Rodionov V.A. Definition of technical and fire and explosion hazardous indicators coals and anthracite by alternative methods .....	509
Slobodov A.A. Determination of saturated vapor pressure for low volatile substances, depending on temperature, on the basis of thermogravimetric measurements of the evaporation rate.....	512
Sologubov S.S. thermodynamic properties of carbosilane dendrimers with the different nature of the surface layer.....	516
Yu Z.W.Crystallization Behaviour of a Binary Lipid System Containing DPPC and DiC8PC .....	519
Zherikova K.V. Thermal properties of metal compounds with organic ligands as a key to successful CVD of oxide coatings .....	522
Ziganshin M.A. Interaction of short-chain oligopeptides with vapors: thermal analysis, receptor properties and morphology of surfaces.....	526
Zubkova V. The influence of softening point temperature of coal tar pitch on thermal behaviour of its blends with a Polish lower rank coal .....	529
<b>POSTER PRESENTATIONS.....</b>	<b>533</b>
Alekseeva O.M. Endothermic transitions at bilayers of erythrocytes ghost .....	533
Alenova S.M. Research of phase equilibriums in binary systems containing adipic, glutaric, azelaic, sebacic acid .....	536
Aphonin P.D. The dependence of the thermodynamic properties of carbon monoxide copolymers with ethylene and 1-butene from content of butane fragments .....	540
Apyratina K.V. Influence of different nature nanoparticles on the thermophysical properties of polymers .....	543
Arapova A.V.ThermodynamicS OF solid solutions of redox-isomeric <i>o</i> -semiquinonic cobalt complexes .....	546
Baranovskiy N. V. Mathematical simulation of moisture evaporation from forest fuel based on conductive model with movable front of phase transition.....	548
Beketova A.I. Enthalpy of adhesion of epoxy resin KDA with surface of nanoparticles Fe and Ni.....	550
Bondarev A.A. Comparative analysis of the thermal stability of the triflate, tosylate and tetrafluoroborate diazonium salts.....	553

Chibunova E.S. Thermodynamic and structural aspects of complex formation of cyclodextrins with 1,2,4-thiadiazole derivatives .....	556
Danilova-Tretiak S. Thermal analysis of carbon blacr as a component of rubber composite .....	558
Denisova Yu.I. Thermal fractionation of new multiblock copolymers norbornene-cyclooctene by the DSC technique .....	561
Druzhinina A.I. Low temperature capacity and thermodynamtc properties of 4-nitro-4-tret-butil-dithenil oxide .....	564
Egorov V.M. A study of long-chain crystals of DSC technique .....	566
Fedorova Z.D. investigation of low molecular polyethylens by the DSC .....	569
Gubanova G.N. Thermal analysis of multilayer composites based on chitosan.....	572
Kalistratova V.V. Oxidation enthalpies of ion-exchange materials in the nitric form of nitric acid .....	575
Kiseleva V.I. Two types of amylose-lipid inclusion complexes detected in maize extrudates by DSC-analysis .....	578
Komova O.V. The thermal analysis of glycine-nitrate precursors of perovskites synthesized by combustion technique.....	580
Koptelov A.A. The study of the polyethylene thermal decompositionusing a simultaneous TGA/DSC analyzer .....	583
Kropacheva O.I. Study of thermal stability of buylmethacrylate and methacrylic acid block copolymers .....	587
Kurdakova S.V. Thermodynamic properties of neodymium di-(2-ethylhexyl)phosphate ..	589
Lempert D.B. Investigation of thermal decomposition of triazide derivatives of pyridine, pyrimidine and triazine by means of DSC and TG.....	591
Letyanina I.A. Thermodynamics of organic compounds of Sb(V) and Bi(V) .....	595
Loginova E.S. Thermogravimetric study of solid average complexes of iminodisuccinic and ethylenediaminedisuccinic acids with aluminum .....	598
Lyakaev D.V. Calorimetric study of tetraphenylantimony 1-adamantanecarboxylate.....	600
Manin A.N. Vapor pressure, sublimation and vaporization enthalpy determination of organic substances and co-crystals using by thermogravimetric method.....	603
Morozova E.A. Phase transition in silver pivalate .....	605
Moustafine R.I. Termoanalytical and IR-spectroscopical investigation of polycomplex systems of oral Indomethacin delivery.....	608
Nazarova A.A. Thermal investigation of <i>n</i> -butylferrocene .....	611
Ol'khovich M.V.Vapor pressure ethionamide and 2- and 4-isomers of pyridinecarbothioamide .....	615
Ol'khovich M.V. Preparation of inclusion complexes of antiastmathic compounds with 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin in a solid state.....	619
Petrov A.A. catalytic pyrolysis of heavy oil in reservoir conditions.....	623

Plotnikova L.V. Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis of Serum Proteins in Multiple Myeloma.....	625
Popova E.N. Thermal analysis and DSC semicrystalline polyimide materials modified with carbon nanoparticles .....	627
Popova E.N. Thermal and dynamic mechanical analysis of multiblock poly(urethane-imide)s with different extention of aromatic blocks .....	631
Rogozina A.A. DSC application for the study of the thermal decomposition of energetic materials.....	634
Safronov A.P. The enthalpy of the conformational transition of gellan in the solution and in the gel.....	637
Samosudova Ya.S. Thermodynamics of poly(phenylene-pyridyl) dendrons of the second and the third generations in the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 550 K.....	641
Sarmini Yu.A. The dependence of thermodynamic properties of the carbosilane dendrimers oN the number of generation and their terminal groups .....	644
Schawe J.E.K. Measurements of the Shear Modulus of Thin Polymer Films .....	645
Shipilova A.S. Thermal analysis and calorimetry of B vitamins and steroid hormones .....	647
Shushanyan A.D. Thermal properties of palladium, copper $\beta$ -ketoinates – MOCVD precursors for deposition of Pd-containing layers .....	650
Shushunov A.N. Calorimetric study of polymphenylquinoxaline and its composites with $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles.....	653
Smeltsova I.L. Comparison of the kinetics of thermal decomposition of amino acids and their copper complexes .....	655
Smirnyagina N.N. Research of modifying mechanisms of bitumen's by fullerenes $\text{C}_{60}$ and $\text{C}_{70}$ for creation cold-resistant asphalt coating .....	658
Smotrova N.V. DSC analysis of the effect of biopolymers, polyunsaturated fatty acids, and plant antioxidants on the phase state of bilayers of model phospholipid liposomes .....	662
Stepanova O.V. Studies of the thermodynamic properties of methylprednisolone aceponate in the range from $T \rightarrow 0$ to 350 K.....	665
Tarasov I.V. An approach to the determination of polymeric composite degree of cure using results of DEA scanning .....	667
Tertyshnaya Yu.V. Melting behavior of L-polyilactide: DSC analyses of the melting process .....	671
Tikhova V.D. Thermal Analysis of Humic Acids .....	673
Vasarenko I.V. Standard energy of combustion and enthalpies of formation for mono-substituted guaiacols .....	677
Vikulova E.S. Thermochemical investigation of volatile magnesium complexes with $\beta$ - diketones and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine .....	680
Yankovsky S.A. Kinetic study of combined fuels gasification based on low-grade coal and waste timber production.....	683
Zarkhina T.S. Thermogravimetric analysis in the comparative study of the effectiveness of processes of chemical modification of polylactide .....	686

EXTRAMURAL PRESENTATIONS .....	690
Aliyeva F.B. Thermal decomposition of metal complex compounds <i>bis</i> -benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid.....	690
Barabash Ye. S. The study of the influence of small additions of surfactants and silicon-organic additives on epoxy structure using thermo-mechanical analysis.....	693
Batuueva T.D. Thermal properties of mesoporous silical modified by functionally groyps..	696
Belopolskaya T.V.DSC study of phase transitions of the dispersed water in a biomatrix at normal and reverse scan .....	699
Danchenko Yu.M. Thermooxidative and thermomechanical stability epoxy polymer composites of construction .....	702
Dzhivanova Z.V. Extracnion system “30% TBF ISOPAR-M-HNO <sub>3</sub> ” thermal stability research isobar mode and its products of radiation thermal destructuion.....	706
Genkina N.K. Dsc-analysis of the maize starches with different amylose content and high lipids persentage .....	710
Grzhegorzhevskii K.V. Functionalization of the toroidal nanocluster Mo <sub>138</sub> by the cationic single-charged surfactant in aqueous solution: the nature of the adsorption forse .....	713
Ludin D.V. The thermal stabilities of polymers obtained in th presence of tri- <i>n</i> -butylborane - <i>p</i> -quinone system.....	716
Makarov V.V. The influence of peripheral substitution, the presence of ionized groups and dimeric structures on the thermostability of derivatives chlorophyll <i>a</i> .....	719
Mognonov D.M. Hermal analysis in archaeology .....	721
Nazarenko O.B. Thermal characteristics of polymer composites based on epoxy resin and copper nanopowders.....	724
Ostroushko A.A. The interaction of polyoxometalates of Keplerate type with.....	728
Seyidov I.M. Thermal decomposition of complex compounds of metals with 4-methyl-1, 2-cyclohexene-dicarboxylic acid .....	730
Shikina P.A. Investigation of thermal stability of chitosan membranes by TGA .....	733
Skvortsov I.V. The study of trifluoromethylphenylsulfone radiation-chemical stability ....	735
Sobechko I.B. Phase change enthalpies of aryl furan nitro derivatives.....	737
Terziyan T.V.Calorimetric study of solutions and films of polycyclolefins .....	741
Yakovlev I.G.Physical properties of system diphenyl – <i>n</i> -tridecane eutectic composition..	743

## **PLENARY LECTURES**

**GELFOND N.V. THERMAL CONVERSATION OF MOCVD PRECURSORS IN  
COATING GROWTH PROCESSES**  
**Gelfond N.V., Morozova N.B., Igumenov I.K.**

Russia, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, gel@niic.nsc.ru

*Metal (Pt, Ir, Pd, Ru, Rh, Au, Re, Ni, Cu), oxide ( $Fe_xO_y$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ) and composite (Pt-Ir, Ir-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ) layers were deposited using different modifications of MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) technique using volatile metal compounds with organic ligands as precursors, mainly metal beta-diketonate derivatives. Certain precursors and deposition parameters were chosen on the base of systematic investigations of thermal properties of volatile metal compounds. On the basis of data on thermal behavior of the precursors in the condensed and gas phases designs of MOCVD installations were developed and ranges of MOCVD parameters were determined. Analysis of structure, morphology and composition of resulting coatings was made by different methods (SEM, TEM, XPS, XRD-analysis, etc.). Influence of precursor nature and deposition parameters on coating characteristics were studied. The ways of obtaining coatings with required structure were determined.*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОСВД ПРЕКУРСОРОВ В ПРОЦЕССАХ  
РОСТА ПОКРЫТИЙ**

**Гельфонд Н.В., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.**

Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии СО РАН, gel@niic.nsc.ru

*Металлические (Pt, Ir, Pd, Ru, Rh, Au, Re, Ni, Cu), оксидные ( $Fe_xO_y$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ) и композиционные (Pt-Ir, Ir-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ) слои были получены с использованием различных модификаций метода MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). В качестве исходных соединений (прекурсоров) были использованы летучие соединения металлов с органическими лигандами, в основном, бета-дикетонаты металлов. Выбор прекурсоров базировался на систематическом исследовании термических свойств летучих соединений металлов. На основе данных о термическом поведении прекурсоров в конденсированной и газовой фазах были разработаны конструкции MOCVD установок и определены диапазоны изменения параметров процессов осаждения. Проведен анализ структуры, морфологии и состава полученных покрытий с использованием комплекса современных методов исследования (РЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА и др.). Изучено влияние природы прекурсоров и условий осаждения на характеристики покрытий и определены пути получения покрытий с требуемым строением.*

Наноструктурированные материалы на основе металлических, оксидных и композиционных металл-оксидных слоев играют важную роль в современной технике. Однослойные и многослойные пленочные системы с заданными функциональными свойствами нашли широкое применение – от замены массивного материала до защиты изделий, работающих в экстремальных условиях. Для получения покрытий мы использовали метод химического осаждения из паровой фазы соединений металлов с органическими лигандами (MOCVD – Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). В данном методе – летучее соединение осаждаемого элемента (прекурсор) при нагревании переводится в газовую фазу, транспортируется в зону осаждения и разлагается на поверхности подложки или в паровой фазе при различных способах воздействия (термическом, фотохимическом, в высокочастотной плазме и др.), что приводит к получению пленочных материалов или порошков.

Метод MOCVD является одним из наиболее универсальных методов нанесения покрытий различного функционального назначения. Данный метод позволяет получать покрытия с различной морфологией поверхности и структурой слоев (сплошной, зернистой, столбчатой); регулировать толщину покрытий в широком интервале; получать равномерные, однородные слои на изделиях сложной конфигурации (включая внутреннюю поверхность пор, каналов, отверстий, тренчей); осаждать покрытия на материалы различной природы (металлы, полупроводники, непроводящие материалы); получать новые пленочные материалы путем варьирования состава покрытия непосредственно в процессе его роста; осаждать покрытия из тугоплавких материалов при температурах значительно ниже температуры их плавления.

В нашей работе мы использовали MOCVD с термической активацией, в качестве прекурсоров были выбраны летучие соединения металлов с органическими лигандами, в основном, бета-дикетонаты металлов. Процессы проводили при атмосферном и пониженном давлении. Использовали как непрерывную подачу реагентов в реактор, так и порционное, последовательное введение паров прекурсоров и газообразных добавок в зону осаждения.

Химия прекурсоров играет ключевую роль в MOCVD процессах, поскольку дизайн MOCVD установок и параметры осаждения зависят от физико-химических свойств используемых соединений, которые должны обладать высокой летучестью и быть термически стабильными в газовой и конденсированной фазах (при температуре парообразования). В связи с этим, на первом этапе разработки процессов осаждения мы проводим комплексное изучение термических свойств соединений.

Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено поведение конденсированной фазы соединений при нагревании. Эти исследования позволяют установить термическую устойчивость соединений, определить максимальную температуру парообразования и на качественном уровне оценить летучесть соединений.

Количественной характеристикой летучести является давление насыщенного пара соединения при заданной температуре. Температурные зависимости давления насыщенного пара измерены тремя методами (эффузионным методом Кнудсена, методом потока, статическим методом с мембранным нуль-манометром). Проведено сравнение летучести соединений внутри одного класса на примере бета-дикетонатных производных, установлено влияние терминальных заместителей в лигандах на величину упругости пара. Показано, что в отличие от центрального атома, природа и структура лиганда оказывают превалирующее влияние на летучесть соединений. Из P(T) зависимостей определяется диапазон изменения температуры испарителя MOCVD установки.

Методом *in-situ* высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы распада паров соединений на нагреваемой поверхности. Основной идеей метода, разработанного в ИНХ СО РАН [1-3], является совмещение масс-спектрометра и CVD реактора, причем отбор газообразных продуктов термораспада паров веществ из CVD реактора осуществляется в непосредственной близости от источника ионов масс-спектрометра. Такое конструктивное решение позволяет регистрировать короткоживущие продукты реакции. Исследование проводили в вакууме и в присутствии газов-реагентов ( $H_2/D_2$ ,  $O_2$ , пары  $H_2O/D_2O$ ). Изменение температуры реактора производили ступенчато. Исследование состава газовой фазы проводили при каждой установившейся температуре CVD реактора. Таким образом, данный метод позволяет определять температуру начала разложения соединений на поверхности подложки, основные газообразные продукты реакции, влияние реакционных добавок на процессы термораспада. Эти результаты

позволяют определять диапазон изменения температуры осаждения покрытий и прогнозировать состав и структуру получаемых слоев.

В качестве примера ниже приведены результаты изучения процессов термического разложения паров  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  [4]. Заметное разложение  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в вакууме начинается при температуре выше  $140^\circ\text{C}$  (рис. 1). В области температур  $140\text{--}260^\circ\text{C}$  основными газообразными продуктами являются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в сравнимых концентрациях. С ростом температуры скорость разложения  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  увеличивается, концентрация  $\text{CO}_2$  уменьшается, а преобладающим продуктом становится  $\text{CO}$ . Можно предположить, что при низких температурах реализуется механизм термораспада I (рис. 2), заключающийся во взаимодействии в адсорбированном состоянии (на стенках реактора) исходных молекул  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  с образованием структур  $[\text{Re}_4(\text{CO})_{20}]_n$  (где  $n \geq 1$ ), распад которых сопровождается выделением в газовую фазу указанных на схеме продуктов. При этом не исключается возможность образования  $\text{CO}_2$  и в результате реакции каталитического диспропорционирования  $\text{CO}$ . В любом случае в этих условиях можно ожидать, что в образующейся пленке Re будет присутствовать углерод и/или карбидные фазы. При температуре выше  $260^\circ\text{C}$  меняется механизм и кинетика процесса разложения. В результате преобладает механизм II (рис. 2), реализация которого определяется гомолитическим разрывом связей Re–CO, что может приводить к существенному снижению содержания углерода в Re покрытиях. Необходимо отметить, что специально проведенные исследования свидетельствуют о протекании каталитической реакции распада  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  на растущей пленке Re.

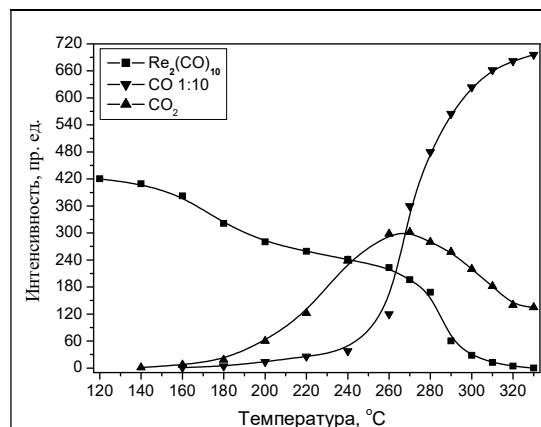


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности пиков ионов масс-спектра основных газообразных продуктов при термолизе паров  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в вакууме

В присутствии  $\text{D}_2$  в зоне реакции  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  начинает разлагаться при температуре ( $\sim 137^\circ\text{C}$ ), сравнимой с температурой разложения в вакууме. Однако ускорение процесса разложения паров наблюдается при более низкой температуре ( $160^\circ\text{C}$ ). Основными продуктами реакции являются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{D}_2\text{O}$ . Наличие  $\text{D}_2\text{O}$  в продуктах реакции косвенно подтверждает образование предполагаемых структур  $[\text{Re}_4(\text{CO})_{20}]_n$  при адсорбции исходных молекул  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ :  $\text{D}_2$  взаимодействует с наиболее слабо связанными CO группами структур  $[\text{Re}_4(\text{CO})_{20}]_n$  с образованием молекул воды, что может приводить к увеличению количества углерода в пленке Re.

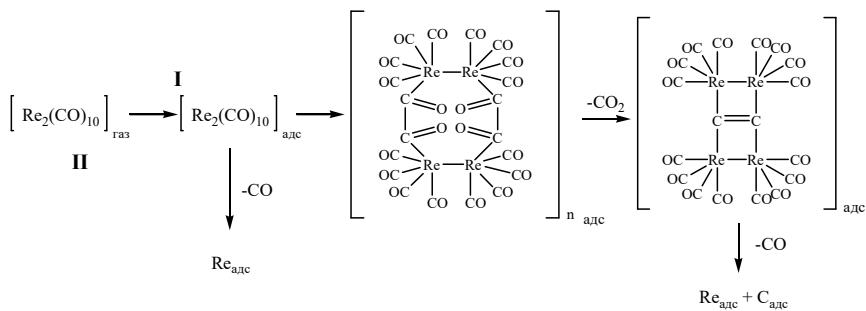


Рис. 2. Схема возможных путей химических превращений паров  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  на нагретой поверхности

Разложение паров  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в присутствии  $\text{D}_2\text{O}$  наблюдается при температурах выше  $130^\circ\text{C}$ , т.е. примерно на 10 градусов ниже, чем разложение в вакууме и в  $\text{D}_2$ . Основными продуктами реакции являются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и в небольшом количестве  $\text{D}_2$ . В данных условиях происходит взаимодействие молекул  $\text{D}_2\text{O}$  с наиболее слабо связанными группами  $\text{CO}$  структур  $[\text{Re}_4(\text{CO})_{20}]_n$  с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{D}_2$ . В результате этой реакции содержание соосажденного углерода, возможно, будет меньше, чем в вакууме и в присутствии  $\text{D}_2$ .

Проведено комплексное изучение физико-химических процессов получения методом MOCVD металлических, оксидных и композиционных слоев. Определено влияние условий массопереноса прекурсоров, температурных режимов, реакционной атмосферы и природы материала подложки на строение и состав покрытий. Показана роль углеродсодержащих микропримесей в процессах кристаллизации покрытий на различных стадиях их формирования. Предложены механизмы образования столбчатых, зернистых, компактных и градиентных по строению пленочных материалов.

Таким образом, разработан комплексный подход к направленному синтезу методом MOCVD пленочных материалов с заданными характеристиками: анализ физико-химических свойств прекурсоров, определение интервалов изменения параметров процессов осаждения, разработка аппаратурного оформления и методик получения покрытий, установление зависимостей: условия синтеза – строение – свойства и определение путей управления характеристиками получаемых покрытий. Данный подход был применен для нанесения металлических (Pt, Ir, Pd, Ru, Rh, Au, Re, Ni, Cu), оксидных ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ) и композиционных (Pt-Ir, Ir-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YSZ) наноструктурированных слоев на подложках различной природы и формы с толщинами от нескольких нанометров до сотен микрометров, с контролируемыми составом, структурой, свойствами.

1. Semyannikov P.P., Grankin V.M., Igumenov I.K., Zharkova G.I. // J. Phys. IV. 1995. V. 5. P. 213-220.
2. Гранкин В.М., Семянников П.П. // Приборы и техника эксперимента. 1991. N 4. C. 129-132.
3. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P. // J. Phys. IV. 2001. V. 11. P. Pr3-995-Pr3-1003.
4. Gelfond N.V., Morozova N.B., Zherikova K.V., Semyannikov P.P., Trubin S.V., Sysoev S.V., Igumenov I.K. // J. Chem. Thermodynamics. 2011. V. 43. P. 1646–1651.

# KAPTAY G. ON THE EXTENSION OF PHASE DIAGRAMS TO NANO-SYSTEMS

George Kaptay

University of Miskolc, 3515 Hungary, Miskolc, Egyetemvaros

Bay Zoltan Nonprofit Ltd, 3519 Hungary, Miskolc, 2 Igloi ut

*In the present paper different aspects to calculate phase diagrams of nano-systems are discussed. A special emphasis is given to the following questions: i. the phase rule of Gibbs extended to nano-systems, ii. the chemical potential of components in nano-phases, iii. the concentration dependence of the surface tension / interfacial energy, as the key parameter of the chemical potential of components in nano-phases.*

Phase diagrams are basic tools for materials and metallurgical science and engineering. With the constant development of nanotechnology, the extension of phase diagrams to nano-systems is an urgent tool. It includes both their measurement and their calculation. Although it has been ongoing activity in this field during the last decades, there is a long way to make sure that the accuracy of nano-phase diagrams will be the same as that of the macro-phase diagrams.

Nano-phase diagrams describe phase equilibria of nano-materials. Nano-materials are those, in which there is at least one phase with at least one of its dimensions below 100 nm. Macro-materials are those, in which all phases have all their dimensions above 100 nm. The existing (macro-) phase diagrams describe phase equilibria of macro-materials, independent of the size of their phases. At the artificial limit of 100 nm the deviation between reality and the macro-phase diagrams is very small. However, as the smallest dimension of a phase in a nano-system gradually decreases, this deviation gradually increases. That is why nano-phase diagrams are in need. The theoretical background, originally developed by Gibbs supports the calculation of only macro-phase diagrams. Thus, in order to be able to calculate nano-phase diagrams, the thermodynamics of Gibbs should be extended. This is a huge task, being developed by many researchers, including the present author [1-7].

As any equilibrium property of a nano-material is a function of its characteristic nano-size(s), the “size” of the system must be a new state parameter (in addition to pressure, temperature and average composition of the system, which are the state parameters of macroscopic systems). However, the actual size, for example the diameter of a nano-particle is a wrong choice here, as for the same amount of matter it depends on the density (molar volume), the latter being the function of macroscopic state parameters, i.e. diameter is not an independent state parameter. The independent state parameter is the amount of matter, i.e. the number of atoms in the system. Of course, it can be re-calculated to a diameter at any fixed pressure, temperature and composition. Once we have a new state parameter (the number of atoms in the system), the phase rule of Gibbs should be extended as [1]:

$$P_{\max} = C + 3 \quad (1)$$

$$F = C + 3 - P \quad (2)$$

where  $P$  is the number of phases in the system,  $P_{\max}$  is the maximum number of phases in the system, which can keep equilibrium,  $C$  is the number of components in the system,  $F$  is the “freedom”, i.e. the number of state parameters, which values can be changed without changing the equilibrium state. In the classical work of Gibbs Eqs-s. (1-2) contain a numerical parameter 2 (= pressure + temperature). The numerical parameter 3 in Eq-s (1-2) means pressure + temperature + the number of atoms in the system.

The change in the phase rule seems to be small (2 is replaced by 3). However, it has very far-reaching consequences. For example, instead of triple points in one-component macro phase diagrams, quadruple-points in one-component nano-phase-diagrams also exist. In binary macro phase diagrams with fixed pressure, the equilibrium of 3 phases means an invariant point. In

binary nano phase diagrams with fixed pressure, only the equilibrium of 4 phases means an invariant point [1-2]. Thus, extending the existing macro-phase diagrams towards nano-phase-diagrams does not simply mean shifting the equilibrium solidus and liquidus lines as function of diameter of a nano-phase, as is usually done in published so far nano-phase diagrams. The whole concept of how to construct and how to read the nano-phase diagrams should be revolutionized. Today there is no suggestion to solve this task yet.

Similarly to macro-systems, the condition of heterogeneous equilibrium of Gibbs in nano-systems is the same: the equality of the chemical potential of any given component in each equilibrium phase:

$$\mu_{i(\alpha)} = \mu_{i(\beta)} \quad (3)$$

where  $\mu_{i(\alpha)}$  (J/mol) is the chemical potential of component  $i$  in phase  $\alpha$ ,  $\mu_{i(\beta)}$  (J/mol) is the chemical potential of component  $i$  in phase  $\beta$ . However, in macro-phases the chemical potentials are only functions of macro-state parameters (pressure, temperature, average composition), while in nano-phases they are also functions of the new state parameter: the number of atoms in the nano-phase (and also on the surroundings of the nano-phase, as the interfacial energy will appear in these expressions). Traditionally, the “nano-effect” (= the difference between the chemical potentials of the components in the nano-phase and in the macro-phase under identical conditions) is due to Kelvin, who claimed that it is due to the curvature of the phase. In chemistry and in related disciplines (metallurgy, materials, biology) this is still a common knowledge (rather a common misunderstanding). This incorrect view is expressed in the Kelvin equation for the equilibrium vapor pressure around nano-droplets, in the Gibbs-Thomson equation for the equilibrium melting point of nano-crystals, and in the Ostwald-Freundlich equation for the equilibrium solubility of nano-crystals (see [2-4]).

Recently it has been shown the Kelvin-paradigm (= the nano-effect is due to increased curvature of a nano-phase) is wrong for many reasons [2-4]. Thus, a paradigm-change is needed in nano-science. According to the new paradigm, the nano-effect is due to the increased specific surface area of the nano-phase. Thus, the chemical potential of a component in a nano-phase should be written as:

$$\mu_{i(\alpha)} = \mu_{i(\alpha)}^b + A_{sp(\alpha)} \cdot V_{m,i(\alpha)} \cdot \sigma_{\alpha/\beta} \quad (4)$$

where  $\mu_{i(\alpha)}^b$  (J/mol) is the bulk chemical potential of component  $i$  in phase  $\alpha$ , while the second term is responsible for the surface effect, with  $V_{m,i(\alpha)}$  (m<sup>3</sup>/mol) the partial molar volume of component  $i$  in phase  $\alpha$ ,  $\sigma_{\alpha/\beta}$  (J/m<sup>2</sup>) the surface tension (interfacial energy) between nano-phase  $\alpha$  and the surrounding phase  $\beta$ , and  $A_{sp(\alpha)}$  (1/m) is a size- and shape dependent specific surface area of a nano-phase, defined as the ratio of its surface area to its volume. Recently, this concept has been extended to multi-component and multi-phase nano-materials [7].

One of the recent experimental prove of the superiority of Eq.(4) compared to the traditional Kelvin-paradigm is obtained by calorimetry [8]. Nano-particles and macro-particles of cobalt were dissolved in parallel experiments in the same liquid alloy, and the difference in the measured effect was ( $-7 \pm 1$ ) kJ/mol, i.e. dissolving nano-particles compared to the same macro-particles leads to an exothermic effect. This is due to the loss of the surface and the related loss of the surface enthalpy of the dissolved nano-crystals during their dissolution (note: the heat effect upon dissolution of macro-particles does not depend on the surface of the particles). The above Eq.(4) can be easily converted to the following equation, describing the measured calorimetric nano-effect:

$$\Delta H_{nano} = -A_{BET} \cdot M \cdot \sigma_{sg,H,Td} \quad (5)$$

where  $\Delta H_{nano}$  (J/mol) is the difference between measured heat effect for nano-particles and for macro-particles,  $A_{BET}$  (m<sup>2</sup>/g) is the measured BET surface area of the nano-particles,  $M$  (g/mol) is

the molar mass of the nano-particles,  $\sigma_{sg,H,Td}$  ( $J/m^2$ ) is the enthalpy part of the surface energy of nano-particles at the drop temperature. Substitution proper data into Eq.(5) provides the value of  $(-8.2 \pm 2.1)$  kJ/mol, which agrees well with the measured  $(-7 \pm 1)$  kJ/mol values [8]. If instead of Eq-s (4-5) the Kelvin paradigm is applied, the calculated heat effect would be much less negative ( $= -2.6 \pm 0.6$ ) kJ/mol, calculated from the measured mean diameter of the nano-particles compared to the measured value.

As surface tension (interfacial energies) enter Eq.(4) for the chemical potential of components of nano-phases, it is essential to model correctly the concentration and size dependence of this quantity. For the size-dependence see [2].

For the concentration dependence the wide-spread use of the Gibbs adsorption isotherm in chemistry does not help, as it contains two unknowns (surface tension and surface excess) within a single equation. The Langmuir equation (relating surface excess with bulk composition) seems to help the situation, but unfortunately the Langmuir equation is valid only for ideal solutions and for components of equal molar volume.

Here, the Butler equation can help:

$$\sigma = \sigma_i \quad (6)$$

where  $\sigma$  ( $J/m^2$ ) is the surface tension (any interfacial energy) of a phase,  $\sigma_i$  ( $J/m^2$ ) is the partial surface tension (any partial interfacial energy) of any of the components of the same phase. Eq.(6) ensures the calculation of both surface tension and surface concentration (for details see [9]), and can handle any excess Gibbs energy model and also different molar volumes of the components. However, in the literature it is mostly ignored, especially by chemists. The reason is two-fold: first, its derivation was started by Butler from the Gibbs adsorption isotherm (so it seemed to be not new), second it uses a non-defined new physical quantity, the partial surface tension of a component. This quantity was defined only recently, as an extension of thermodynamics of Gibbs [9]. It was also shown [9], that the Butler equation can be derived using this new definition without any reference to the Gibbs adsorption equation. Moreover, the Gibbs adsorption equation, and even the Langmuir equation logically follow from the Butler equation. The Butler equation was also extended to calculate the composition dependence of liquid/liquid and coherent solid/solid interfaces [10] and also that of the contact angle [11] and grain boundaries [12]. Moreover, the Butler equation can be applied to calculate surface and interface phase transitions due to severe segregation of one of the components [12-14]. This extended ability of the Butler equation can be used to design coarsening-resistant nano-materials with stable nano-grains.

Finally it should be mentioned that molar volume is also a part of Eq.(4). Extrapolating it to temperatures and sizes not achievable by experiments is a further challenge [15].

The financial help of the ICARUS (Innovative Coarsening-resistant Alloys with enhanced Radiation tolerance and Ultra-fine-grained Structure for aerospace applications) project sponsored by the European Union is mostly acknowledged.

1. G.Kaptay. The Extension of the Phase Rule to Nano-Systems and on the Quaternary Point in One-Component Nano Phase Diagrams. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, vol.10, pp.8164–8170.
2. G.Kaptay. Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions. *J Mater Sci*, 2012, vol.47, pp.8320-8335
3. G.Kaptay. *On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions. Int. J. Pharmaceutics*, 2012, vol.430, pp.253-257.
4. G.Kaptay. *The Gibbs equation versus the Kelvin and the Gibbs-Thomson equations to describe nucleation and equilibrium of nano-materials*, *J. Nanosci Nanotechnol*, 2012, vol.12, No.3, pp. 2625-2633

5. G.Kaptay, J.Janczak-Rusch, G.Pigozzi, L.P.H.Jeurgens: Theoretical analysis of melting point depression of pure metals in different initial configurations. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2014, vol.23, pp.1600-1607.
6. G.Kaptay, J.Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens. Melting Point Depression and Fast Diffusion in Nanostructured Brazing Fillers Confined Between Barrier Nanolayers. *J. Mater Eng Perform*, 2016, doi: 10.1007/s11665-016-2123-3.
7. G.Kaptay. A new paradigm on the chemical potentials of components in nano-phases. Submitted to *Langmuir*, 2016.
8. A.Yakymovych, G.Kaptay, A.Roshanghias, H.Falndorfer, H.Ipser: Enthalpy effect of adding cobalt to liquid Sn-3.8Ag-0.7Cu lead-free solder alloy: difference between bulk and nanosized cobalt. *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol.120, No.3, pp.1881-1890.
9. G. Kaptay. On the partial surface tension of components of a solution. *Langmuir*, 2015, vol.31, No.21, pp. 5796-5804.
10. G.Kaptay. On the interfacial energy of coherent interfaces. *Acta Mater*, 2012, vol.60, pp. 6804-6813.
11. Z. Weltsch, A. Lovas, J. Takács, Á. Cziráki, A. Tóth, G. Kaptay. Measurement and Modelling of the Wettability of Graphite by a Silver-Tin (Ag-Sn) Liquid Alloy. *Appl. Surface Science*, 2013, vol.268, pp.52-60.
12. G. Kaptay. Modeling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation. *J. Mater. Sci.*, 2016, vol.51, pp.1738-1755.
13. G.Kaptay. A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems. *Calphad*, 2005, vol.29, pp.56-67.
14. C.Mekler, G.Kaptay. Calculation of surface tension and surface phase transition line in binary Ga-Tl system. *Mater Sci Eng A*, 2008, vol.495, pp.65-69.
15. G.Kaptay. Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure. *J. Mater. Sci.*, 2015, vol.50, pp.678-687.

**KOSSOY A. THE SYSTEM FOR INVESTIGATION OF REACTIVE HAZARDS OF CHEMICAL PRODUCTS AND PROCESSES BASED ON COMBINED USE OF METHODS OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY AND MATHEMATICAL SIMULATION**

**A. Kossøy**

RF, Sankt-Petersburg, ChemInform (CISP) Ltd. [kossoy@cisp.spb.ru](mailto:kossoy@cisp.spb.ru)

*The report represents the concept of innovative research system for assessment of reactive hazards of chemical products and processes which is based on combined use of calorimetric experiments of different kinds (thermal analysis, reaction and adiabatic calorimetry) and methods of math simulation.*

*The first part contains the overview of reactive hazard assessment problem followed by brief analysis of the traditional methods that are applied in this field. Their merits and drawbacks are discussed.*

*The second part demonstrates the three-step approach to reaction hazard assessment which comprises*

- experimental study of chemical reaction;
- creation of a reaction's mathematical model (kinetic model);
- mathematical simulation of an object containing reactive substance or mixture.

*Simulation allows principal solution of the scale-up problem and provides reliable estimates of potential hazards of an object (chemical reactor, container with chemical products and so forth) under any conditions of its normal functioning and in case of accidents. The overview of methodological aspects of the approach is also presented.*

*The last part is to consider the problem-oriented Thermal Safety Software Series which provides efficient solution of all the tasks that appear when implementing every step of the study.*

## **СИСТЕМА ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ ОПАСНОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**А. Коссой**

Россия, Санкт-Петербург, ЗАО «Химинформ», [kossoy@cisp.spb.ru](mailto:kossoy@cisp.spb.ru)

В докладе представлена концепция инновационной системы исследования реакционных опасностей химических продуктов и процессов, базирующейся на совместном применении экспериментальных калориметрических методов разных видов (термический анализ, реакционная и адиабатическая калориметрия) и математического моделирования.

В первой части дается краткое изложение проблемы оценки реакционных опасностей и анализируются традиционные методы, применяемые в международной практике; отмечены их достоинства и недостатки.

Во второй части представлен 3-этапный подход, включающий

- экспериментальное исследование реакций,
- создание математических моделей реакций,
- математическое моделирование объектов, содержащих реакционноопасные вещества и смеси.

Моделирование позволяет принципиально решить проблему масштабирования и получить надежные оценки опасности объекта (технологического реактора, емкости с продуктом и т.п.) в условиях его нормального функционирования и в аварийных ситуациях. Кратко рассмотрены методологические аспекты подхода.

В третьей части представлено проблемно-ориентированное программное обеспечение системы – Thermal Safety Software Series, обеспечивающее эффективное решение задач, возникающих на каждом этапе исследования.

В первом разделе обсуждается понятие реакционной (термической) опасности, причины, приводящие к ее реализации, рассмотрены задачи, возникающие на разных стадиях жизненного цикла технологического процесса или химического продукта, решение которых требует оценивания реакционных опасностей. Так, при разработке нового продукта и создании технологии производства: типичными задачами являются:

- оценка энергетического потенциала, реакционности и стабильности компонентов;
- оценка совместимости компонентов;
- создание кинетических моделей целевых и побочных реакций;
- обеспечение безопасности нормального режима процесса;
- создание внутренне более безопасного процесса;
- анализ аварийных сценариев (отказ охлаждения, пожар, ...);
- разработка систем аварийного сброса давления, выбор других мер по защите и уменьшению тяжести последствий.

При выборе условий обращения с химическим продуктам в дополнение к указанным задачам возникает необходимость в решении таких специфических задач, как

- классификация опасного продукта в соответствии с международными нормативами;
- определение безопасных условий применения, перевозки и хранения (стабильность, параметры теплового взрыва, ТСУР,...).

Особое внимание уделяется тому часто упускаемому факту, что носителем реакционной опасности является не реакционноспособное вещество/смесь, как таковые, а объект, содержащий реагирующую систему, в условиях его функционирования. При этом под объектом понимается химический технологический реактор, коммерческая упаковка продукта, емкость с веществом или смесью, ракета, снаряд и т.п. Именно концепция объекта как носителя реакционной опасности позволяет в наиболее полной мере оценить сложность и важность масштабирования - одной из ключевых проблем химической технологии.

Далее обсуждается общепринятый подход к оценке реакционных опасностей, основанный на применении упрощенных методов. Рассмотрены такие широко применяемые показатели опасности и методы их определения, как

- показатель реакционной опасности NFPA;
- период индукции адиабатического теплового взрыва (TMR);
- температура самоускоряющегося разложения (SADT);
- критерий отнесения вещества к классу самонагревающихся.

Показаны серьезные ограничения их применимости и проблемы, возникающие в тех случаях, когда показатели используются вне этих границ. Приведем лишь некоторые типичные недостатки общепринятых методов:

- пилотные тесты дороги, длительны, нередко опасны, а во многих случаях вообще невозможны;
- качественные или полуколичественные оценки часто приводят к недооценке или излишней переоценке опасности;
- упрощение в основном достигается за счет рассмотрения вещества, а не объекта, именно поэтому упрощенные методы
- не решают проблему масштабирования
- не позволяют в полной мере использовать экспериментальную информацию

Во втором разделе изложена концепция современного подхода к оценке реакционных опасностей, основанного на совместном применении экспериментальных калориметрических методов и математического моделирования. Данный подход включает такие основные этапы, как

- экспериментальное исследование реакций для получения количественных кинетических данных;
- создание математической (кинетической) модели реакции;
- интеграция созданной кинетической модели в математическую модель объекта;
- моделирование поведения объекта в условиях его функционирования.

Кратко рассмотрены основные калориметрические методы и приборы, наиболее активно применяемые в практике исследования реакционных опасностей. Основное вниманиеделено менее известным в России методам - реакционной и адиабатической калориметрии.

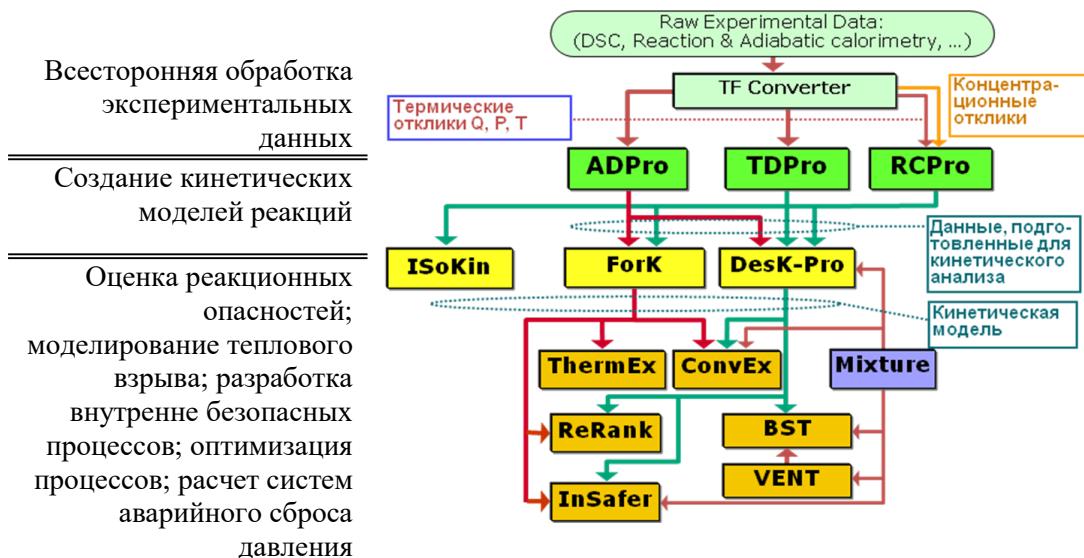
Далее приводятся несколько практических примеров, иллюстрирующих преимущества предлагаемого подхода, основанного на моделировании:

- анализ опасности развития теплового взрыва объекта с твердым продуктом;
- расчет системы аварийного сброса давления для реактора периодического действия;
- разработка внутренне безопасного процесса и анализ устойчивости теплового режима.

Обсуждаются методические вопросы, решавшиеся при разработке подхода и создании реализующей его системы, такие как

- совершенствование методов экспериментального исследования кинетики реакций с использованием различных видов калориметрии (ДСК, реакционная, адиабатическая калориметрия, калориметрия теплового потока);
- разработка уникальных методов первичной обработки калориметрических данных с применением физически обоснованных моделей измерения;
- разработка мощных современных методов построения сложных кинетических моделей реакций;
- создание уникального метода разработки внутренне безопасных процессов;
- разработка современных тщательно адаптированных математических методов моделирования теплового взрыва;
- совершенствование существующих и разработка новых методов идентификации и классификации реакционной опасности химических продуктов;
- совершенствование существующих методов расчета аварийных систем сброса давления.

В **третьем** разделе представлено проблемно-ориентированное программное обеспечение системы Thermal Safety Software series (TSS), поддерживающее все этапы исследований.



Отличительными чертами программного обеспечения являются

- детально разработанная проблемно-ориентированная методология как основа;
- единая стратегия, объединяющая математические методы и знания и интуицию исследователя;
- применение наиболее современных эффективных математических методов;
- полная внутренняя согласованность и взаимосвязь между отдельными программами комплекса;
- унифицированный интерфейс пользователя, интенсивное использование графических средств;
- каждый компонент TSS обладает рядом уникальных возможностей, отличающих его от других коммерческих программ. Компоненты TSS могут с успехом применяться

как отдельные программы.

В заключении кратко рассмотрены назначение и особенности программ - компонентов TSS.

## L'VOV B.V. THE ACTIVATION EFFECT IN HETEROGENEOUS DECOMPOSITION REACTIONS. REALITY OR ILLUSION

L'vov B.V.

Russia, St Petersburg, St Petersburg Polytechnic University, e-mail: [borislvov@rambler.ru](mailto:borislvov@rambler.ru)

*Here we discuss the history of the emergence and current confrontation between two kinetic models used in the theory of heterogeneous chemical reactions: activation model that proposed by Arrhenius and based on the activation effect, and thermochemical model that proposed by van't Hoff and developed later by Langmuir on the concepts of molecular physics, which exclude the existence of this effect. Our theoretical and experimental studies of the mechanism and kinetics of these reactions, which started more than 30 years ago with the use of methods of Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Quadrupole Mass Spectrometry and Thermogravimetry, revealed the fallacy of the activation model and the need for its replacement by a thermochemical model.*

## ЭФФЕКТ АКТИВАЦИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ. РЕАЛЬНОСТЬ ИЛИ ИЛЛЮЗИЯ

Львов Б.В.

Российская федерация, Санкт-Петербург, СПбПУ, e-mail: [borislvov@rambler.ru](mailto:borislvov@rambler.ru)

*Обсуждаются история появления и современное противостояние двух альтернативных кинетических моделей, применяемых в теории гетерогенных химических реакций: активационной модели, предложенной Аррениусом и базирующейся на эффекте активации, и термохимической модели, предложенной Вант-Гоффом и развитой позднее Ленгмюром с использованием представлений молекулярной физики, исключающих существование этого эффекта. Наши теоретические и экспериментальные исследования механизма и кинетики этих реакций, начатые более 30 лет назад с использованием методов электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии, квадрупольной масс спектрометрии и термогравиметрии, указывают на ошибочность активационной модели и необходимость ее замены на термохимическую модель.*

Из истории рождения и последующего обоснования уравнения Аррениуса, лежащего в основе химической кинетики, следует, что наиболее существенной предпосылкой его появления явился фундаментальный труд Вант-Гоффа [1], опубликованный в 1884 г. В этой работе Вант-Гофф показал, что константа равновесия реакции  $K$  связана с температурой  $T$  и теплотой реакции  $\Delta H_T$  уравнением:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad (1)$$

Отсюда, как указал Вант-Гофф, следует, что поскольку константа равновесия  $K$  представляет собой отношение констант скоростей  $k_{+1}$  и  $k_{-1}$  в прямом и обратном направлении, эти константы, как можно ожидать, подчиняются подобному же уравнению, т. е.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2)$$

где  $E$  является величиной, которая, возможно, зависит от температуры. Отсюда следует, что

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3)$$

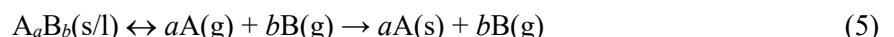
Несколько лет спустя (в 1889 г.), исследуя скорость гидролиза тростникового сахара под влиянием минеральных кислот, Аррениус [2] обнаружил, что влияние температуры на скорость слишком велико, чтобы его можно было объяснить изменением поступательной энергии молекул или вязкости среды. Отсюда он заключил, что существует некое равновесие между неактивными (нормальными) и активными молекулами, непосредственно участвующими в реакции, и это равновесие изменяется с температурой в соответствии с уравнением (3), предсказанным Вант-Гоффом. Аррениус предложил рассматривать параметр  $E$  как энергию активации “активных” молекул, участвующих в реакции и связанных с общим количеством молекул распределением Больцмана, при обязательном условии:  $E \geq \Delta H_t$ . Развитие активационной модели завершилось в 1935 г., когда Эйринг и одновременно с ним Поляни и Эванс разработали, соответственно, кинетическую теорию активированного комплекса и теорию переходного состояния, которые в своей основе содержат то же условие.

Правомерность обоснования активационной кинетической модели, основанной на термодинамическом уравнении Вант-Гоффа, вызывает серьезные сомнения. Зависимость константы скорости  $k$  от температуры, которая логически вытекает из экспоненциальной зависимости константы равновесия  $K$  от  $T$  в термодинамическом уравнении Вант-Гоффа, была вторично объяснена изменением Больцмановского распределения реакционных частиц по энергиям (также экспоненциально зависящем от  $T$ ), хотя она в этом и не нуждалась. При этом изначальная термодинамическая природа экспоненциальной зависимости уравнений (1)–(3) была молчаливо опущена.

Рождение термохимической модели следует связать с исследованиями Ленгмюра [3] скорости испарения металлов (с молярной массой  $M$ ) в вакууме. Основываясь на молекулярной теории газов и пионерской работе Герца [4], Ленгмюр вывел соотношение, по праву получившее название уравнения Герца–Ленгмюра,

$$J = \frac{MP}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (4)$$

Примечательно, что оценивая потенциальную роль этого уравнения в будущих исследованиях, Ленгмюр пророчески отметил: “Важность этого уравнения в кинетике гетерогенных реакций трудно переоценить”. Наиболее важной особенностью этого уравнения является фундаментальная связь между кинетическим параметром  $J$ , абсолютной скоростью испарения, выражаемой в единицах  $\text{кг м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , и термодинамическим параметром, равновесным парциальным давлением  $P$  газообразного продукта, связанным, в свою очередь, с константой равновесия реакции  $K$ . С тем чтобы использовать уравнение (4) для реакций разложения, 30 лет назад нами [5] было предложено выразить равновесное давление  $P$  через константу равновесия  $K$ , которая для реакции общего вида



равна (с учетом двухступенчатого механизма конгруэнтного диссоциативного испарения [6])

$$K = (P_A^{\text{int}})^a (P_B^{\text{int}} + P_B^{\text{ext}})^b \quad (6)$$

Здесь  $P_A^{\text{int}}$  и  $P_B^{\text{int}}$  соответствуют равновесным парциальным давлениям, определяемым развитием реакции (internal), а  $P_B^{\text{ext}}$  – давлению газообразного продукта,

поступившего в реактор извне (external). В зависимости от соотношения величин  $P_B^{\text{ext}}$  и  $P_B^{\text{int}}$ , можно выделить два различных режима реакции. Режим, при котором давление продукта “извне” ( $P_B^{\text{ext}}$ ) много меньше его равновесной величины ( $P_B^{\text{int}}$ ), получил название эквимолярного. Это условие подразумевает не только изначальное отсутствие продукта в реакторе, но и невозможность его накопления в процессе разложения. Изобарическим назван режим, при котором давление газообразного продукта “извне” значительно превышает его равновесную величину, т.е.  $P_B^{\text{ext}} \gg P_B^{\text{int}}$ , и к тому же сохраняется постоянным в процессе измерения.

Из условия конгруэнтного испарения реагента  $A_aB_b(s/l)$  в вакууме следует, что

$$P_B^{\text{int}} / P_A^{\text{int}} = (b/a)(M_B / M_A)^{1/2} \equiv \beta \quad (7)$$

Заменяя  $P_A^{\text{int}}$  на  $P_B^{\text{int}}$  в уравнении (6) с учетом уравнения (7) и используя термодинамическое выражение константы равновесия  $K$ , получаем для величины  $P_B^{\text{int}}$  в эквимолярном режиме:

$$(P_B^{\text{int}})^e = (\beta^a K)^{1/v} = \beta^{a/v} \exp \frac{\Delta_r S_T^\circ}{vR} \exp \left( -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{vRT} \right) \quad (8)$$

и в изобарическом режиме:

$$(P_B^{\text{int}})^i = \beta P_A^{\text{int}} = \beta \frac{K^{1/a}}{(P_B^{\text{ext}})^{b/a}} = \frac{\beta}{(P_B^{\text{ext}})^{b/a}} \exp \frac{\Delta_r S_T^\circ}{aR} \exp \left( -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{aRT} \right) \quad (9)$$

Здесь  $\Delta_r H_T^\circ$  и  $\Delta_r S_T^\circ$  обозначают изменения энталпии и энтропии в реакции разложения, верхние индексы  $e$  и  $i$  – используемый режим (эквимолярный и изобарический) и  $v = a + b$ . Подставляя обе величины  $P_B^{\text{int}}$  в уравнение (4), получаем окончательные выражения для абсолютной скорости диссоциативного испарения в эквимолярном и изобарическом режиме:

$$J^e = k_e r_m \rho = \frac{\gamma \beta^{a/v} M_B}{(2\pi M_B R T)^{1/2}} \exp \frac{\Delta_r S_T^\circ}{vR} \exp \left( -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{vRT} \right) \quad (10)$$

$$J^i = k^i r_m \rho = \frac{\gamma \beta M_B}{(2\pi M_B R T)^{1/2}} \frac{1}{(P_B^{\text{ext}})^{b/a}} \exp \frac{\Delta_r S_T^\circ}{aR} \exp \left( -\frac{\Delta_r H_T^\circ}{aRT} \right) \quad (11)$$

Ради полноты картины, мы включили в эти уравнения константу скорости  $k$ , которая как показано в [7], связана с величиной  $J$  соотношением

$$J = k \rho r_m \quad (12)$$

где  $\rho$  и  $r_m$  обозначают, соответственно, плотность реагента и фактический радиус образца (в момент измерения) в форме единичной сферической частицы. Коэффициент  $\gamma = 10^5 \text{ Pa bar}^{-1}$  переводит значения  $P$  из единиц в барах, принятых в термодинамических расчетах, в Па.

Эти уравнения были впервые приведены в работе [7], а позднее, детально рассмотрены в монографии [8, 9]. Они позволяют рассчитывать скорость реакции и Аррениусовские параметры ( $A$  и  $E$ ) с учетом состава, стехиометрии и термохимических характеристик компонентов реакции, избыточного давления газообразного продукта в реакторе и физических свойств реагента (размера образца и плотности реагента). Кинетическая модель твердофазных реакций впервые в ее истории оказалась пригодной для количественной оценки и предсказания “времени жизни” веществ (сроков хранения) в зависимости от условий их содержания и температуры. Правильность расчетов была подтверждена [10] на примере разложения  $\text{CaCO}_3$  в глубоком вакууме, воздухе и  $\text{CO}_2$ . Примечательно сильное влияние избыточного давления газообразного продукта на скорость разложения. В случае  $\text{CaCO}_3$  это позволяет поднять температуру (при практически одинаковой скорости реакции  $k \approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) с 800 К в вакууме до 1200 К в присутствии 1 бар  $\text{CO}_2$ . Активационная модель вообще игнорирует существование данного эффекта. Помимо этого, термохимическая модель позволила количественно интерпретировать и другие остававшиеся десятки лет загадочными явлениями: автокатализ, эффект Топли – Смита и кинетический компенсационный эффект [8, 9].

Для окончательного доказательства ошибочности и непригодности активационной модели для анализа кинетики твердофазного разложения было проведено [11] сопоставление экспериментальных значений параметра  $E$  (“энергия активации”) с молярными энталпиями 54 реакций разложения. В их число вошли оксиды, гидроксиды, гидраты, нитраты, сульфаты, карбонаты и оксалаты металлов. Средняя величина отношения  $\Delta_f H_T^\circ / E$  для всех (без исключения) 54 различных реакций оказалась равной  $1.0 \pm 0.1$ . Это позволяет нам с еще большой уверенностью, чем ранее [8, 9], утверждать, что эффект активации в гетерогенных реакциях является не более, чем иллюзией, и разложение твердых веществ и их расплавов не требует какой-либо дополнительной энергии сверх молярной энталпии реакции. Признание научной общественностью активационной модели в качестве единственной теории термического разложения оказалось трагическим заблуждением, приведшим к 100-летнему отставанию в развитии взглядов Вант-Гоффа и Ленгмюра на механизм и кинетику этих процессов и к столь долгому и трудному становлению термохимической модели [12].

1. J.H. Van't Hoff. *Etudes de dynamique chimique*. Frederik Müller et Co, Amsterdam , 1884
2. S. Arrhenius. *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Z. Phys. Chem., **4**, 226 (1889)
3. I. Langmuir. The vapour pressure of metallic tungsten. *Phys. Rev.*, **2**, 329 (1913)
4. H. Hertz. Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume. *Ann. Phys. Chem.*, **17**, 177 (1882)
5. Б.В. Львов, Х.Г.А. Фернандес. Закономерности процесса термодиссоциации оксидов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа. *Журн. аналит. химии*, **39**, 221 (1984)
6. Б.В. Львов. Механизм термического разложения нитратов металлов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа. *Журн. аналит. химии*, **45**, 2144 (1990)
7. B.V. L'vov. Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. *Thermochim. Acta*, **303**, 161 (1997)
8. Б.В. Львов. Терморазложение твердых и жидких веществ. Изд-во Политехн. ун-та, Санкт-Петербург, 2006
9. B.V. L'vov. *Thermal Decomposition of Solids and Melts. New Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology*. Springer, Berlin, 2007

10. B.V. L'vov. Kinetic parameters of  $\text{CaCO}_3$  decomposition in vacuum, air and  $\text{CO}_2$  calculated theoretically by means of the thermochemical approach. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **113**, 31 (2015)
11. B.V. L'vov. Activation effect in heterogeneous decomposition reactions: fact or fiction? *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **111**, 415 (2014)
12. B.V. L'vov. On the way from the activation model of solid decomposition to the thermochemical model. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **116**, 1 (2015)

## **ROTARU A. NEW ADVANCED LINEAR KINETIC METHODS FOR THE STUDY OF HETEROGENEOUS PROCESSES IN INORGANIC AND ORGANIC SOFT MATERIALS**

**Andrei Rotaru<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>INFLPR-National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Bucharest, Romania

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

[andrei.rotaru@inflpr.ro](mailto:andrei.rotaru@inflpr.ro)

*Advanced linear incremental kinetic methods are used for the study of heterogeneous processes in various inorganic and organic soft materials. Examples are given for the two cases: i) in the first case, these methods are employed for discriminating between the triclinic and hexagonal forms of the boric acid structures; ii) secondly, these methods are applied for the thermal decomposition of an organic azo dye. In the abstract the first case will be described.*

The kinetic study of heterogeneous processes of materials is an important topic of thermal analysis field; it directly describes the dynamics of condensed matter systems, revealing “hot insights” of materials towards a better understanding of their structural, functional and transition-related properties. A working procedure is proposed to be applied for the step-by-step evaluations, discrimination and selection of the unique kinetic triplet  $\{E, A, f(\alpha)\}$  corresponding to a certain investigated process.

The TKS-SP software package [1,2] contains a multitude of possibilities for performing the kinetic analysis of various thermally induced processes that are monitored by thermal analysis equipment: from almost every type of isoconversional methods to the Invariant Kinetic Parameters (IKP) method [3], Perez-Maqueda *et. al.* criterion [4] and Master plot methods [5] following a combined procedure [6].

Recently reported, the advanced linear local kinetic methods of Tang&Chen [7] and Ortega [8] consider the activation energy to be constant on a certain range of conversion degree (the temperature integral is defined on a fixed interval of conversion degree). However, the first model-free kinetic method of this type was proposed by Popescu [9], but it is an isothermal linear method rather than an isoconversional linear one; later, Vyazovkin [10] has proposed the same procedure for an isoconversional method, but this time of non-linear type.

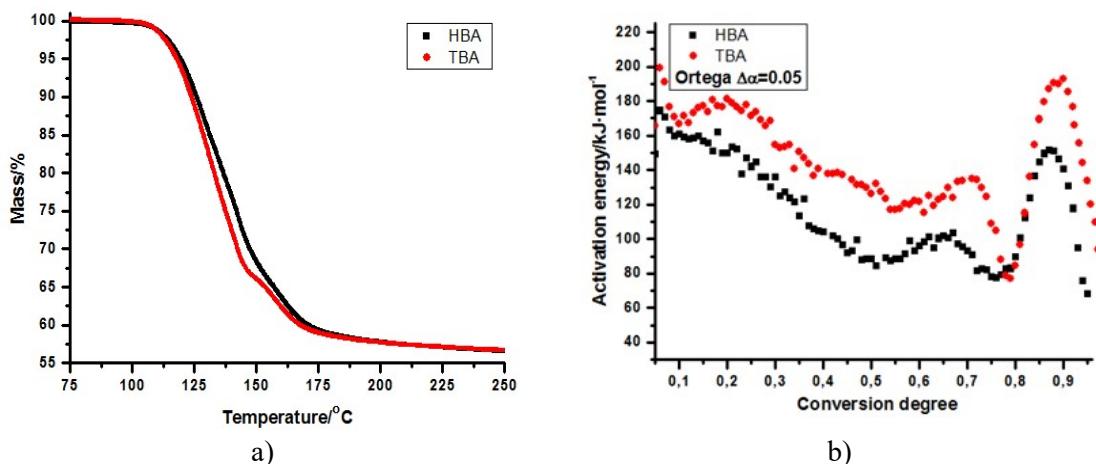
Tang&Chen method [7] is the first isoconversional linear local method that takes into account the “recent history” of the investigated process and also its “very next future”. The integration is done for each value of the conversion degree ( $\alpha$ ), between  $(\alpha - \Delta\alpha)$  and  $(\alpha + \Delta\alpha)$ , while Ortega method [8], based on similar assumptions, sets as integration limits:  $(\alpha - \Delta\alpha)$  and  $\alpha$ . Thus, Ortega method takes into account only the „recent history” of the process. For very small values

of  $\Delta\alpha$  (and also for very small values of  $\Delta t$ ), Ortega method approximates  $\int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} e^{-\frac{E_\alpha}{RT(t)}} dt$  with

$\left( \Delta t \cdot e^{-\frac{E_\alpha}{RT(t)}} \right)$ . For  $\Delta\alpha \rightarrow 0$ , when using simulated data, these methods provide activation energies identical to those obtained by Vyazovkin [10] and Friedmann [11] methods, while when using real data, they are only similar to Vyazovkin method and very close to Friedmann [11] method [12,13]. For  $\Delta\alpha > 0.05$ , these methods actually average the evaluations on small restricted intervals of  $\alpha$ , therefore they represent an adjustment of Friedmann method by using integral conversion data and eliminating the amplified errors that come out by their numerical derivation.

Rewriting the corresponding equations of Tang&Chen [7] and Ortega [8] methods may lead to the possibility of using them as single-heating rate methods and further as part of IKP procedure [3] and Perez-Maqueda *et al.* criterion [4] for the evaluation of the kinetic parameters [14].

A specific example is the boric acid, which is a very important inorganic material with diverse uses in optoelectronics, petroleum industry, medicine, agriculture, etc. Recently, it was reported on the modification of the crystallization system of the triclinic boric acid (TBA) to hexagonal boric acid (HBA), when a special obtaining procedure is applied. In this paper, the thermokinetic stability of HBA novel material was comparatively studied with respect to the well-known TBA, in air flow atmosphere. Both HBA and TBA undergo a three-step overall thermal decomposition reaction (dehydration), following similar pathways; from the thermodynamic point of view HBA is more stable - decomposition temperatures and  $\Delta H$  are higher in this case compared to those of TBA. The kinetic analysis was performed by means of the isoconversional methods, for each step of dehydration observing different thermokinetic regions. Higher thermal stability for HBA enables it to be employed at higher temperatures instead of TBA, explaining why the triclinic symmetry enhances the formation actually of the pseudo-hexagonal crystals as crystal habit at the macroscopic scale. Lower kinetic stability of HBA makes it easier to be activated and thus more unstable at the microstructural scale: this is an indirect proof of the TBA presence in the usual surrounding conditions and at the same time raises the probability for HBA molecules to slide onto their crystalline layers due to the lability of hydrogen bonds keeping them, and thus increased potential to intercalate with other molecules.



**Figure 1** a) Thermogravimetric (TG) and b) Isoconversional linear local activation energy curves for Hexagonal Boric Acid (HBA) vs. Triclinic Boric Acid (TBA) in air flow atmosphere.

The present results open the possibility for promising applications of HBA as a better lubricant for various industries, while in the medical sector superior cleanser, antifungal and antibacterial properties may be foreseen.

- [1] A. Rotaru, M. Goşa, P. Rotaru, J. Therm. Anal. Cal., 94 (2008) 367.
- [2] A. Rotaru, M. Goşa, J. Therm. Anal. Cal., 97 (2009) 421.
- [3] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, J. Therm. Anal., 27 (1983) 89.
- [4] L.A. Perez-Maqueza J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Malek, J. Phys. Chem. A, 106 (2002) 2862.
- [5] F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, N. Koga, J. Phys. Chem. A, 104 (2000) 10777.
- [6] A. Rotaru, J. Therm. Anal. Calorim., DOI: 10.1007/s10973-016-5584-6 (2016).
- [7] W. Tang, D. Chen, Thermochim. Acta, 433 (2005) 72.
- [8] A. Ortega, Thermochim. Acta, 474 (2008) 81.
- [9] C. Popescu, Thermochim. Acta, 285 (1996) 309.
- [10] S. Vyazovkin, J. Comp. Chem., 22 (2001) 178.
- [11] H.L. Friedmann, J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia. 50 (1965) 183.
- [12] J. Cai, S. Chen, J. Comp. Chem., 30 (2009) 1986.
- [13] S. Vyazovkin, Phys. Chem. Chem. Phys., DOI: 10.1039/C6CP02491B (2016).
- [14] A. Rotaru, PhD Thesis, Bucharest (2011).
- [15] A. Rotaru, J. Therm. Anal. Cal., (2016) DOI:10.1007/s10973-016-5583-7.

## **SCHAWE J.E.K. CRYSTALLIZATION, REORGANIZATION, POLYMORPHISM OF DIFFERENTLY NUCLEATED POLYPROPYLENE STUDIED BY DSC AND FAST SCANNING CALORIMETRY**

**Schawe J.E.K.**

Switzerland, Schwerzenbach, Mettler-Toledo GmbH

e-mail: juergen.schawe@mt.com

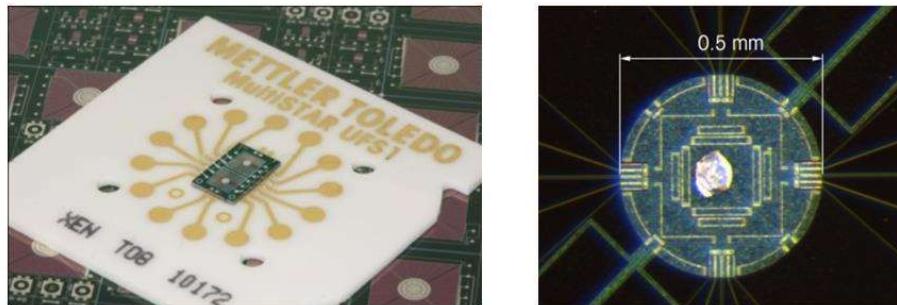
*Depending on their impact nucleation polymer fillers are classified as active or inactive. An active filler significantly accelerates the crystallization process, an inactive filler has almost no influence on the crystallization kinetics. Using conventional DSC the influence of filler on the crystallization process can be studied only at relatively low supercooling or at low cooling rates. In production, however, fast cooling rates are used. With Fast Scanning DSC we study the crystallization process of differently filled polypropylene (PP) at high supercooling. The inactive filler (calcium carbonate) reduces the crystallization rate of the  $\alpha$ -phase above 80 °C. Between 45 and 80°C, calcium carbonate significantly accelerates the  $\alpha$ -phase crystallization of PP i.e. it can be considered as active filler in this temperature range. The condis phase formation is not affected by this filler. As an example of active filler, carbon nanotubes are used. Even at small filler contents the  $\alpha$ -phase crystallization of PP is significantly accelerated. In contrast the condis crystallization is not significantly affected.*

The crystallization behavior of differently filled commercial polypropylene (PP) was investigated by DSC and Fast Scanning DSC (Flash DSC). We measured unfilled PP, PP filled with about 66% calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) masterbatch and PP with up to 1 % multi walled carbon nanotubes (MWNT).

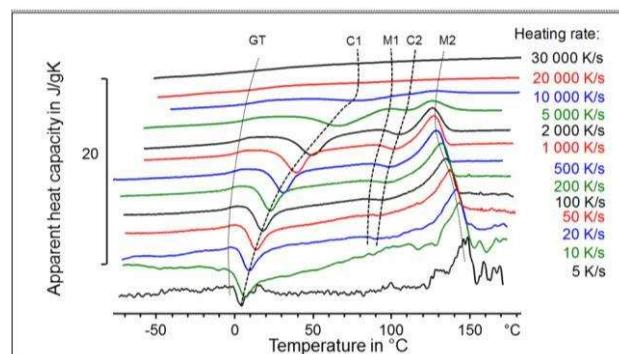
A METTLER TOLEDO DSC2 with intracooler and sample robot was used for conventional DSC measurements. Samples with a typical mass of 5 mg were used. The fast scanning DSC measurements were performed using a METTLER TOLEDO Flash DSC 1 with the UFS-1 Sensor (Fig. 1) [1, 2]. Samples of about 50 ng are deposited directly on the sensor area. This instrument enables scanning rates up to about 10000 K/s.

The unfilled PP was measured at various cooling and heating rates. Figure 2 shows a collection of Flash DSC curves measured at different heating rates between 5 and 30000 K/s. The

sample was previously cooled at 4000 K/s. Most of the curves show a glass transition (GT), cold crystallization (C1), reorganization (M1 and C2) and final melting (M2). The thermal events depend on the heating rate. During the crystallization (C1) the metastable conformational disordered (condis) phase is formed. This phase melts at M1 and recrystallizes (C2) in the monoclinic  $\alpha$ -phase [3].



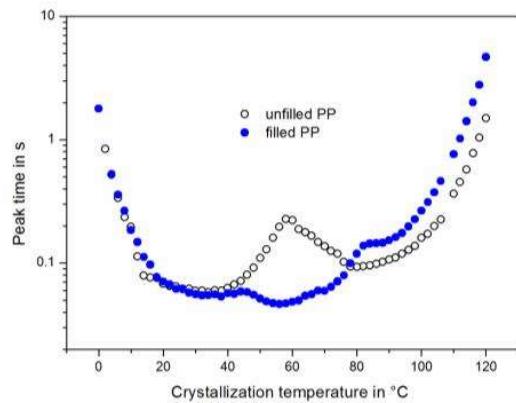
**Figure 1.** Left: the UFS 1 sensor. Right: sample side of the UFS 1 with a typical sample



**Figure 2.** Heating curves of fast cooled unfilled PP measured at different heating rates

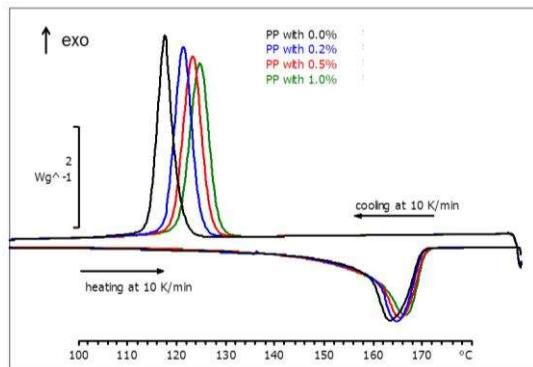
To measure the isothermal crystallization, the sample was cooled with 4000 K/s from the melt to the crystallization temperature. The peak time is a measure for the inverse crystallization rate. Fig. 3 shows the peak time as a function of the crystallization temperature. For the unfilled material two crystallization processes are measured. The low temperature process is commonly interpreted as the formation of the condensate phase at high supercooling. At lower supercooling (above 60 °C) the  $\alpha$ -phase is formed.

For the  $\text{CaCO}_3$  filled samples no significant differences in the crystallization behavior compared to the unfilled material was measured by conventional DSC at cooling with 30 K/min (0.5 K/s). This is expected for inactive fillers. However at cooling rates faster as 50 K/s the filler influences significantly the crystallization behavior [4]. Isothermal measurements of the crystallization behavior (Fig. 3) indicate three crystallization processes. In the temperature range between 45 and 80°C the crystallization is significantly affected by the presence of  $\text{CaCO}_3$ . The crystals formed in this temperature region were identified as  $\alpha$ -phase crystals by X-ray measurements. It was identified by x-ray measurements that  $\alpha$ -phase crystals are formed at the additional crystallization process. Obviously, in this temperature range  $\text{CaCO}_3$  acts as a strong nucleation agent. The condensate phase formation is not significantly influenced by the presence of  $\text{CaCO}_3$ .



**Figure 3.** Peak time versus crystallization temperature for isothermal crystallization. Unfilled symbols: unfilled PP; filled symbols: PP with  $\text{CaCO}_3$

Crystallization measurements of the sample filled with MWNT were performed using helium at flushing gas to achieve cooling rates of 10000 K/s. Conventional DSC and Flash DSC measurements clearly show that MWNT accelerate the crystallization process of the  $\alpha$ -phase (Fig. 4). The condensate phase formation is not affected by MWNT. Obviously the nanotubes are too large compared to the formed condensate clusters.



**Figure 4.** Conventional DSC curves of differently MWNT filled PP measured during cooling and subsequent heating at 10 K/min

- [1] J.E.K. Schawe, METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom, 2010. V. 32. P. 12-16. [www.mt.com/ta-usercoms](http://www.mt.com/ta-usercoms).
- [2] J.E.K. Schawe. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014. V. 116. P. 1165.
- [3] J.E.K. Schawe. *Thermochim. Acta*, 2015. V. 603. P. 85.
- [4] J.E.K. Schawe, P.A. Vermeulen, M. van Drongelen. *Colloid Polym. Sci.*, 2015. V. 293. P. 1607.

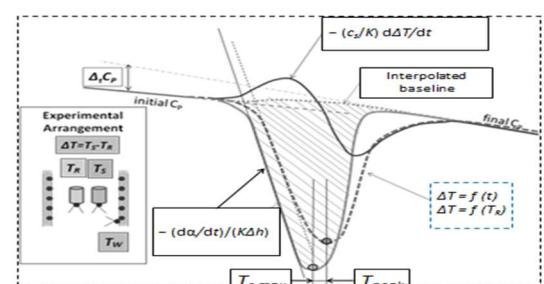
# JAROSLAV ŠESTÁK FROM THE ARRHENIUS DISSOCIATION THEORY TO KURNAKOV BERTHOLLIDES, PROBLEMS OF NONSTOICHIOMETRY AND EQUILIBRIUM BACKGROUND, THE INTRODUCTION OF THE UNIQUE EHERENFESTIAN EQUATIONS OF HIGHER ORDER

Pavel Holba and Jaroslav Šesták

New Technology-Research Centre in the Westbohemian Region, West Bohemian University, Universitní 8, CZ-30114 Pilzen and Division of Solid-State Physics, Institute of Physics ASc, Cukrovarnická 10, CZ-16200 Praha, both Czech Republic, Email: <[sestak@fzu.cz](mailto:sestak@fzu.cz)>

*The lecture is based on the life challenge of Pavel Holba (1940-2016) to establish an innovative concept of thermodynamics while introducing it to thermoanalytical kinetics the text of which he prepared the just few days before his death unable of its further corrections and even his personal presentation in Russian which he desired very much.*

The rich scientific results of Pavel Holba (1940-2016) commonsense work are survived emphasizing his contribution to the determination of hyperfree energy and the associated definition of new terms of photochability and platability. He helped characterization of the equilibrium background of processes and its impact on the kinetic data evaluation. Not less important are his findings on the impact of heat inertia as an often forgotten effect influential in DTA kinetics known since Newton cooling law (see photo below right). His remarkable attempts to improve the interrelation between thermodynamics and kinetics are underlined.



Since 1971 Pavel Holba for long remained on the 'black list' of political dissident discriminated in all respects. Early nineteen's he was rehabilitated and after this exoneration he returned not only to active science but was also nominated as a councilor of the City Prague for the Civic Forum (1993) and elected as a Deputy Mayor of the City of Prague (1990-1994). He was a chairman of the Committee on Urban Information at the City Assembly (1995-1997), Chair of the technical infrastructure of the Prague city at the City Assembly (1995-2001), candidate for the seat of senator and finally becoming the director of the Institute of Municipal Informatics of the City of Prague (until his retirement in 2006). Then he became a principle scientific worker at the New Technologies - Research Centre of the West Bohemian Region (University of West Bohemia in Pilzen) cooperating with the Section of Solid-State Physics of his mother Institute of Physics. He received various awards; the most important was Czech Hanuš medal in physical chemistry. He belonged to the representatives of the renowned Czech school of theoretical thermal analysis instigated by Vladimír Šatava (1922-2014, photo above middle) with his former (~1962) students Pavel Holba (1940-2016, left), and Jaroslav Šesták (1938-, right) who brought desired links and innovations between thermodynamics, kinetics and thermal analysis as well as relations with the Russian science.

Holba P, Šesták J. Kinetics with regard to the equilibrium of processes studied by non-Isothermal techniques, Zeit. physik. Chem. N.F. 1972; 80: 1-20.

Holba P., Nevriva M., Šesták J.: Analysis of DTA curve and related calculation of kinetic data using computer technique; Thermochim. Acta 1978; 23, 223

Holba P, Šesták J, Sedmidubský D: Heat Transfer and Phase Transition in DTA Experiments Chapter 4 in book: Thermal analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials – Transformation, Crystallization, Kinetics and Thermodynamics – Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, (Editors: J. Šesták, P. Šimon), pp. 99-134, Dordrecht, Springer 2013, ISBN 978-90-481-3149-5

Holba P. Ehrenfest equations for calorimetry and dilatometry. J Therm Anal Calorim. 2015; 120, 175-181.

Holba P, Šesták J. Imperfections of Kissinger evaluation method and crystallization kinetics. Glass Physics and Chemistry. 2014; 40: 486–495.

Holba P. book: Thermal Analysis and Thermodynamics of Phases, OPS Plzeň - uncompleted and thus unpublished (originally expected print in 2017)

## **SHARIKOV U.V. APPLICATION OF CALVET CALORIMETRY FOR KINETIC STUDY AND MODELING OF EPOXY OLIGOMERS CYCLOCARBONILATION PROCESS**

**SHARIKOV F.U., SHARIKOV U.V.  
Russia, St. Petersburg, MINING UNIVERSITY, [yvshar@mail.ru](mailto:yvshar@mail.ru)**

*A detailed kinetic model is necessary for the development and optimization of an industrial technology of oligomeric cyclocarbonates production. The model makes it possible to perform an engineering judgment of the process as a whole and propose a further improvement of the cyclocarbonates production necessary for polyurethanes synthesis without isocyanates application.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИИ КАЛЬВЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЦИКЛОКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ШАРИКОВ Ф.Ю., ШАРИКОВ Ю.В.**

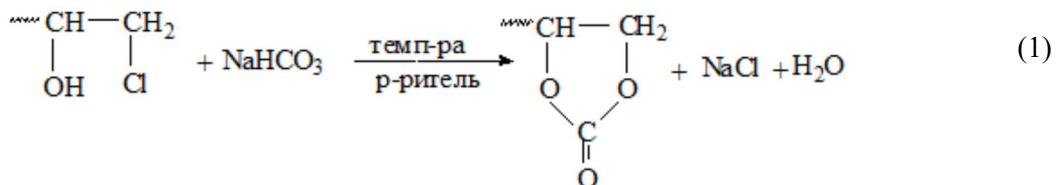
**Россия, Санкт-Петербург, ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, [yvshar@mail.ru](mailto:yvshar@mail.ru)**

*Для создания и оптимизации промышленной технологии получения олигомерных циклокарбонатов необходима детальная кинетическая модель данного процесса. Такая модель позволяет быстро предложить инженерное решение и в дальнейшем модернизировать многоассортиментное промышленное производство продуктов, необходимых для получения неизоцианатных полиуретанов.*

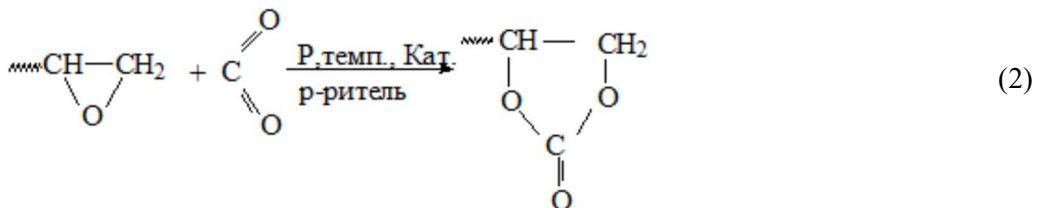
Полимерные композиции на основе эпоксидных смол имеют широкое применение в различных отраслях промышленности. Характерной особенностью производства этих композиций является быстрое обновление ассортимента продукции, а также постоянное ужесточение требований природоохранного характера, предъявляемых к технологии производства. Традиционная технология получения полиуретанов имеет ряд серьезных недостатков, прежде всего, высокая токсичность изоцианатов и определенные сложности при их получении, хранении и переработке, вызванные высокой чувствительностью к влаге воздуха. Получение эпоксиуретановых систем неизоцианатным способом (через

олигомерные циклокарабонаты) позволяет избежать этих недостатков и создать перспективную технологию производства полимеров на их основе. Олигомерные циклокарабонаты могут, например, взаимодействовать с алифатическими аминами с образованием линейных или сшитых уретансодержащих полимеров (гидроксиуретанов). В данной работе рассмотрены два основных метода синтеза олигомерных циклокарабонатов – с использованием бикарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$  и с использованием газообразного  $\text{CO}_2$  при повышенном давлении в присутствии катализатора в качестве карбонилирующего агента.

Процесс с использованием  $\text{NaHCO}_3$  основан на следующей реакции (1):



При использовании в качестве карбонилирующего агента газообразного диоксида углерода процесс протекает в соответствии с реакцией (2):



Для выбора оптимального метода синтеза и создания перспективной гибкой технологии получения олигомерных циклокарабонатов различных классов были проведены детальные кинетические исследования по этим двум методам и получены соответствующие математические модели возможных реакторных узлов для данных технологических процессов.

Экспериментальные исследования были выполнены с использованием коммерчески доступного калориметра теплового потока **C80 SETARAM Instrumentation** (Франция), системы сбора и первичной обработки данных TDPro и системы кинетического анализа данных ReactOp Cascade (CISP Ltd, Санкт-Петербург). Были получены экспериментальные кривые скорости тепловыделения (при полной или частичной конверсии по тепловыделению) и результаты по анализу продуктов реакции в конечных и промежуточных точках. На основе анализа физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии реагентов в соответствии с реакциями (1) и (2) были разработаны математические модели этих двух процессов.

Для первого процесса была использована следующая система кинетических уравнений:

- 1)  $\text{NaHCO}_3 + \text{DMSO} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{DMSO}$
  - 2)  $\text{AClOH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{ACC} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
  - 3)  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$
  - 4)  $\text{ACC} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{AGL} + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$
  - 5)  $\text{AClH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{DB} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (3)

В предложенной модели был учтен процесс массообмена между фазами («твердое-жидкость») и превращение компонентов в соответствии со схемой реакций (3). Конечная математическая модель процесса была получена в виде следующей системы дифференциальных уравнений (4):

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_i}{dt} &= \sum r_{i,j}; \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, m \\
 \frac{dV_1}{dt} &= \frac{K_4 \cdot 6 \cdot V_{2,0}^{0.33} \cdot V_2^{0.67} \cdot (C_s - C_1) \cdot M_{\text{соды}}}{d_{p,0} \cdot \rho_{\text{соды}}} \\
 \frac{dV_2}{dt} &= -\frac{K_4 \cdot 6 \cdot V_{2,0}^{0.33} \cdot V_2^{0.67} \cdot (C_s - C_1) \cdot M_{\text{соды}}}{d_{p,0} \cdot \rho_{\text{соды}}} \\
 \frac{dH}{dt} &= (V_1 + V_2) \cdot \Delta H_2 \cdot r_2 \\
 \frac{dT}{dt} &= \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\rho_{\text{cm}} \cdot C_p}
 \end{aligned} \tag{4}$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – текущие объемы реакционной фазы и фазы твердого бикарбоната натрия, соответственно,  $m^3$ ;

$H$  – общее количество выделяющегося в реакции тепла,  $kJ/m^3$ ;

$\Delta H$  – тепловой эффект  $j$ -й реакции,  $kJ/kmol$ ;

$n$  – число компонентов в реакционной смеси;

$m$  – число реакций между компонентами в реакционной смеси;

$r_{ij}$  – скорость изменения концентрации  $i$ -го компонента в  $j$ -й реакции,  $\text{кмоль}/m^3/\text{мин}$ .

Кинетические параметры отдельных стадий процесса были определены путем решения обратной кинетической задачи из условия достижения минимального рассогласования между экспериментальными и расчетными значениями в каждой точке в соответствии с уравнением (5):

$$R = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \left( X_{k,s}^{(\text{расч})} - X_{k,s}^{(\text{эксп})} \right)^2 = R(u_p) \tag{5}$$

$u_p$  – искомые кинетические параметры – предэкспоненциальные множители, энергии активации и порядки реакций.

На Рисунке 1 приведено сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования с найденными значениями кинетических параметров модели.

Аналогично был исследован процесс с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве карбонилирующего агента. Для этого процесса была использована система стехиометрических уравнений и также предложена двухфазная модель («газ-жидкость»), учитывающая массообмен между фазами:

Стехиометрические уравнения химических реакций:

- 1)  $\text{CO}_2(\text{gas}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{sol})$
  - 2)  $\text{EPO} + \text{TBAI} \leftrightarrow \text{EPO}^*$
  - 3)  $\text{EPO}^* + \text{CO}_2(\text{sol}) \rightarrow \text{ACC} + \text{TBAI}$
  - 4)  $\text{EPO}^* \rightarrow \text{POL} + \text{TBAI}$
  - 5)  $\text{EPO} \rightarrow \text{POL}$
- (6)

Математическая модель карбонилирования («газ-жидкость») с учетом массообмена между фазами приведена ниже. На Рисунке 2 приведено сравнение результатов моделирования скоростей тепловыделения (сплошные кривые) с экспериментальными данными (дискретные точки).

Полученные в результате выполнения данной работы математические модели были использованы для моделирования данных процессов в аппаратах различного размера с теплообменными устройствами и определения оптимальных и безопасных условий функционирования таких аппаратов.

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{CO_2,gas}}{dt} &= -k_m \cdot S \cdot (C_s - C_{CO_2,Liq}) - (V_{gas}/V_g) \cdot C_{CO_2,gas} \\
\frac{dC_{CO_2,Liq}}{dt} &= k_m \cdot S \cdot (C_s - C_{CO_2,Liq}) - (V_{Liq}/V_L) \cdot C_{CO_2,Liq} \\
\frac{dC_j}{dt} &= \sum W_{j,i} \\
\frac{dV_g}{dt} &= V_{gas} \\
\frac{dV_L}{dt} &= V_L \\
\frac{dP}{dt} &= R \cdot T \cdot \frac{dC_{CO_2,gas}}{dt}; \quad C_s = k_H \cdot P
\end{aligned} \tag{7}$$

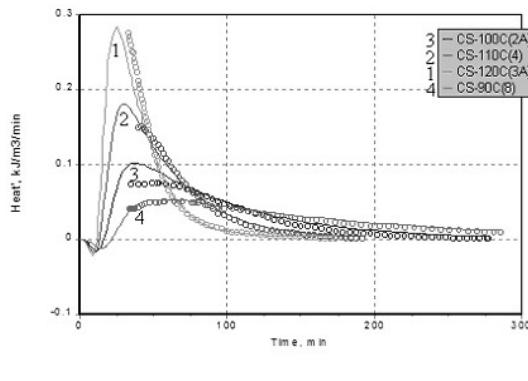


Рисунок 1 – Результаты кинетического анализа по кинетической модели (4) для реакции циклокарбонилирования смеси олигомерных эпихлоргидринов с использованием  $\text{NaHCO}_3$ . Экспериментальные и расчетные кривые скорости тепловыделения.

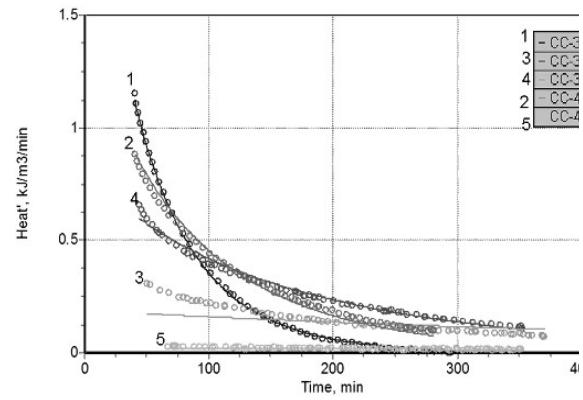


Рисунок 2 – Результаты кинетического анализа по кинетической модели (7) для реакции циклокарбонилирования эпоксидной смолы «ОКСИЛИН-6» с использованием  $\text{CO}_2$ . Экспериментальные и расчетные кривые скорости тепловыделения.

## VAN DEN MOOTER SOLID STATE ANALYSIS OF CONTROLLED RELEASE SOLID DISPERSIONS LAYERED ON SUCROSE BEADS

Dereymaker A.<sup>1</sup>, Scurr D.<sup>2</sup>, Roberts C.<sup>2</sup>, Van den Mooter G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belgium, Leuven, University of Leuven (KU Leuven)

<sup>2</sup>United Kingdom, Nottingham, University of Nottingham

e-mail: guy.vandenmooter@kuleuven.be

*Combination of mDSC and ToF-SIMS revealed that the pellets were made up of a sucrose core on which a glass solution of indomethacin in PVP K25 was layered. On top of this layer is a second layer consisting of either Ethylcellulose or Eudragit RL, both containing PVP K25 as pore former. mDSC showed that the  $T_g$  of the glass solution was dependent on the sample preparation, while ToF-SIMS revealed the polymer distribution at the surface of the pellets and confirmed the mDSC data on polymer miscibility.*

Solid dispersions are one of the most promising formulation strategies to increase the apparent solubility, dissolution rate and hence the oral bioavailability of poorly soluble active pharmaceutical ingredients [1–5]. Depending on the formulation ingredients, intrinsic physicochemical characteristics of the constituent materials or manufacturing method applied, different physical structures can result. However, most benefit is expected from glass solutions where the drug is molecularly dispersed into an amorphous polymer, thus resulting in a one-phase system. Because solid dispersion manufacturing often leads to supersaturated glass solutions that are in thermodynamical nonequilibrium, risks of amorphous-amorphous demixing into drug-rich and polymer-rich regions or drug crystallization are constantly present, which can ultimately lead to loss of the apparent solubility/dissolution rate advantage. Phase separation risk can even be increased by absorption or adsorption of water from the environment, residual solvent, or manipulations of the glass solutions into final dosage forms like tablets.

The solid dispersions were prepared by coating sucrose beads with a solution of indomethacin (indo; model drug) and polyvinylpyrrolidone K25 (PVP K25) in ethanol using fluidized bed technology (Aeromatic MP1 multiprocessor (GEA, Switzerland). The solvent is dried instantaneously upon contact with the beads leaving a layer of indo in PVP K25 thus forming a glass solution in situ. Subsequently, a second layer of ethylcellulose (EC) or Eudragit RL (ERL) is applied on top of the glass solution to serve as a drug release rate controlling membrane. In order to tune the indo release rate, we incorporated PVP K25 as a pore former in the rate controlling membrane. The structure of the coated beads is given in Fig. 1.

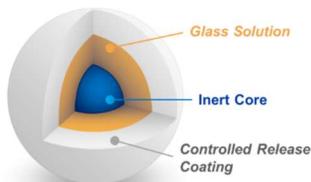


Figure 1. Schematic structure of the inert core layered with the indomethacin glass solution, coated with the controlled release membrane

In order to characterize the physical structure of both the glass solution and the rate controlling membrane, we combined modulated differential scanning calorimetry (mDSC) with time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). mDSC was carried out using a Q2000 mDSC (TA Instruments). An underlying heating rate of  $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , an amplitude of  $0.636\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a period of 40 s was applied. ToF-SIMS was carried out using a ToF-SIMS IV (Ion-ToF GmbH). The indo markers used were  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}^-$  and  $\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_2^-$ , PVP markers were  $\text{CNO}^-$  and  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^-$ , the EC marker was  $\text{CHO}_2^-$  and the ERL marker  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}^-$ . Samples were also analyzed with thermogravimetry (TGA) using a SDT Q600 (TA Instruments) to determine moisture and volatile contents.

The mDSC analysis of coated beads is not straightforward. We investigated several sample preparation methods to analyze the indo-PVP K25 glass solutions: analyzing whole beads, analyzing crushed beads or analyzing crushed and sieved beads. Depending on the method applied, different results were obtained. Analysis of whole beads or crushed beads merely only showed the melting transition of sucrose. Surprisingly, analysis of crushed and subsequently sieved beads showed one single glass transition, but the value was dependent on the size of the particles (Fig. 2). The smaller the particle size, the higher the glass transition temperature ( $T_g$ ) and the width of the glass transition region increased when the particle size increased. This phenomenon was also observed when we produced the same glass solutions with another commonly used solid dispersion manufacturing technique, rotavaporation (Fig. 3). If the samples

were analyzed in the second heating cycle, then all  $T_g$  values were similar (Fig. 4). The above mentioned differences in  $T_g$  were also confirmed for two other drugs, naproxen and ketoconazole. From these observations two possible causes were hypothesized: 1) particles with different size have different surface area, hence differences in solvent concentrations at the surface and bulk may exist in particles with different size, or 2) the degree of mixing in particles with different size is different and the second heating improves the miscibility, hence a  $T_g$  at the same temperature thus results after the second heating. TGA measurements below and above the  $T_g$  proved the validity of the first hypothesis.

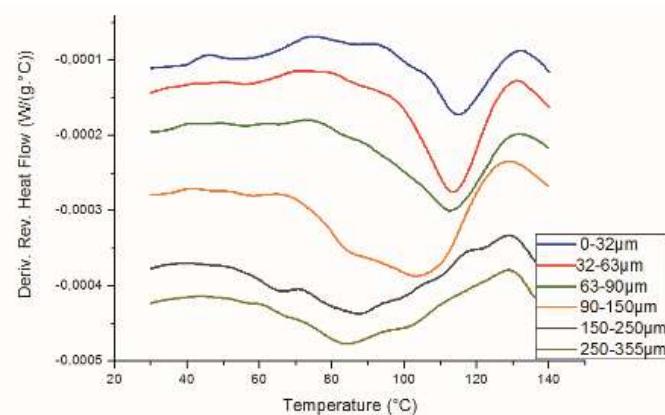


Figure 2. Derivative reversing heat flow of indomethacin glass solution particles with different size (with permission from Elsevier)

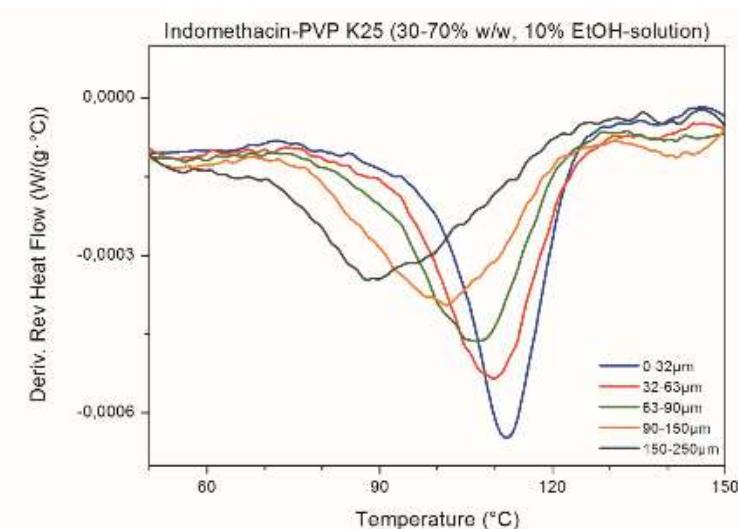


Figure 3. Derivative reversing heat flow of indomethacin glass solutions particles with different size prepared by rotavaporation (with permission from Elsevier)

The indo-PVP K25 glass solutions coated on the sucrose pellets were analyzed with ToF-SIMS to investigate the surface distribution of the drug and the polymer. The overlay of the indo (green) and PVP K25 (red) markers show that both molecules are homogeneously distributed over the entire pellet surface (Fig. 5), thus confirming the mDSC data.

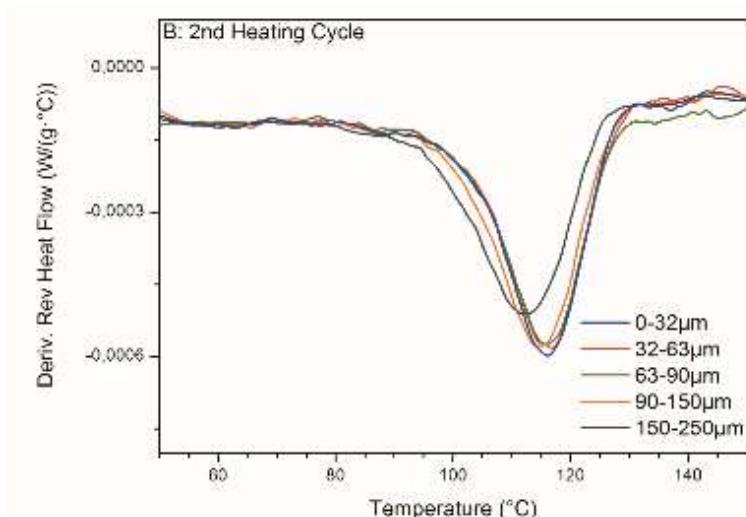


Figure 4. Second heating cycle derivative reversing heat flow of indomethacin glass solution particles with different size prepared by rotavaporation (with permission from Elsevier)

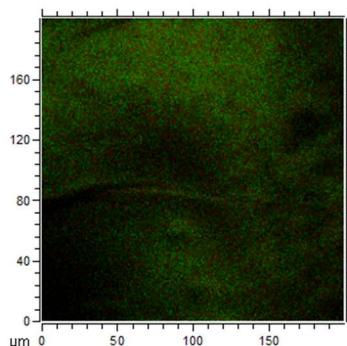


Figure 5 .ToF-SIMS image of the indomethacin-PVP K25 glass solution coated on the sucrose core

The glass solutions coated on the pellets were further coated with a rate controlling membrane made up of ERL or EC to which PVP K25 was added as a pore former. In order to investigate the miscibility between ERL or EC and PVP K25, blends of ERL or EC with PVP K25 were prepared by spray drying and the dried particles were analyzed with mDSC. Both polymer blends showed two distinct  $T_g$ 's. The position of the  $T_g$  of EC and PVP K25 remained unchanged in the blends pointing to immiscibility, whereas blends of PVP K25 and ERL showed a slight shift of the  $T_g$  values indicating partial miscibility. The ToF-SIMS images confirm this phase behavior as the top layer clearly shows EC or ERL domains and PVP K25 domains, but the pore former is more localized in the EC membranes (Fig. 6) as compared to those made up of ERL (Fig. 7).

In this study we combined bulk analytical techniques like mDSC and TGA with a surface analytical technique, ToF-SIMS, to reveal the phase behavior and surface distribution of the constituent components of a complex drug delivery system made up of a glass solution of indo in PVP K25 coated onto sucrose pellets, which was top coated with a rate controlling membrane.

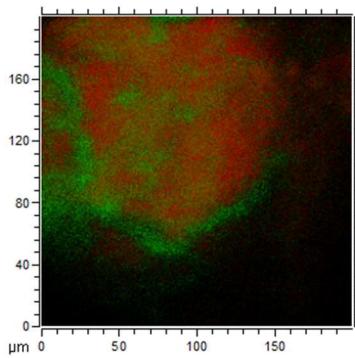


Figure 6. ToF-SIMS image of the EC controlled release top layer

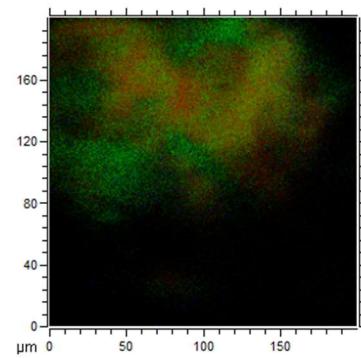


Figure 7. ToF-SIMS image of the ERL controlled release top layer

- [1] A. Dereymaker, G. Van den Mooter. *J. Pharm. Sci.*, 2015. V. 104. P. 1759.
- [2] G. Van den Mooter. *Drug Discov. Today: Technol.*, 2012. V. 9. P. e79.
- [3] A.T.M. Serajuddin. *J. Pharm. Sci.*, 1999. V. 88. P. 1058.
- [4] W.L. Chiou, S. Riegelman. *J. Pharm. Sci.*, 1971. V. 60. P. 1281.
- [5] A. Singh, Z.A. Worku, G. Van den Mooter. *Expert Opin. Drug Deliv.*, 2011. V. 8. P. 1361.

## **VEREVKIN S.P. NEW MATERIAL IS NON-VOLATILE, INSOLUBLE, AND NOT FLAMMABLE. DOES IT MEAN THAT THE CALORIMETRY IS A SORE LOSER?**

### **SAD AND OPTIMISTIC EXPERIENCES WITH IONIC LIQUIDS**

**Verevkin S.P., Schick C., Emel'yanenko V.N.; Zaitsau Dz. H.**

Germany, University of Rostock, sergey.verevkin@uni-rostock.de

*Calorimetric and thermodynamic experimental and theoretical methods have been developed and applied for studies of ionic liquids.*

Application of new materials is crucially dependent on their physico-chemical and the thermodynamic properties. Ionic Liquids (IL) or liquid salts are neoteric materials with negligibly low vapor pressures at ambient temperatures and a broad liquid range. These attractive properties make them attractive for solving of the existing problems of loss of solvent due to evaporation during reaction and separation processes, as well as stable thermofluids or ingredients of effective catalysts.

In this work we have combined calorimetric and thermodynamic methods for a systematic study of ILs. The solution, combustion and differential scanning calorimetry to measure enthalpies of solution, enthalpies of formation and enthalpies of fusion of a large number of imidazolium and pyridinium based ionic liquids with anions:  $\text{NTf}_2$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . We also used the high-level quantum-chemical methods to calculate the gas-phase enthalpies of formation of ILs under study. Consistency of the results obtained in the liquid and the gas phase can be tested with help of vaporization enthalpies of ILs. An agreement between the independent experimental and computed results can provide strong validation for both results and to establish reliable thermochemical data. Vaporization enthalpies were derived from vapor pressure measurements using the quartz-crystal microbalance (QCM), the transpiration, and TGA methods. For studies of thermally unstable ILs (containing  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{BF}_4^-$  anions) a special method based on

the fast thermogravimetry by means of the Differential Fast Scanning Calorimetry (DFSC) has been developed.

A systematic study of vaporization enthalpies has been performed for the mutual validation of the calorimetric and quantum-chemical methods. Enthalpies of vaporization of ILs are also of importance for practical applications as well as for molecular dynamic simulations. Combination of experimental and theoretical methods has allowed obtaining of consistent thermochemical data sets for homologues series of imidazolium and pyridinium based ILs. These data have been used for a proper understanding of the structure-property relations within these ionic liquids. With this knowledge, we are able now to predict thermochemical properties for numerous ILs tailored and designed for new practical applications.

**SECTION 1:  
THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY  
OF INORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS**

# ORAL PRESENTATIONS

## ALEKSANDROV V.D. THERMAL HISTERESIS LOOP CONSTRUCTION ON THE BASIS OF MELTING FND CRYSTALLIZATION THERMOGAMS

Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia E. A., \*Postnikov V.A.

Ukraine, Makeevka, physics and physical material science department, Donbass national academy of civil engineering and architecture, \*IC RAS, [lnk0013@gmail.com](mailto:lnk0013@gmail.com)

*On the basis of melting and crystallization curves taking into account melting-crystallization phase changes different thermal hysteresis processes (THP) are analyzed. It is found two types of THP at equilibrium (I) and non-equilibrium (II) crystallization. Ways of Gibbs energy changes at THP I and THP II are shown.*

## **ПОСТРОЕНИЕ ПЕТЕЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА ПО ТЕРМОГРАММАМ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Александров В.Д., Покинтелица Е.А., \*Постников В.А.

Украина, г. Макеевка, кафедра физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, \*ИК РАН, [lnk0013@gmail.com](mailto:lnk0013@gmail.com)

*На основании термограмм нагревания и охлаждения, с учетом фазовых превращений типа плавление-кристаллизация, проанализированы различные термические гистерезисные процессы (ТГП). Выявлено два вида ТГП – при равновесной (I) и неравновесной (II) кристаллизации. Показаны пути изменения энергии Гиббса при ТГП I и ТГП II.*

Анализ многочисленных работ [1-6] по изучению процессов плавления и кристаллизации указывает на наличие т.н. гистерезисных эффектов, заключающихся в отличии температуры кристаллизации  $T_S$  от температуры плавления  $T_L$ . На рис. 1 приведены схематические термограммы нагревания ( $abcd$ ) и охлаждения ( $dhkg$ ), записываемые в одном направлении (слева направо).

Для построения и анализа т.н. петель гистерезиса запись кривой охлаждения развернута на  $180^\circ$  относительно оси симметрии и совместим ее с кривой нагревания (рис.1, см. пунктирную линию). Стрелки ( $\rightarrow$ ) и ( $\leftarrow$ ) обозначают направления записей. Примем, что за один цикл ( $\mathcal{C}$ ) происходят процессы нагревания и охлаждения, причем от нуля до  $1/2 \mathcal{C}$  идёт нагревание, а от  $1/2 \mathcal{C}$  до  $\mathcal{C}$  охлаждение. При подобном построении сразу появляется гистерезисная картинка в виде «петли»  $bchkb$  (см. заштрихованный участок). Он отображает равновесный характер фазовых превращений плавления ( $b \rightarrow c$ ) и кристаллизации ( $h \rightarrow k$ ), состоящий из двух изотерм при  $T_L$  и  $T_S$  и двух участков нагревания ( $k \rightarrow b$ ) и охлаждения ( $c \rightarrow h$ ). Разница между температурами  $T_L$  и  $T_S$  дает своеобразное переохлаждение  $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$ .

Схема изменения энталпий при таком круговом процессе имеет следующий вид, откуда следует, что энталпия плавления  $\Delta H_{LS}$  отличается от энталпии кристаллизации

$\Delta H_{SL}$ . В первом приближении можно записать  $\Delta H_{SL} = \Delta H_{LS} - \Delta c_p \Delta T_{LS}^-$ , где  $\Delta c_p$  есть разница между теплоемкостями жидкой и твердой фаз.

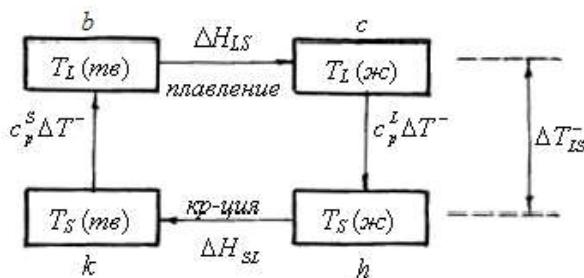
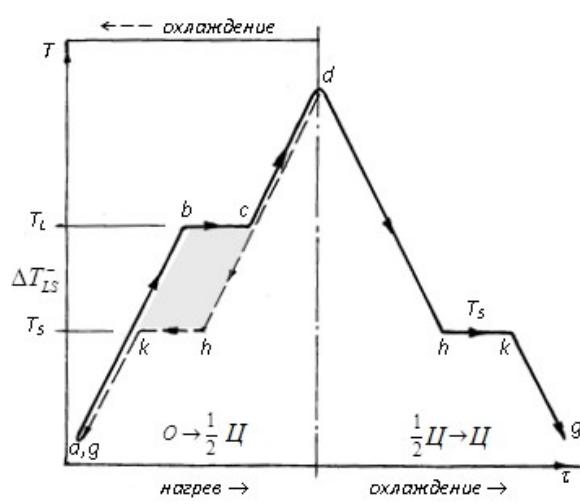


Рис. 1. Схематические термограммы, характеризующие термический гистерезис первого рода.

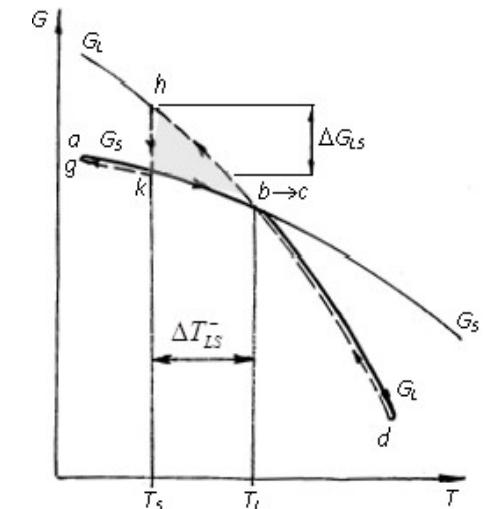


Рис. 2. Зависимость энергий Гиббса для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фаз при термическом гистерезисе первого рода.

На рис. 2 показаны зависимости энергий Гиббса для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фаз от температуры в соответствии с термограммами на рис. 1. Из данного рисунка просматривается энергетический гистерезис (см. заштрихованную область), т.к. пути изменения энергии Гиббса при нагревании ( $abcd$ ) и охлаждения ( $dhkg$ ) отличаются друг от друга. Из рис. 2 следует, что движущая сила кристаллизации  $\Delta G_{LS}$  есть функция от переохлаждения  $\Delta T_{LS}^-$ .

Подобная зависимость характерна для неравновесной кристаллизации, тогда как в данном случае кристаллизация (как и плавление) носят равновесный изотермический характер. Назовем случай, рассмотренный на рис. 1, термическим гистерезисом первого рода (ТГ-І). Гистерезис второго рода (ТГ-ІІ) возникает при сопоставлении кривой нагревая и кривой охлаждения, отражающую неравновесную кристаллизацию из переохлажденного состояния (рис.3).

Схема изменения энталпий при ТГ-II показывает, что общая энталпия кристаллизации состоит из трех составляющих (энталпий зародышеобразования, коагуляции и докристаллизации):  $\Delta H_{SL} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

Для трактовки явления ТГ-II учтено изменение энергии Гиббса для жидкой фазы  $G_L$  при зародышеобразовании ниже температуры плавления (рис. 4). С учетом трех стадий затвердевания и сопоставления путей нагревания (*abcd*) и охлаждения (*de<sub>k</sub>efg*) получается «остаточный» эффект в виде заштрихованных областей как на рис. 3, так и на рис. 4.

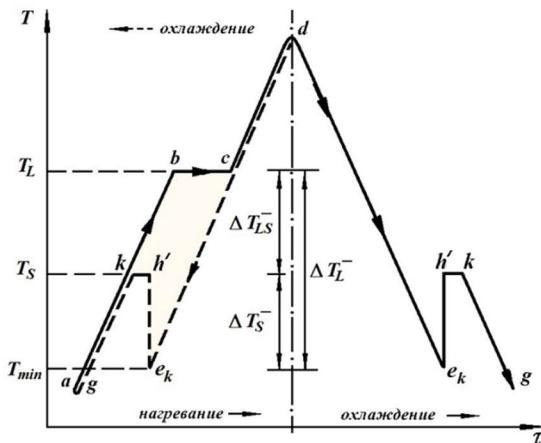


Рис. 3. Схематические термограммы, характеризующие термический гистерезис второго рода.

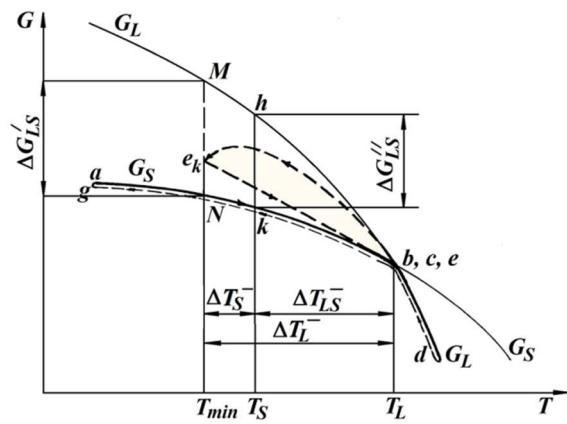
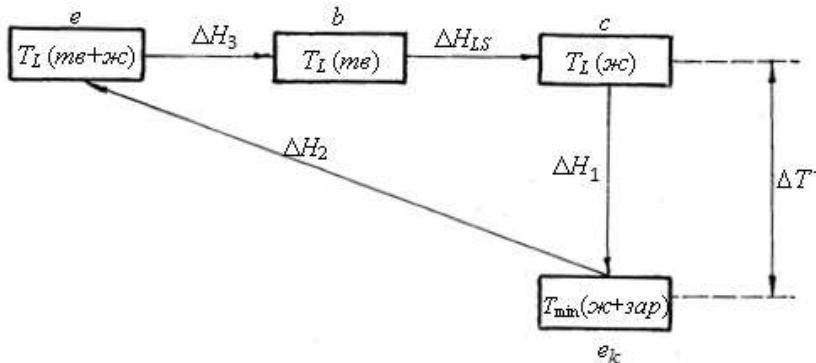


Рис. 4. Зависимость энергий Гиббса для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фаз от температуры с учетом фазовых превращений.



- Берг Л. Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Берг – М.: Наука, 1969. 480 с.
- Уэнландт У Термические методы анализа [Текст] / У. Уэнландт – М.: Мир, 1978. 527 с.
- Шестак Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак – М.: Мир, 1987. 456 с.
- Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред [Текст] / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. 591 с.

5. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Кластерно-коагуляционная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Теория кристаллизации расплавов [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Palmarium Academic Publishing, 2015. 176 с.
6. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы [Текст] /Б.И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. 79 с.

# **BISSENGALIYEVA M.R. HIGH-TEMPERATURE CALORIMETRY OF A SERIES OF PRASEODYMIUM-DOPED BARIUM-LANTHANUM TUNGSTATES**

**Bissengaliyeva M.R.<sup>1</sup>, Zhakupov R.M.<sup>1</sup>, Knyazev A.V.<sup>2</sup>, Gogol D.B.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Kazakhstan, Karaganda, Institute of Problems of Complex Development of Mineral Resources,  
mirabis@ipkon.kz

<sup>2</sup> Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University

*A series of compounds of the general formula Ba(La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>7</sub>, where x = (0.005 ÷ 0.05) has been synthesized. The main parameters of their crystal lattices have been determined and high-temperature calorimetric properties have been researched. With the increase of the content of the doping element, parameters of the unit cell of the compounds are reduced, that is consistent with a decrease of the atomic radius of praseodymium in comparison with lanthanum. Over the temperature range of 200-350° C, endothermic effects which can be attributed to the presence of oxygen defects in the crystal structure of the compounds have been detected.*

The compounds in the systems of complex oxides with rare earth elements and transition metals attract considerable attention of researchers. Depending on the structure and elemental composition, these compounds may manifest a variety of electrical, magnetic, catalytic and other properties. Thus, the systems based on barium, lanthanum and tungsten of the general formula BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> exhibit fluorescent properties on doping with atoms of other lanthanides. Depending on the number and type of a doping element, the compounds being formed emit in a certain area of spectrum [1-5].

In this paper we have studied the high-temperature calorimetric properties of BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> samples doped with praseodymium. Doping levels were 0.5, 1, 2, 3, and 5 at.%. The samples were obtained by sol-gel synthesis from the citrate complexes of the starting elements in the polyvinyl matrix. Annealing was carried out at gradually increasing temperature in several stages with the final stage at 1150°C.

The crystal structure of the compounds obtained corresponds to the undoped parent compound BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> [6]. The crystal system of the compound is monoclinic, space group of symmetry is P112<sub>1</sub>/b, the unit cell parameters of the compounds obtained are within the limits of  $a = (8.835-8.849)$  Å,  $b = (12.823-12.856)$  Å,  $c = (5.812-5.826)$  Å,  $\gamma = (105.11-105.16)$ . With increasing praseodymium content in the samples the linear parameters of the unit cell of the compounds regularly decrease. This is particularly clearly seen in the diagram of the unit cell volume dependence on the praseodymium content, which is well described by a straight-line equation. This circumstance is associated with an atomic radius of praseodymium which is less than that of lanthanum, whereby the atoms in the unit cell occupy a smaller volume.

High-temperature measurements of the compounds obtained were carried out on a synchronous thermal analyzer Setaram LabSys evo under argon at the rate of 10°C/min over the temperature range from room temperature up to 1100°C. The samples studied as a whole exhibit a similar behavior of the experimental curves. For the samples containing 0.5-2 at.% of praseodymium at the initial stage of heating we observed a peak corresponding to evaporation of water molecules adsorbed on the sample surface, in this case for the sample with 2 at.% Pr this peak has greater intensity and duration. Most likely it is due to the presence of water molecules in the pores of small size formed by sintered microparticles of compounds as small as 1 micron.

Over the temperature range from 200 to 350°C the synthesized compounds exhibit an endothermic peak whose position on the curve quite naturally shifts from higher temperatures for the samples containing less praseodymium downward in temperature for the samples with the highest content of praseodymium. The enthalpy changes with increasing doping from 0.5 at.% to 5 at.% are 6.6, 10.4, 2.8, 4.1, and 1.6 mJ/g, with a maximum peak position shifting from 332 to

211°C. Similar anomalies are observed in compounds with the crystal structure contained the defects in oxygen [7]. The occurrence of oxygen defects in the structure of compounds with rare earth elements is especially characteristic for the substances where lanthanide is inclined to exhibit a variable valence [8, 9]. Thus, the observed effects may be associated with a decrease in the number of oxygen defects in the structure of a compound at temperature increase.

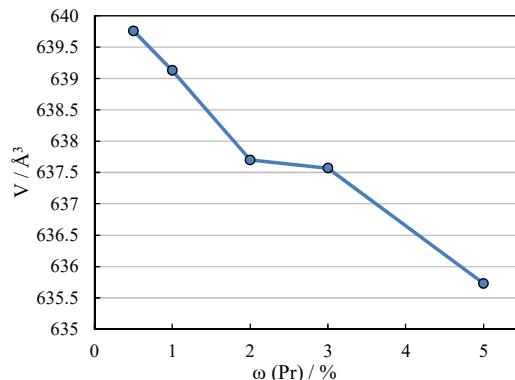


Figure 1. Dependence of the unit cell volume of compounds on the content of praseodymium.

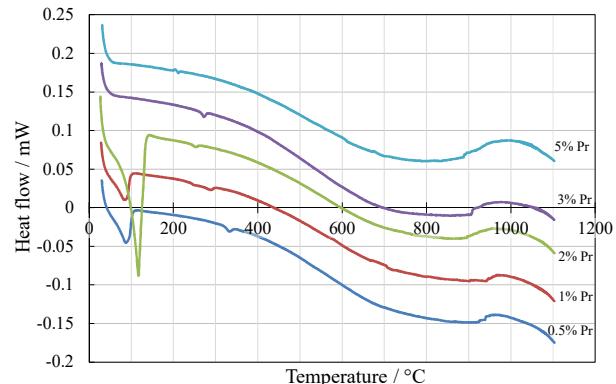


Figure 2. Experimental DSC dependences of the synthesized samples.

- [1] Choi S., Park B.-Y., Jung H.-K., Moon Y.-M. BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> as a novel red-emitting phosphor for UV LEDs. *J. Korean Phys. Soc.* **57** (2010) 169.
- [2] Yan S.-A., Wang J.-W., Chang Y.-S., Hwang W.-S., Chang Y.-H. Synthesis and luminescence properties of Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Er<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>)-doped barium lanthanum tunstate BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> phosphors. *Opt. Mater.* **34** (2011) 147.
- [3] Yan S.-A., Chang Y.-S., Hwang W.-S., Chang Y.-H., Yoshimura M., Hwang C.-S. Synthesis and luminescence properties of color-tunable BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor. *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 5777.
- [4] Yan S.-A., Chang Y.-S., Hwang W.-S., Chang Y.-H. Enhancement of luminescence properties via the substitution of Ba<sup>2+</sup> by Sr<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> in white phosphors Ba<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>La<sub>2-x</sub>WO<sub>7</sub>:xDy<sup>3+</sup> (M = Sr, Ca) (x=0.01-0.4, y=0-0.4). *J. Lumin.* **132** (2012) 1867.
- [5] Deng Y., Yi S., Huang J., Xian J., Zhao W. White light emission and energy transfer in Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> co-doped BaLa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> phosphors. *Mater. Res. Bull.* **57** (2014) 85.
- [6] Fu W.T., IJdo D.J.W., Bontenbal A. Redetermination of the structure of ALa<sub>2</sub>WO<sub>7</sub> (A=Ba, Sr) with fluorite-like metal ordering. *J. Solid State Chem.* **201** (2013) 128.
- [7] Nikulin E.I., Egorov V.M., Baikov Yu.M., Melekh B.T., Stepanov Yu.P., Zimkin I.N. Electrical conductivity, magnetoresistance, and specific heat of oxygen-deficient La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3-a</sub> (0≤a<0.4). *Phys. Solid State* **44** (2002) 920.
- [8] Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Knotko A.V., Kolbanev I.V., Streletskaia A.N., L.G. Shcherbakova Interstitial oxide ion conduction in (Sm<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Zr<sub>2</sub>O<sub>7+δ</sub>. *Solid State Ionics* **262** (2014) 543.
- [9] Shlyakhtina A.V., Belov D.A., Knotko A.V., Avdeev M., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Karyagina O.K., Shcherbakova L.G. Oxide ion transport in (Nd<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Zr<sub>2</sub>O<sub>7+δ</sub> electrolytes by an interstitial mechanism. *J. Alloys Compd.* **603** (2014) 274.

# **BOCHARNIKOVA YU.I. THE COMPOSITION OF EXCHANGEABLE CATIONS OF MONTMORILLONITE ACCORDING TO SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS**

**Bocharnikova Yu.I., Boeva N.M.**

Russia, Moscow, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), [j.sharova@mail.ru](mailto:j.sharova@mail.ru)

*During investigating of montmorillonite dehydration which was saturated cation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) it became clear that dehydration date are not enough to determine the composition of exchangeable cations from interlayer space. Heating curves of ethylene glycol – montmorillonite complexes are much more informative. By the temperature peaks of removing ethylene glycol from montmorillonite interlayer space the composition of exchangeable cations was established.*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Бочарникова Ю.И., Боева Н.М.**

Россия, Москва, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии Наук (ИГЕМ РАН), [j.sharova@mail.ru](mailto:j.sharova@mail.ru)

*В ходе изучения дегидратации монтмориллонита, насыщенного различными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) выяснилось, что данных по дегидратации минерала недостаточно для определения состава межслоевых обменных катионов. Большой информативностью обладают кривые нагревания комплексов этиленгликоль-монтмориллонит. По температурам максимумов эндоэффектов, связанных с удалением этиленгликоля из межслоевого пространства монтмориллонита, установлен состав его обменных катионов.*

Методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) была изучена дегидратация монтмориллонита, насыщенного различными катионами, присутствующими в макроконцентрациях в породах ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ). Условия съемки: скорость - 10 °/мин в воздушной атмосфере, навеска ~ 40 мг, тигли корундовые, закрытые крышками, перед съемкой образцы находились в экскаторе повышенной влажности в течение 3 суток (рис.1). Светлопольные изображения получены на ПЭМ JEM-2100 (JEOL, Япония).

Монтмориллонит месторождений Тихменевское (о. Сахалин) и 10 Хутор (республика Хакасия) последовательно был насыщен катионами  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ . Полученные данные по его дегидратации частично совпадают с данными М. Фёдвари с соавт. [1].

На термических кривых наблюдается наложение пиков, что усложняет задачу определения максимума температуры дегидратации по ДСК или ДТГ. Лучшего разрешения пиков можно добиться, если производить съемку образцов, насыщенных парами этиленгликоля. Как показано на рисунке 1, на кривых ДТГ и ДСК у этиленгликольнасыщенных (ЭГ-насыщенных) образцов в интервале температур до 400° С наблюдаются минимум 3 эндоэффекта:

- 1-й низкотемпературный, отвечает за удаление остаточной воды в интервале до 180° С и максимумами около 100 - 130° С.
- 2-й - соответствует температуре кипения этиленгликоля и отвечает испарению адсорбированного поверхностью минерала ЭГ в интервале от 180 до 210° С, в

зависимости от присутствующих обменных катионов в межслоевом пространстве.

- 3-й - соответствует удалению этиленгликоля, связанного химическими связями с межслоевыми катионами в интервале температур от 210° С и выше.

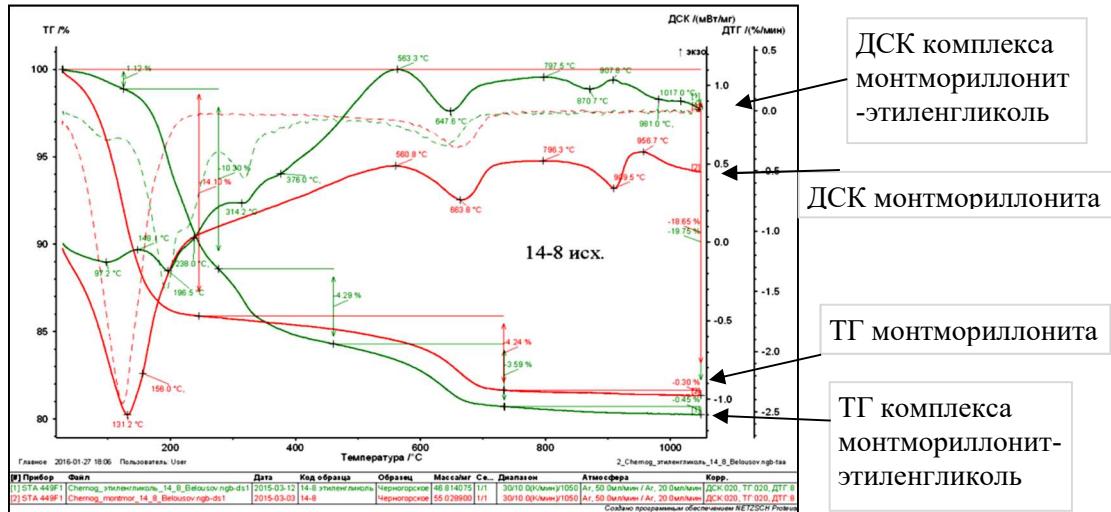


Рисунок 1. Термограммы исходного образца и после насыщения парами этиленгликоля. (Черног. 14-8).

Аналогичные температурные интервалы удаления ЭГ на термических кривых выделяют и другие авторы. Отмечается, что адсорбированный ЭГ частично закрепляется в монтмориллоните, он «наиболее сильно удерживаемый» и не удаляется даже при низких давлениях в системе [2]. Максимум эндоэффекта в третьем интервале можно использовать в качестве идентификационного для определения наличия тех или иных обменных катионов в межслоевом пространстве монтмориллонита конкретного месторождения (табл.1).

Таблица 1. Поведение при нагревании гомоионных монтмориллонитов, насыщенных этиленгликолем

Катион	Ионный радиус R, Å	Электроотрицательность элемента	Хакасский 14-8			Сахалинский 201-1		
			T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	Энтальпия, Дж/г	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	Энтальпия, Дж/г
K <sup>+</sup>	1,38	0,86	186	230	40	195	225	32
Na <sup>+</sup>	1,02	0,93	199	245	21	196	235	24
Ca <sup>+2</sup>	1,00	1,04	203	319	11	233	312	31
Mg <sup>+2</sup>	0,72	1,23	201	325	14	197	274, 314	8

Третий эндоэффект хорошо разрешен, и именно по этим эффектам у природного монтмориллонита можно определять состав обменных катионов. Было отмечено, что у разных образцов монтмориллонита температура максимума эндоэффекта в третьем интервале довольно сильно различается [3]. Это связано с тем, что в процессе нагревания катионы Mg<sup>2+</sup> из межслоевого пространства монтмориллонита после освобождения от ЭГ (разрушения комплекса ЭГ-МТ) переходят внутрь алюмогидроксильного октаэдра. В связи

с тем, что на краях частиц температура, необходимая для осуществления этого перехода достигается быстрее, происходит сжатие кристаллической структуры (рис.2).

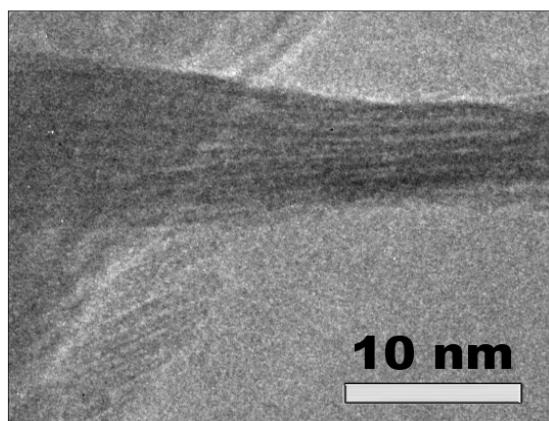


Рисунок 2. Светлопольное изображение частицы монтмориллонита после нагревания до 300° С.

Для дальнейшего протекания реакции внутри частицы необходимо затратить большую энергию, и, соответственно, потребуется большая температура. Поэтому для катионов магния наблюдается некий разброс в температурах пиков удаления ЭГ. На примере бентонита участка Водопадный определен состав обменных катионов (табл.2). Как видно из таблицы 2, хорошо идентифицируются обменные катионы, если их количество составляет не менее 11-12 мг.экв. на 100г. Катионы кальция количеством ниже 20 мг.экв. на 100г. в монтмориллоните не определяются.

Таким образом, методом СТА, по температуре максимума эндоэффекта, связанного с удалением комплексов этиленгликоль-монтмориллонит при нагревании, можно определить состав обменных межслоевых катионов в смектите.

Таблица 2. Соответствие состава обменных катионов и температур пиков удаления ЭГ из межслоевого пространства монтмориллонита участка Водопадный.

№№ п.п.	Проба бенто- нита	Характеристика бентонита						
		Содержа- ние монтмор- иллонита, %	Состав обменных катионов в мг.экв. на 100г сухого бентонита				Температуры пиков удаления этиленгликоля, ° С	Коммен- тарии
			Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Сумма		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	7	75,0	21,78	11,53	44,33	77,64	228, 307	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
2	7/1	75,0	22,01	12,13	45,02	79,16	225, 307	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
3	7/2	75,5	23,72	15,48	38,62	77,82	191, 304	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
4	7/3	82,5	24,50	13,92	43,94	82,36	201, 236, 301	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
5	8	40,0	15,56	13,12	15,06	43,74	182, 230, 296	K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
6	9/1	83,0	24,01	14,40	48,24	86,65	188, 223, 302	K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
7	9/3	81,5	22,54	14,89	46,52	83,95	184, 203, 240, 301, 384	Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
8	12/1	77,5	20,58	12,94	47,56	81,08	199, 203, 309	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОНЗ РАН III.8.5

1. M. Földvári, P. Kovács-Pálffy, N. M. Nagy, J. Kónya, "Use of the second derivative of TG curves for investigation of the exchanged interlayer cation in montmorillonite," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 53, no. 2, pp. 547-558, 1998.
2. I. M. Eltantawy and P. W. Arnold, "Ethylene glycol sorption by homoionic montmorillonites," *Journal of Soil Science*, vol. 25, no. 1, pp. 99-110, 1974.
3. G. W. Brindley, "Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites," *Clay minerals*, vol. 6, pp. 237-239, 1966.

## **BOEVA N. M. RESEARCH BY METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS OF INTERACTION OF NAUPLIYA OF ARTEMIA SALINA WITH KAOLINITE**

**Boeva N. M., Naymark E.B., Bocharnikova Yu.I.**

Russia, Moscow, Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), [boeva@igem.ru](mailto:boeva@igem.ru)

Russia, Moscow, Institute of paleontology of the Russian Academy of Sciences (PIN RAS),  
[naimark\\_e@mail.ru](mailto:naimark_e@mail.ru)

*The method of synchronous thermal analysis has carried out research of kaolinite interaction with crustaceans of naupliya of Artemia salina to suspensions from brine of different concentration. Sharp distinction in the content of kaolinite, its crystallographic features, the content of amorphous phase in studied samples is noted. The made experiment can be used for interpretation of mechanisms of conservation and fast fossilization of organisms.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАУПЛИИ *Artemia salina* с каолинитом**

**Боева Н.М., Наймарк Е.Б., Бочарникова Ю.И.**

Россия, Москва, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), [boeva@igem.ru](mailto:boeva@igem.ru)

Россия, Москва, Институт палеонтологии РАН (ПИН РАН), [naimark\\_e@mail.ru](mailto:naimark_e@mail.ru)

*Методом синхронного термического анализа проведено исследование взаимодействия каолинита с раками науплии *Artemia salina* в суспензии из морской воды разной концентрации. Отмечено резкое различие в содержании каолинита, его кристалломорфологических особенностях, содержании аморфной фазы в исследуемых образцах. Проведенный эксперимент может быть использован для расшифровки механизмов консервации и быстрой фоссилизации организмов.*

Экспериментальная имитация процессов захоронения – один из путей изучения поведения каолинита при взаимодействии с органическим веществом, а также расшифровки механизмов консервации и быстрой фоссилизации организмов. Интересные результаты получились при изучении захоронения раков науплии *Artemia salina* в суспензии каолинита, приготовленной на основе морской воды разной концентрации. Динамика химических процессов, сопровождающих разложение науплий, отразилась на термических кривых каолинита, полученных с помощью СТА (табл. 1; рис. 1-2). Синхронный термический анализ (СТА) проводился на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter® (Германия). Скорость нагрева 10°C/мин. Навески по 30 мг нагревались в закрытом корундовом тигле в атмосфере воздуха.

Таблица 1. Данные синхронного термического анализа каолинита

Концентрация морской воды	$T_{\max}$ 1 эндотропика, °C	ПМ 30-210°C, %	$T_{\max}$ 2 эндотропика, °C	ПМ 410-610°C, %	Содержание каолинита, %	Энталпия дегидроксилизации, Дж/г	Индекс асимметрии 2 эндотропика	$T_{\max}$ экзотропика, °C	Интенсивность экзотропика, Дж/г
1:9	132.4	23.13	545.5	9.41	67.7	210.5	1.3	982.6	7
1:4	134.2	26.81	540.8	8.95	64.4	169.6	1.5	982.4	5
1:1	130.5	32.33	534.7	8.13	58.6	151.7	1.5	982.6	4
1:0	163.4	45.86	569.5	6.69	48.1	118.7	1.6	933	0.5
22	140.9	32.12	540.3	8.56	61.6	172.2	1.3	980.2	3

ПМ – потеря массы

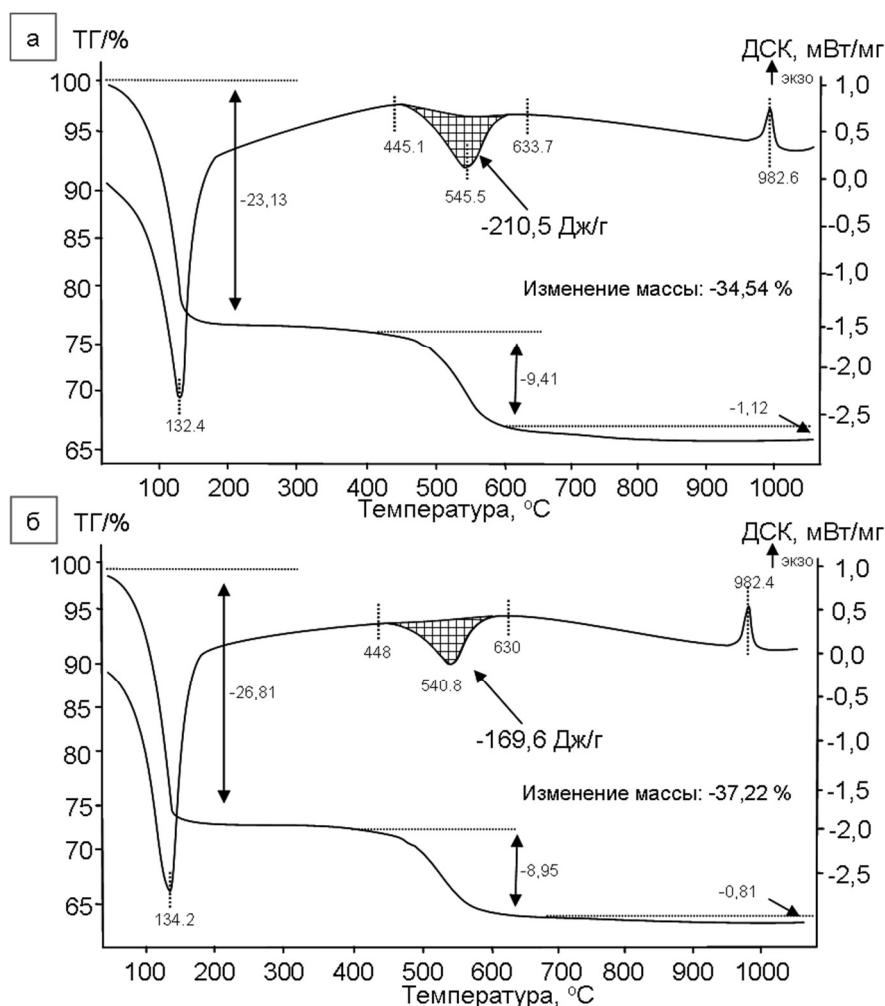


Рисунок 1 – СТА кривые каолинита. Концентрация морской воды 1:9- (а), 1:4 (б) в присутствии наупилий

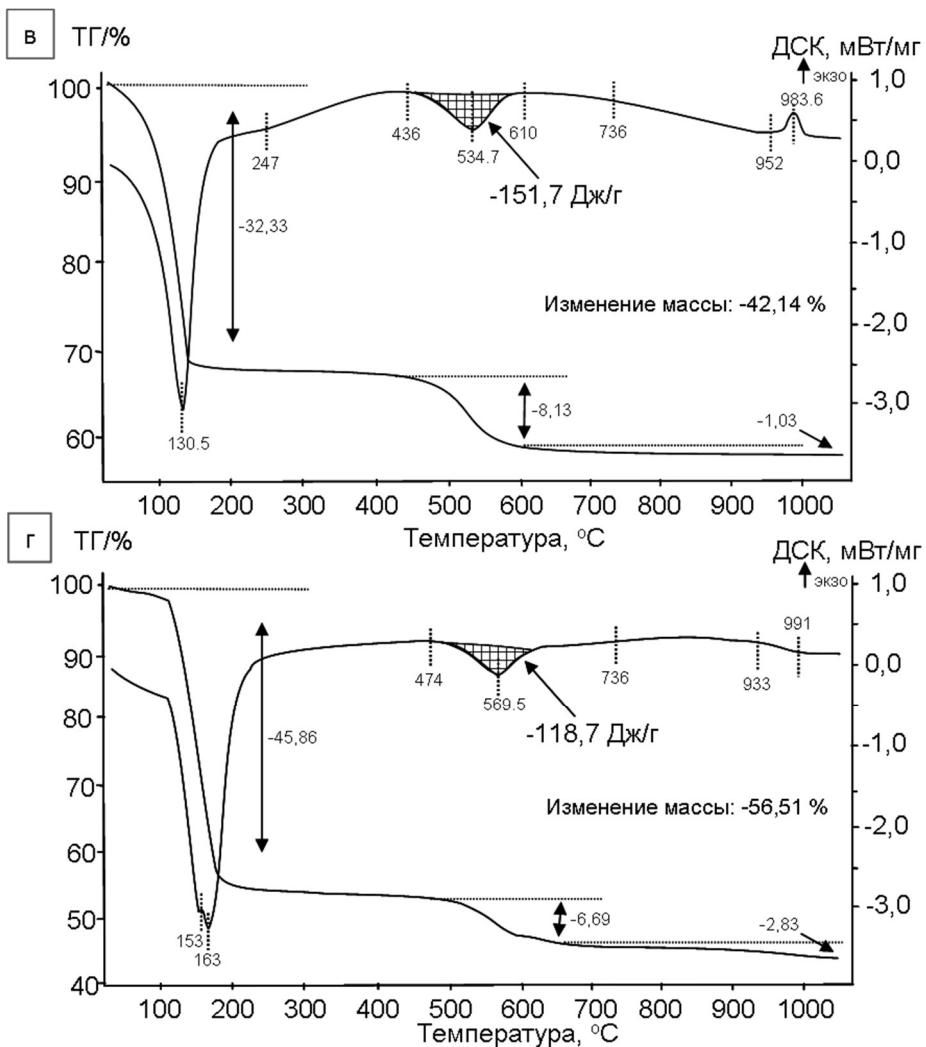


Рисунок 2 – СТА кривые каолинита. Концентрация морской воды 1:1- (Г), 1:0 (В) в присутствии наутилий

По мере увеличения концентрации морской воды в присутствии наутилий происходит растворение частиц каолинита, его диспергирование и ухудшение степени кристалличности. Об этом свидетельствует увеличение температуры максимума основного эндоэффекта каолинита, энタルпия дегидроксилизации, температура и интенсивность экзоэффекта (табл. 1) [1]. В опыте при концентрации воды 1:0 основной эндоэффект при разложении отчетливо разделяется на два – один отвечает дегидроксилизации первичного каолинита, другой – новообразованного с более совершенной структурой. Примечательно, что степень сохранности наутилий увеличивается пропорционально концентрации морской воды. Чем она выше, тем целее наутилии и тем сильнее разрушена структура каолинита. При растворении каолинита образуется аморфная алюмосиликатная фаза, идентифицируемая по эндоэффекту в интервале температур 50–200°C на кривой ДСК. Потери массы на кривой ТГ в этом интервале увеличиваются по мере растворения каолинита в концентрированной морской воде, т.е. количество аморфной фазы возрастает. Для сравнения приведены данные по растворению каолинита в концентрированной морской воде без участия органики – образец 22 (табл. 1). Наблюдается резкое различие в

содержании каолинита, его кристалломорфологических особенностях, содержании аморфной фазы в образцах с органическим компонентом и без него. Выположенный экзоэффект, связанный с разложением органического вещества на кривых ДСК каолинита, в котором сохранность науплий плохая, а каолинита хорошая проявляется в интервале температур 400-700°C, а на кривых каолинита, в котором, наоборот, сохранность науплий хорошая, а каолинита плохая – в интервале температур 700-950°C. Высвободившиеся при растворении каолинита соединения алюминия обволакивают науплий, образуя своеобразный панцирь, препятствуя этим разложению его при нагревании.

Таким образом, метод синхронного термического анализа является весьма информативным при изучении взаимодействия каолинита с раками науплии *Artemia salina* в суспензии из морской воды разной концентрации. Проведенный эксперимент может быть использован для расшифровки механизмов консервации и быстрой фосилизации организмов.

1. Бортников Н.С., Новиков В.М., Соболева С.В., Боева Н.М., Жегалло Е.А. Роль органического вещества в формировании огнеупорных глин Латненского месторождения // ДАН. 2012. Т. 444. № 3. С. 296–300.

## **CHUEVA T. R. THE USE OF A THERMAL ANALYSIS METHOD FOR PRODUCTION TECHNOLOGY DEVELOPMENT "THICK" AMORPHOUS MICROWIRES CO-ALLOY**

**Chueva T. R., Umnov P.P., Umnova N.V., Molokanov V.V.**

Russia, Moscow, Institute of Metallurgy and Material Science RAS, molokano@imet.ac.ru

*Thermal analysis method was used to assess the ability of a melt of the precursor to overcooling. The proposed technique was used to determine the precursor melting regimes of Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub> alloy, which provide production long amorphous microwires with a diameter up to 200 µm with higher ductility by Ulitovsky-Taylor method.*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ «ТОЛСТОГО» АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА СО-СПЛАВА**

**Чуева Т.Р., Умнов П.П., Умнова Н.В., Молоканов В.В.**

Россия, г. Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
molokano@imet.ac.ru

*Метод термического анализа использовали для оценки способности расплава прекурсора к переохлаждению. На основе предложенной методики определены режимы плавки прекурсоров сплава Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub>, обеспечивающие получение протяженных аморфных микропроводов диаметром до 200 мкм с повышенной пластичностью методом Улитовского-Тейлора.*

Способность к переохлаждению (ПО) является необходимым условием получения расплава в стеклообразном состоянии [1-3]. Одним из основных методов контроля способности расплавов к ПО является метод термического анализа (ТА). Целесообразность и эффективность ТА для контроля эффекта ПО подтверждена при разработке составов Fe, Co, Ni, Zr - сплавов с высокой стеклообразующей способностью [4-6]. Данные по ПО,

полученные по результатам ТА, находятся в хорошем соответствии с результатами исследования температурных зависимостей вязкости [7-8].

*Цель работы:* на основе оценки способности расплава к ПО методом ТА определить оптимальный режим плавки стержневого прекурсора для получения толстого аморфного микропровода Со-сплава с высоким уровнем механических свойств методом Улитовского-Тейлора.

Объектом исследования был выбран стержневой прекурсор диаметром 4 мм сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ . ТА образцов проведен на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution. Образцы массой 60-360 мг, помещенные в керамические тигли, подвергали термическим воздействиям по различным режимам. Микропровод получали на лабораторной установке методом Улитовского-Тейлора [9].

*Методика оценки ПО методом ТА.* Термограмма прекурсора исследуемого Со-сплава в интервале температур плавления-кристаллизации без ПО показана на рис.1.

Плавление начинается при температуре  $T_S$  и протекает в 2 налагающиеся стадии. При охлаждении расплава фиксируется 3 стадии затвердевания,  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ . В ходе экспериментов установлено, что эффект ПО расплава, возникающий после режимов термообработки (ТО), сопровождается смещением стадий  $T_{p2}$  и  $T_{p3}$  в область низких температур и их совмещением. При этом положение эффекта  $T_{p1}$  во многих случаях не изменяется. Выдержка расплава в интервале  $T_{p1}$  -  $T_{p2}$  не приводит к потере эффекта ПО для стадий  $T_{p2}$  и  $T_{p3}$ . Полагали, что стадия  $T_{p1}$  не связана с кристаллизацией, а обусловлена протеканием структурного превращения в расплаве. Поэтому ПО определяли как разность между температурой начала плавления  $T_S$  и температурой начала кристаллизации  $T_{L2}$ :  $\Delta T = T_S - T_{L2}$ .

Было отмечено, что эффект ПО фиксируется надежно. Однако, его точная количественная оценка затруднена. Из-за возможного контактного взаимодействия расплава со стенками тигля значение  $\Delta T$  может уменьшаться. В этом случае в микроструктуре образцов фиксируется наличие одного или нескольких крупных дендритов. Поэтому для назначения режима ТО принимали воспроизводимое значение  $\Delta T \geq 35^\circ\text{C}$ . На первом этапе исследования решали задачу – определить минимальную температуру перегрева расплава, при которой фиксируется эффект ПО. Использовали вариант циклического нагрева-охлаждения с последовательным повышением температуры, режим 1 (рис.2, табл.1). Термограммы, отвечающие принятым циклам, показаны на рис.3. Из полученных данных следует, что для достижения эффекта ПО, прекурсор сначала должен быть перегрет до  $1250^\circ\text{C}$  (режим 1, рис.3). Полученное значение превышает интервал необходимых значений  $1100$ - $1200^\circ\text{C}$ , обеспечивающий оптимальное соотношение вязкости расплава и стекла для ведения процесса получения микропровода.

Для определения условий выхода на заданный интервал значений рабочих температур проведена серия экспериментов по режиму 2 (рис. 4). Каждый образец нагревали до  $1250^\circ\text{C}$ , затем температуру снижали до более низкой, затем охлаждали. Результаты, приведенные в табл. 1 и на рис. 5, показывают, что принятый режим ТО обеспечивает эффект ПО во всем выбранном интервале рабочих температур и может быть опробован для капельного способа получения микропровода.

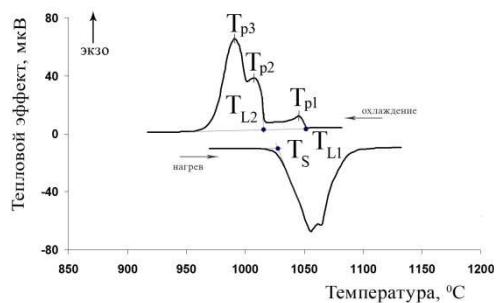


Рис.1. Термограмма прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в интервале температур плавления-кристаллизации

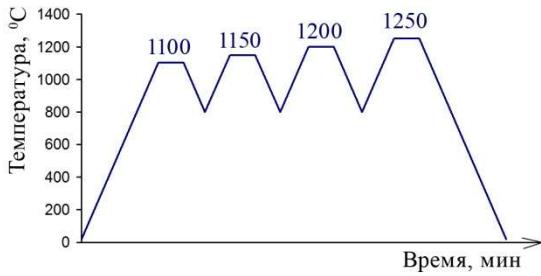


Рис.2. Схема циклического нагрева образца прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  (режим 1)

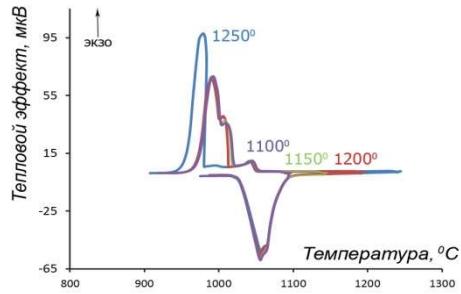


Рис.3. Термограммы прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в области плавления-кристаллизации (ТО по режиму 1)

Таблица 1. Эффект ПО расплава прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  после различных режимов ТО

№	режим ТО	скорость нагр./охл. Vн/o, К/мин	температура перегрева расплава, °C	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{L1}, ^\circ\text{C}$	$T_{L2}, ^\circ\text{C}$	величина ПО $\Delta T = T_s - T_{L2}, ^\circ\text{C}$
1	циклический нагрев с повышением температуры	20	1100	1028	1053	1021	7
			1150		1051	1018	10
			1200		1051	1013	15
			1250		1050	982	46
2	имитация режимов получения микропровода при капельном способе	20	1250 → 1100	1028	1046	992	36
			1250 → 1150		1046	993	35
			1250 → 1200		1005	980	48
3	имитация режима плавки при непрерывном способе получения микропровода	90	1150	1017	1003	970	47

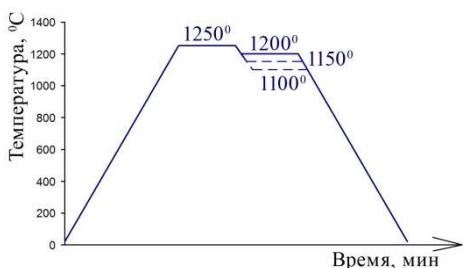


Рис.4. Схема ТО образца прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  (режим 2)

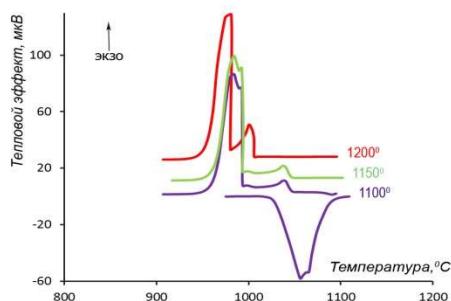


Рис.5. Термограммы кристаллизации прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  (ТО по режиму 2)

В случае использования непрерывного способа получения микропровода предварительный высокотемпературный нагрев прекурсора исключен. Процесс идет за счет непрерывного пополнения расплавляемым прекурсором ванны расплава, в которой

поддерживается постоянная рабочая температура. В этом случае скорость нагрева расплавляемого участка стержня должна быть выше скорости протекания диффузионных процессов эвтектического распада. Экспериментальную проверку осуществляли с использованием режима 3 (табл. 1). Образец в виде шарика диаметром около 3 мм нагревали с высокой скоростью до оптимальной рабочей температуры 1150°C и затем резко охлаждали.

Полученные данные показывают, что при малом объеме образца и высокой скорости нагрева/охлаждения эффект ПО расплава при охлаждении от рабочей температуры может быть получен без предварительного перегрева (рис. 6). Проверку выбранных режимов ТО проводили для капельного и непрерывного способов получения микропровода. Для запуска капельного способа прекурсор расплавляли в стеклянной трубке, перегревали до 1250°C, затем снижали температуру до 1150°C и при фиксированном расстоянии от конуса расплава до закалочного устройства изменяли скорость вытяжки. При непрерывном способе, участок стержня прекурсора длиной около 10 мм градиентно нагревался полем индуктора до рабочей температуры расплава и непрерывно перетекал в ванну с расплавом. Для обоих вариантов процессов получены протяженные образцы аморфных микропроводов диаметром до 200 мкм. Микропровода обладали повышенной пластичностью и допускали стягивание в узел без разрушения [10] (рис.7).

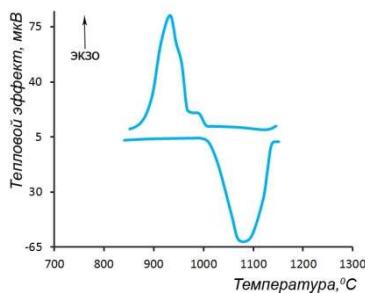


Рис.6. Термограмма прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в области плавления-кристаллизации (ТО по режиму 3)

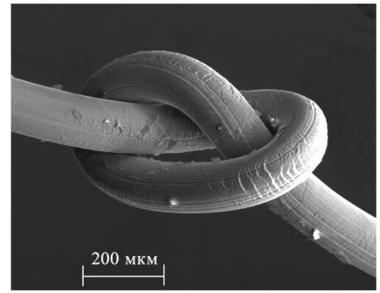


Рис.7. Узел микропровода  $d = 125 \text{ мкм}$   
сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$

Полученные результаты показывают, что метод ТА, основанный на контроле эффекта ПО расплава, может быть эффективным при выборе режимов оптимальных термических воздействий, обеспечивающих получение аморфных микропроводов больших диаметров с высоким уровнем механических свойств. С использованием предложенной методики имеется возможность контролировать все стадии получения микропровода, включая чистоту расплава исходного слитка, определение температурного интервала гомогенизации слитка, режима получения прекурсора и режимов расплавления прекурсора при ведении процесса получения микропровода.

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: Пер. с нем. –М: Мир, 1986, 558 с.
2. Мазурин О.В., Леко В.К. Стеклование. – Л: Наука, 1986, 158 с.
3. Петржик М.И., Молоканов В.В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов. Изв. РАН. Сер. Физическая, 2001, т. 65, № 10, с. 1384-1389.
4. Молоканов В.В., Петржик, М.И., Михайлова Т.Н., Попель П. С., Сидоров В.Е. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава  $\text{Fe}_{76,6}\text{Ni}_{1,3}\text{Si}_{8,6}\text{B}_{13,5}$ . Расплавы, 2000, №. 4, с. 40-48.

5. Molokanov V.V., Petrzhik M.I., Mikhailova T.N. et al. Formation of bulk (Zr,Ti)- based metallic glasses. Journal of non-crystalline solids, 1999, v. 250, pp. 560-565.
6. Молоканов В.В., Шалыгин А.И., Петржик М.И., Михайлова Т.Н. и др. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных стержней объемного аморфного сплава на основе железа. Перспективные материалы, 2003, № 3, с. 10-17.
7. Kurakova N.V., Molokanov V.V., Sterkhova I.V., Umnov P.P., Lad'yanov V.I., and Kamaeva L.V. Effect of the State of a Melt on the Glass-Forming Ability, Structure, and Properties of a Melt-Quenched Bulk amorphous Nickel-Based Alloy, Metally, 2007, No. 6, pp. 89–93.
8. Стерхова И.В., Ладьянов В.И., Камаева Л.В. О влиянии жидкой фазы на процессы затвердевания аморфообразующего расплава  $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$ . Перспективные материалы, 2010, №9, с. 247-250.
9. Умнов П.П., Молоканов В.В., Шалимов Ю.С., Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Заболотный В.Т. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010, №2, с.87-91
10. Молоканов В.В., Чуева Т.Р., Умнов П.П., Шалыгина Е.Е., Симаков С.В. “Толстые” аморфные провода в системе  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15} - \text{Ni}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ : получение, структура, свойства. Перспективные материалы, 2016, №2, с. 5-11.

**DENISOVA L.T. HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF OXIDES IN THE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  SYSTEM AT HIGH TEMPERATURES**

**L.T. Denisova, N.A. Galiahametova, Denisov V.M.**

Russia, Krasnoyarsk, Siberian Federal University

*The high-temperature heat capacity of  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  has been determined by differential scanning calorimetry. It has been found that there is a correlation between the specific heat (298 K) and the composition of oxides in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  system.*

**Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы**

**$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  при высоких температурах**

**Денисова Л.Т., Галиахметова Н.А., Денисов В.М.**

Россия, Красноярск, Сибирский федеральный университет, antluba@mail.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована высокотемпературная теплоемкость  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ . Установлено, что между удельной теплоемкостью  $C_p^0$  (298 K) и составом оксидов системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  имеется корреляция.*

Сложнооксидные соединения на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в течение уже долгого времени привлекают к себе внимание как материалы, обладающие разнообразными и во многом уникальными физико-химическими свойствами. К таким материалам относятся и оксидные соединения системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ . Несмотря на большое к ним внимание, многие свойства соединений этой системы остаются мало изученными. Это относится и к термохимическим свойствам, в частности, к теплоемкости. Данные по теплоемкости при комнатной температуре имеются только для соединения со структурой силленита [1], для соединения  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  – в области 550–800 K [2].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение термодинамических свойств  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ .

Все исследованные соединения получали твердофазным синтезом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос.ч). Исходные оксиды предварительно прокаливали на воздухе ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 923 К,  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 773 К). После перетирания стехиометрических смесей в агатовой ступке их прессовали в таблетки и отжигали на воздухе. Синтез  $\text{BiVO}_4$  детально описан в работе [3].  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  синтезированы в интервале температур 873 – 1153 К (с шагом 20 К) с выдержкой при каждой температуре по 15 ч. Полученный при каждой температуре спек перетирали и прессовали. Полученные образцы идентифицировали методом РФА на дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды).

Измерения теплоемкости проводилось на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой. В качестве эталона использовали набор сапфировых дисков ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  чистотой 99.99 %) диаметром 6 мм для  $C_p$  калибровки (сертификат NETZSCH). Состав атмосферы в рабочей камере установки контролировали с помощью масс-спектрометра QMS 403 (NETZSCH). Установлено, что погрешность измерений теплоемкости при температуре > 373 К не превышает 2.1 %. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Данные по структуре  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученные нами, приведены в табл. 1. Структуру  $\text{BiVO}_4$  идентифицировали как моноклинную (пр. гр.  $I2/b$ ,  $V = 309.73(1)$  Å<sup>3</sup>). Соединение  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  относится к семейству висмутсодержащих перовскитоподобных соединений и принадлежит к структурному типу Ауривиллиуса. Можно отметить хорошее совпадение наших и литературных данных.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\gamma$ , град	Источник
$\text{BiVO}_4$				
5.1966(5)	5.092(5)	11.704(1)	90.616(7)	[4]
5.20	5.09	11.14	90.63	[5]
5.1970(1)	5.0925(1)	11.7032(1)	90.392(1)	Настоящая работа
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$				
16.5949(3)	5.6106(1)	15.2707(3)	90.260(2)	[6]
16.0014(5)	5.6120(2)	15.2829(4)	89.756(1)	[7]
16.6062(5)	5.6130(2)	15.2837(4)	90.245(4)	Настоящая работа

Параметры элементарной ячейки соединения  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $V = 4565.5(2)$  Å<sup>3</sup>) следующие:  $a = 20.0162(4)$  Å,  $b = 11.5983(2)$  Å,  $c = 21.1137(5)$  Å,  $\beta = 111.342(1)$ °. По данным [8], для этого соединения они равны  $a = 20.023$  Å,  $b = 11.668$  Å,  $c = 20.472$  Å,  $\beta = 107.13$ °. Можно отметить, что в значениях параметров элементарной ячейки  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ , полученных нами в [8], имеется небольшое различие.

Влияние температуры на теплоемкость синтезированных соединений приведены на рис. 1. Видно, что на зависимости  $C_p = f(T)$  для  $\text{BiVO}_4$  имеется экстремум при  $T_{max} = 531.7$  К. В [4] отмечено, что в этой области происходит переход моноклинной структуры в структуру типа шеелита, кристаллизующуюся в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/a$ ). Известно, что непрерывное изменение теплоемкости  $\text{BiVO}_4$  в области экстремума говорит о переходе второго рода. Достаточно выраженная  $\lambda$  – образная форма пика свидетельствует о влиянии термодинамических флуктуаций в области перехода.

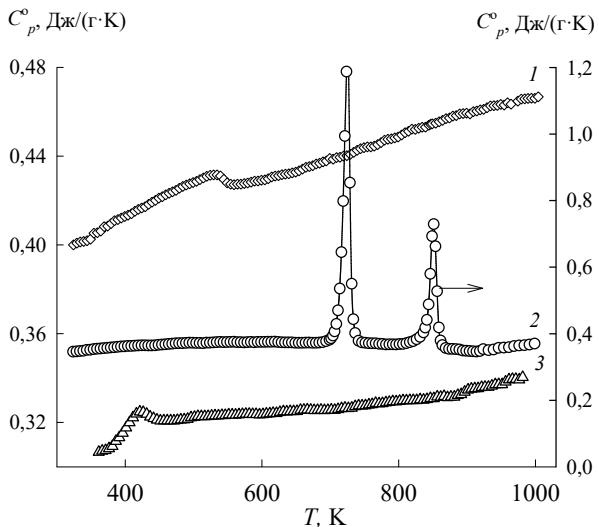


Рисунок 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{BiVO}_4$  (1),  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (2),  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  (3)

показали, что это происходит вследствие выделения кислорода. Нарушение стехиометрии по кислороду при нагреве  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  отмечено также в [10]. Согласно [11],  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  в строго стехиометрической форме получить крайне сложно, поскольку данное соединение в своем составе имеет примесь  $\text{BiVO}_4$  и образует твердый раствор (при 673 К от ~66.7 до 70.4 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). При этом переход полиморфных форм происходит в области твердого раствора, как в некотором интервале концентраций, так и температур. Отметим, что наличие примеси  $\text{BiVO}_4$  в полученном твердофазным методом  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  найдено в [10]. Наличие этой примеси в синтезированном  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  установлено и нами (менее 1 %). Можно предположить, что именно с образованием твердого раствора на основе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , а также с кислородной нестехиометрией связано некоторое различие в температурах перехода  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ .

Без учета избыточной теплоемкости в области фазовых переходов зависимость молярной теплоемкости ( $\text{Дж}/(\text{моль К})$ ) оксидных соединений от температуры может быть описана следующими уравнениями:

$\text{BiVO}_4$  (323 - 1000 К):

$$C_p = a + bT + cT^2 = (12243 \pm 0.42) + (309 \pm 0.4) \times 10^3 T - (2.70 \pm 0.61) \times 10^5 T^2 \quad (1)$$

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (323 - 610 К):

$$C_p = a + bT + cT^2 = (29200 \pm 2.46) + (4119 \pm 108) \times 10^3 T - (300 \pm 1.15) \times 10^5 T^2 \quad (2)$$

$\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  (471 - 983 К):

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 = (55693 \pm 8.96) + (4646 \pm 386) \times 10^3 T - (700 \pm 5.42) \times 10^5 T^2 + (37.78 \pm 2.48) \times 10^{-8} T^3 \quad (3)$$

Использование аппроксимирующих уравнений с помощью численного интегрирования позволяет рассчитать стандартные термодинамические функции соединений  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$  (изменение энталпии и энтропии, приведенную энергию Гиббса, удельную теплоемкость).

Следует отметить, что между удельной теплоемкостью оксидных соединений и их составом наблюдается корреляция (рис. 2).

На зависимости  $C_p = f(T)$  для  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  в области 725.2 и 852.8 К имеются экстремумы, которые можно связать с полиморфными превращениями  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ . По данным разных авторов температуры переходов  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  достаточно близки между собой: 710 и 840 К [9], 723 и 823 К (взято из графика) [7]. Процесс структурного превращения сопровождается экзоэффектами на кривой ДСК (на рис. 1 не показано) при температурах 730 и 848 К. Эти значения близки к отмеченным на кривой  $C_p = f(T)$  (рисунок 1, кривая 2). Кроме того, нами отмечено, что при нагреве образцы уменьшаются в своей массе. После опытов образцы изменяют исходный красновато-коричневый цвет на черный. Масс-спектрометрические измерения

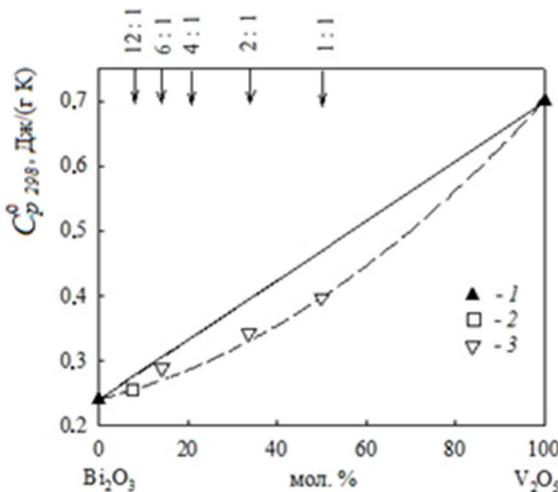


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости от состава системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ :  
1 - [12], 2 - [1], 3 - экспериментальные данные.

Наблюдаемое отрицательное отклонение значений теплоемкости от аддитивных величин (правило Неймана – Коппа) отражает изменения в частотах колебаний атомов в сложных оксидах по сравнению с простыми оксидами. Наличие зависимости теплоемкости от состава позволит уточнить малонадежные данные и оценить отсутствующие.

1. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
2. Roy M., Sahu S., Awasthi A.M. et al. Synthesis, Electrical and Thermal Properties of  $\text{Vi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11}$  ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Y}$  and  $\text{Cu}$  with  $x = 0.0$  and  $0.06$ ) Ceramics // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 1265–1271.
3. Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Чумилина Л.Г. и др. Теплоемкость и термодинамические свойства ортovanадата висмута в области температур 356–980 К // ДАН. 2016. Т. 467. № 1. С. 58–60.
4. David W.I.F., Glazer A.M., Hewat A.W. The Structure and Ferroelastic Phase Transition of  $\text{BiVO}_4$  // Phase Transit. 1979. V. 1. P. 155–179.
5. Manolikas C., Amelinckx S. Ferroelastic Domains in  $\text{BiVO}_4$  // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 60. P. 167–172.
6. Mairesse G., Roussel P., Vannir R.N. et al. Crystal Structure Determination of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  Polymorphs. Part. II :crystal structure of  $\alpha$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 861–869.
7. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal Structure of Low-Temperature form of Bismuth Vanadium Oxide Determined by Refinement of X-Ray and Neutron Diffraction Data ( $\alpha$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ) // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. № 2. P. 175–184.
8. Kashida S., Hori T. X-Ray Study of the Cation Distribution in the Ternary Oxide,  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  // J. Solid State Chem. 1996. V. 122. P. 358–363.
9. Борисов В.Н., Поплавко Ю.М., Авакян П.Б. и др. Фазовые переходы в ванадате висмута // Физ. тверд. тела. 1988. Т. 30. № 5. С. 1560–1562.
10. Mairesse G., Roussel P., Vannir R.N. et al. Crystal Structure Determination of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  Polymorphs. Part. I :  $\gamma$  and  $\beta$ – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 851–859.
11. Lee C.K., Sinclair D.C., West A.R. Stoichiometry and Stability of Bismuth Vanadate  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  Solid Solutions // Solid State Ionics. 1993. V. 62. P. 193–198.

12. Leitner J., Chuchvalem P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2003. V. 295. P. 27 – 46.

## **KALINKIN A.M. INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON SYNTHESIS OF LANTHANUM ZIRCONATE $La_2Zr_2O_7$**

**Kalinkin A.M.<sup>1</sup>, Usol'tsev A.V.<sup>2</sup>, Kalinkina E.V.<sup>1</sup>, Zvereva I.A.<sup>3</sup>, Chislov M.V.<sup>3</sup>, Nevedomskii V.N.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Apatity, The Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Scientific Center, Russian Academy of Sciences, [kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru)

<sup>2</sup>Russia, Apatity, Murmansk State Technical University, Apatity Branch, [kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru)

<sup>3</sup>Russia, St. Petersburg, Saint Petersburg State University, [irinazvereva@yandex.ru](mailto:irinazvereva@yandex.ru)

<sup>4</sup>Russia, St. Petersburg, Ioffe Physicotechnical Institute, [nevedom@mail.ioffe.ru](mailto:nevedom@mail.ioffe.ru)

*Lanthanum zirconate  $La_2Zr_2O_7$  precursor has been prepared by coprecipitation of hydroxides from nitrate solution. The effect of mechanical activation of the precursor on its thermal decomposition and  $La_2Zr_2O_7$  formation in the range of 700 to 1100°C has been investigated. It has been shown that preliminary mechanical activation of the precursor accelerates the  $La_2Zr_2O_7$  crystallization upon heating and results in formation of phase-pure lanthanum zirconate without admixtures of unreacted zirconia and lanthanum oxides.*

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА $La_2Zr_2O_7$**

**Калинкин А.М.<sup>1</sup>, Усольцев А.В.<sup>2</sup>, Калинкина Е.В.<sup>1</sup>, Зверева И.А.<sup>3</sup>, Числов М.В.<sup>3</sup>, Неведомский В.Н.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Россия, г. Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, [kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru)

<sup>2</sup> Россия, г. Апатиты, Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал, [kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:kalinkin@chemistry.kolasc.net.ru)

<sup>3</sup> Россия, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет, [irina.zvereva@spbu.ru](mailto:irina.zvereva@spbu.ru)

<sup>4</sup> Россия, г. Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, [nevedom@mail.ioffe.ru](mailto:nevedom@mail.ioffe.ru)

*Методом соосаждения гидроксидов из раствора нитратов получен прекурсор цирконата лантана  $La_2Zr_2O_7$ . Исследовано влияние механической активации прекурсора на его термическое разложение и образование  $La_2Zr_2O_7$  в области температур 700-1100°C. Показано, что предварительная механическая активация ускоряет кристаллизацию  $La_2Zr_2O_7$  при нагревании прекурсора и приводит к образованию однофазного цирконата лантана без примесей непрореагировавших оксидов циркония и лантана.*

Цирконаты редкоземельных элементов  $Ln_2Zr_2O_7$  являются перспективными материалами для применения в качестве термобарьерных покрытий, ионных проводников, диэлектрических материалов, а также как матрицы для утилизации высокорадиоактивных отходов [1,2]. При обычном твердофазном синтезе цирконата лантана требуется нагревание смеси оксидов циркония и лантана при 1500°C. Актуальной является разработка методов синтеза цирконата лантана при пониженных температурах, что может быть достигнуто на

основе применения механоактивации (МА) [3]. Целью данной работы является изучение влияния предварительной МА прекурсора, полученного соосаждением гидроксидов лантана и циркония из раствора нитратов, на синтез  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Механоактивация прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  проводили в механической ступке Fritsch Pulverisette 2 в течение 12 часов. Прокаливание исходного и механоактивированного прекурсоров проводили в изотермическом режиме в интервале температур 700–1100°C в течение 3 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Термический анализ выполняли на приборе Netzsch STA 449F1 Phoenix с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 402 Aeolos при скорости нагрева 20°C/мин в атмосфере аргона в платиновых тиглях в области температур 20–1400°C. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием микроскопа JEOL JEM-2100F.

С помощью данных ДСК, ТГ, ДТГ и масс-спектрометрического анализа газовой фазы установлены стадии разложения исходного и механоактивированного прекурсоров при нагревании, сопровождающиеся удалением летучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ). При нагревании исходного прекурсора удалению воды отвечают 2 максимума на кривой ионного тока для  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=18$ ) при 130°C и 450°C, а также соответствующие эндопики на кривой ДСК и экстремумы на кривой ДТГ. В случае механоактивированного прекурсора происходит одноступенчатое удаление воды, поскольку на кривой ионного тока ( $m/z=18$ ) имеется только один максимум при 157°C. Для кривой ионного тока  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) в согласии с данными ТГ и ДСК в целом также характерно смещение под влиянием МА четырех пиков удаления углекислого газа в область более низких температур. Важным отличием двух образцов является присутствие на кривой ДСК МА-прекурсора интенсивного экзотермического пика с максимумом 850°C, который можно отнести к кристаллизации цирконата лантана.

Данные термического анализа согласуются с результатами РФА прокаленных прекурсоров. Для обоих прекурсоров продукты рентгеноаморфны после прокаливания при 700°C. Прокаливание при 750°C приводит к появлению в рентгенограммах исходного и МА-прекурсора небольших пиков  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой флюорита. При 1100°C кристаллизуется цирконат лантана со структурой пирохлора. Для исходного прекурсора интенсивность пиков цирконата лантана с ростом температуры прокаливания в интервале 700–1100°C увеличивается постепенно, в то время как в случае МА-прекурсора кристаллизация  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  происходит в узком температурном интервале вблизи 800°C. По данным РФА по сравнению с исходным прекурсором при всех температурах прокаливания степень кристалличности образцов прокаленного МА-прекурсора заметно выше. Это свидетельствует о том, что предварительная механическая обработка прекурсора ускоряет кристаллизацию  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в процессе последующего отжига.

Следует отметить, что после прокаливания МА-прекурсора при 1100°C образуется однофазный  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , в то время как в рентгенограмме прокаленного при этой же температуре исходного прекурсора присутствуют несколько дополнительных пиков малой интенсивности, которые относятся к диоксиду циркония и оксиду лантана. По-видимому, совместно осажденные гидроксид циркония и гидроксид лантана в исходном прекурсоре не полностью диспергированы. В результате при прокаливании синтез протекает не полностью, и в виде примесей присутствуют соответствующие оксиды. Предварительная МА приводит к более полной гомогенизации прекурсора и формированию однофазного цирконата лантана после прокаливания.

С использованием метода Вильямсона-Холла по уширению пиков на рентгенограммах был рассчитан средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученного прокаливанием исходного и МА-прекурсоров. Размер

криSTALLитов цирконата лантана после прокаливания при 800-1100°C составил 15-50 нм для исходного и 43-121 нм для механоактивированного прекурсоров соответственно. Увеличение размеров кристаллитов La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полученного из МА прекурсора, связано с ускорением процесса кристаллизации.

Согласно данным ПЭМ цирконат лантана, полученный прокаливанием исходного прекурсора при 1100°C, представляет собой порошок со значительной степенью агрегирования; размеры агрегатов достигают 1-2 мкм. Размеры частиц аналогичного образца La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полученного из МА-прекурсора, на порядок меньше.

Таким образом, в работе проведен синтез цирконата лантана La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> прокаливанием прекурсора, полученного соосаждением гидроксидов лантана и циркония. Применение МА прекурсора позволяет удалять из него летучие примеси (воду и углекислый газ) при более низких температурах. В случае применения МА прокаливание прекурсора при 1000-1100°C в течение 3 ч позволяет получить однофазные порошки нанокристаллического La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Термический анализ выполнен в ресурсном центре «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» СПбГУ. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проведено в ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований №5 Отделения химии и наук о материалах РАН.

1. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. С. 1617–1623.
2. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 1197–1209.
3. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.

**KALUP A. CHARACTERIZATION OF PROPERTIES OF REAL STEEL GRADE**  
**Kalup A., Zlá S., Kawuloková M., Řeháčková L., Beňo J., Dobrovská J., Martiník O.,**  
**Smetana B.**

Czech Republic (EU), Ostrava, VŠB-Technical University of Ostrava (VŠB-TUO), Faculty of metallurgy and materials engineering (FMME), Department of physical chemistry and theory of technological processes, Ostrava-Poruba, 17. Listopadu 15/2172, 70833, [ales.kalup@vsb.cz](mailto:ales.kalup@vsb.cz)

*This paper is focused on the characterization of properties of real steel grade. For chosen steel grade, temperatures of phase transformations, latent heats, heat capacity, linear coefficient of thermal expansion and surface tension were obtained. All properties were experimentally measured and also theoretically calculated using Thermo-Calc software with TCFE7 database. Calculated and measured quantities were compared to each other and good agreement between these results was found.*

Structure and properties of steel alloys are object of extensive research [1]. Unfortunately, a lack of experimental data about these systems still persists. Some information can be found in the literature, but these data are usually incomplete [2]. Due to necessity to use exact experimental data as an input data for many simulation programs, numerical or physical models and requirements of practice (i.e. casting, welding), an investigation of steel alloys is highly topical theme.

Missing data, such as temperatures of phase transformations, heat capacity and others can be obtained using thermal analysis measurements [3]. The DTA (Differential Thermal Analysis) is one of the possible methods. Another common method is the DSC (Differential Scanning Calorimetry). The isothermal methods, “DROP” calorimetry, are also used for obtaining of studied quantities as well [4].

Also, missing data can be calculated using simulation programs. As for all calculations, it is necessary to validate their results with exact experimental data, e.g. density, enthalpy, heat capacity and other material data [5]. It is also suitable to support these data by structural and phase analysis.

Real low-carbon, low-alloyed steel grade was used for characterization. Chemical composition of this steel grade is given in Table 1.

**Table 1:** Chemical composition (wt. %).

C	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al	P	S
0.077	0.64	0.20	0.06	0.05	0.03	0.026	0.021	0.008
Sn	N	Mo	Nb	V	Ti	Ca	O	B
0.004	0.004	0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.002	0.002	<0.001

Temperatures of phase transformations and latent heats were measured using Setaram SETSYS 18<sub>TM</sub> device. Measurements were done in alumina crucibles under inert atmosphere of argon, sample mass was approximately 0.2 g, heat rate was set to 10 °Cmin<sup>-1</sup> for high temperature region and 5 °Cmin<sup>-1</sup> for low temperature region.

Heat capacity was measured using Setaram MHTC (Multi High Temperature Calorimeter) 96 Line device. Measurements were done in wide temperature region from 200 °C to 1400 °C. Sample mass was ca 12.5 g, heating rate was 5 °Cmin<sup>-1</sup>.

Measurements of linear coefficient of thermal expansion were performed using the NETZSH Dilatometer DIL 402C/7 device in wide temperature region, from room temperature to 1350 °C. Steel sample was measured under inert atmosphere of argon with heating rate set to 5 °Cmin<sup>-1</sup>.

Surface tension was measured using the sessile drop method up to 1600 °C with heating rate set to 5 °Cmin<sup>-1</sup>. Sample mass was approximately 0.5 g.

All qualities were calculated with the use of Thermo-Calc 2015a, which uses the CALPHAD approach for its calculations. All calculations made by this software can be performed only in the equilibrium-state. All calculations were performed using TCFE7 (Thermo-Calc Fe-based alloys) database, which is recommended for steels.

Four main phases (bcc, cementite, fcc and liquidus) were allowed for calculations. Used database does not have defined Sn, so all calculations were performed without this element.

### Temperatures of phase transformations

All technologically important temperatures of phase transformations, namely temperature of liquidus  $T_L$ , temperature of solidus  $T_S$ , temperature of the start of eutectoid transformation  $Ac_1$ , Curie temperature  $T_C$  and temperature of the end of  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation  $Ac_3$  were found. All temperatures are given in Table 2.

**Table 2:** Measured and calculated temperatures (°C).

Temperature	Measured	Calculated
$T_L$	$1523 \pm 1$	1525
$T_S$	$1492 \pm 1$	1480
$Ac_3$	$879 \pm 3$	872
$T_C$	$768 \pm 1$	768
$Ac_1$	$738 \pm 1$	710

Difference between measured and calculated  $T_L$  and  $T_S$  might be more than 50 °C [6]. This is often caused by settings of calculation (i.e. included elements, allowed phases).

### Latent heats

Latent heats are always connected with phase transformations. Two areas of phase transformations were investigated and corresponding latent heats were measured and calculated. First latent heat is due to melting and it is called latent heat of melting  $Q_M$ .

Second latent heat is due to eutectoid transformation,  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformation, change in heat capacity and change in magnetic properties. Latent heats of these transformations are overlapping, so the sum of them was measured. It is called low-temperature latent heat  $Q_{LT}$ .

Comparison of measured and calculated latent heats is given in Table 3.

**Table 3:** Measured and calculated latent heats ( $J \cdot g^{-1}$ ).

Latent heat	Measured	Calculated
$Q_M$	$246.7 \pm 1.2$	250.0
$Q_{LT}$	$44.9 \pm 3.7$	43.0

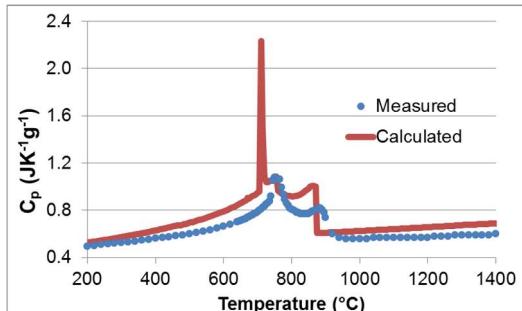
Calculation of latent heats is also highly sensitive to settings of calculation (i.e. included elements, allowed phases), so difference between measured and calculated latent heat might be more than 20 % [7].

### Heat capacity

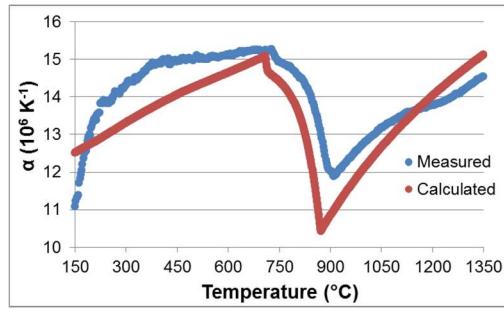
For measurements of heat capacity, pure platinum was used as a standard. Measured and calculated heat capacities are given in Figure 1.

### Linear coefficient of thermal expansion

For this paper the initial temperature  $T_0$  was 25 °C for measurement and calculation. Calculations were done according to published method [8]. Measured and calculated linear coefficient of thermal expansion is given in Figure 2.



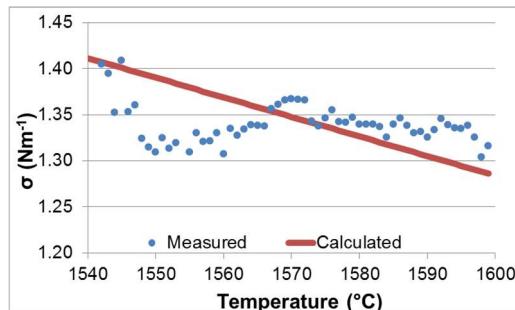
**Figure 1:** Measured and calculated heat capacity  $C_p$ .



**Figure 2:** Measured and calculated linear coefficient of thermal expansion  $\alpha$ .

### Surface tension

Calculations of surface tension were according to literature [9]. Measured and calculated surface tension is given in Figure 3.



**Figure 3:** Measured and calculated surface tension  $\sigma$ .

Temperatures of phase transformation, latent heats, heat capacity, linear coefficient of thermal expansion and surface tension of one real steel grade were obtained. Also, theoretical calculations of these properties were performed and compared with experiments.

Calculated temperatures of phase transformations, except for the temperature of eutectoid transformation, are in good agreement with experiments. Calculated latent heat, heat capacity and surface tension are in very good agreement with experimental results. Agreement between measured and calculated linear coefficient of thermal expansion is also good.

This paper was created on the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering in the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre–Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, TAČR project No. TA03011277 and student projects SP2016/90 and SP2016/103.

- [1] ŽALUDOVÁ, M. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, p. 465-471.
- [2] CARLSON, K.D., et al. *International Journal of Cast Metals Research*, 2012, vol. 25, p. 75-92.
- [3] SMETANA, B. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, p. 473-480.
- [4] RAJU, S. et al. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, vol. 465, p. 29-37.
- [5] ZLÁ, S. et al. *Metalurgija*. 2012, vol. 51, p. 83-86.
- [6] FABRICHNAYA, O. et al. *Journal of alloys and compounds*. 2016, vol. 686, p. 511-521
- [7] MIETTITINEN, J. *Metallurgical and materials transactions B*. 1997, vol. 28B, 281-297
- [8] KALUP, A., et al. In: *CEEC-TAC3*, Rostock: Academica Greifswald, 2015, 205.
- [9] KALUP, A. et al. In: *METAL 2015*, Ostrava: Tanger, 2015, 40.

## **KIRILOVICH A.K. THERMAL ANALYSIS OF DOUBLE COMPLEX SALTS OF PALLADIUM AND RHODIUM WITH NITROGEN-CONTAINING LIGANDS**

**Kirilovich A.K.<sup>2</sup>, Plyusnin P.E.<sup>1,2</sup>, Shubin Yu.V.<sup>1,2</sup>, Vedyagin A.A.<sup>3</sup>, Korenev S.V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
<sup>2</sup> Russian Federation, Novosibirsk, Novosibirsk State University, anastasiya.kiril@mail.ru

<sup>3</sup> Russian Federation, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

*The report presents the results of a study of the thermal properties of new double complex salts containing in its structure at the same time the atoms of palladium and rhodium. Synthesized compounds are promising multi-component precursors for nanoalloys preparation for the catalytic applications.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

**Кирилович А.К.<sup>2</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1,2</sup>, Шубин Ю.В.<sup>1,2</sup>, Ведягин А.А.<sup>3</sup>, Коренев С.В<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

<sup>2</sup> Россия, Новосибирск, Новосибирский государственный университет,

anastasiya.kiril@mail.ru

<sup>3</sup> Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

*В докладе представлены результаты исследования термических свойств двойных комплексных солей, содержащих в своем составе одновременно атомы палладия и родия, являющихся перспективными многокомпонентными соединениями-предшественниками для получения наноразмерных сплавов для приготовления катализаторов.*

Современные трехмаршрутные катализаторы (TWC) нейтрализации автомобильных выхлопных газов (окисление CO и углеводородов, восстановление оксидов азота) содержат в качестве активных компонентов мелкодисперсные металлические частицы Pd и Rh. Такие катализаторы работают в условиях высоких температур отработавших газов, достигающих 1000 °C и выше, при этом неизбежно происходит укрупнение активных мелкодисперсных металлических частиц, а кроме этого диффузия ионов Rh<sup>3+</sup> вглубь носителя, что приводит к быстрой потере катализической активности. В настоящее время приготовление трехмаршрутных катализаторов, как правило, ведут пропиткой по влагоемкости оксидных носителей водными растворами предшественников с последующим прокаливанием полученных образцов в различных газовых атмосферах. В качестве предшественников чаще всего используют различные соединения: H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], H<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>], PdCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Rh(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Rh(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6-x</sub>] и др. Однако использование такого подхода не гарантирует устойчивости синтезированных на поверхности носителя мелкодисперсных металлических частиц. Увеличение активности и термической стабильности Pd-Rh катализаторов может быть достигнуто, если палладий и родий будут распределены на поверхности носителя в виде сплавных ультрадисперсных частиц. При этом уменьшение размера частиц приведет к увеличению катализической активности, а образование твердого раствора существенно понизит вероятность укрупнения частиц палладия и диффузию ионов Rh<sup>3+</sup> вглубь носителя.

Перспективными многокомпонентными соединениями-предшественниками для получения наноразмерных сплавов для приготовления катализаторов являются двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе одновременно атомы палладия и родия. Ранее было показано, что термическое разложение ДКС, нанесенных на поверхность носителя, позволяет получать эти металлы в состоянии сплава (твердого раствора), что обеспечивает повышение их катализической активности и стабильности.

В докладе представлены результаты исследования термических свойств двойных комплексных соединений с азотсодержащими лигандами NH<sub>3</sub>, En, NO<sub>2</sub> и с различным соотношением металлов. Объектами исследования выступают новые двойные комплексные соли следующего состава: [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O, [PdEn<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O, [RhEn<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Pd(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O и др. Методом синхронного термического анализа (СТА) изучены процессы термолиза синтезированных ДКС в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Установлено влияние условий проведения процессов термолиза ДКС (скорость нагрева, конечная температура термолиза) в инертной и восстановительной атмосфере на фазовый состав и размер биметаллических частиц конечных продуктов термолиза. Показана возможность получения мелкодисперсных частиц твердых растворов в системе Pd-Rh с различным соотношением компонентов (рис. 1,2).

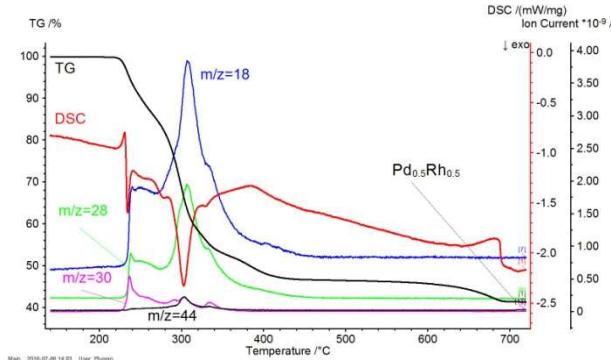


Рис. 1. Кривые термического анализа в атмосфере гелия  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$  с МС-кривыми газовыделения.

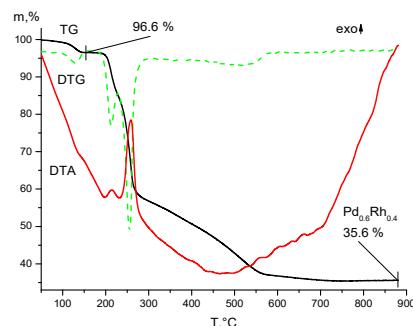


Рис.2. Кривые термического анализа  $[\text{PdEn}_2]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере гелия.

Наиболее перспективные соединения использовались для синтеза биметаллических частиц на поверхности оксидных носителей. Свойства двойных комплексных солей, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , исследованы комплексом физико-химических методов. Установлено, что в процессе термического разложения возможно получение сплавных наноразмерных биметаллических Pd-Rh частиц заданного состава, закрепленных на поверхности оксидного носителя. Активность и стабильность полученных катализитических композиций подтверждены в модельных реакциях окисления CO и гидрогенолиза C-C связи.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10192).

1. Heck R.M., Farrauto R.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. P. 443.
2. . V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, G.I. Aleshina, A.M. Volodin, A.S. Noskov, Appl.Catal., B: Environ. 90 (2009) 141–146.
3. . Vedyagin A.A., Volodin A.M., Stoyanovskii V.O., et al. // Catalysis Today. 2014. V. 238. P.80.

## KNYAZEV A.V. CHEMICAL THERMODYNAMICS OF COMPLEX OXIDES AND JOINT USE OF CALORIMETRIC, DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC METHODS FOR THE STUDY OF PHASE TRANSITIONS

Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Smirnova N.N., Knyazeva S.S., Shushunov A.N., Nipruk O.V., Krasheninnikova O.V.

Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [knyazevav@gmail.com](mailto:knyazevav@gmail.com)

*The present work presents the results of investigating complex oxides obtained in thermodynamic field over the past few years. There is realized crystal chemistry systematization of studied compounds. The temperature dependences of heat capacities at constant pressure for more than 50 compounds in a temperature interval from 7 to 350 K were studied in an adiabatic vacuum calorimeter. The description of transitions in compounds was made by means of McCallaf–Vestrum classification of physical transitions. The study of phase transitions was carried out with the use of complex physical and chemical methods such as X-ray spectroscopy and calorimetry.*

Realized crystal chemistry systematization of studied compounds allows concluding that the element with the highest oxidation number determines the forming structure, as usual for majority others complex compounds. We could sort all the compounds into three types according to structural features, that is, compounds with frame, layer and isle structures.

A sufficiently important task of the work was the estimating thermodynamic functions of the compounds with the purpose of describing processes with their participation and detecting criteria of their stability. For this purpose we choose the thermochemical schemes. As solvents concentrated nitric, hydrochloric, hydrofluoric and sulphuric acids were used. It was caused by good solubility of compounds under investigations in their solutions. The enthalpies of formation of about 250 inorganic compounds containing uranium were experimentally determined for the first time using a reaction adiabatic calorimeter. In Table 1 there are represented thermodynamic functions of formation for some compounds.

Table 1. Standard thermodynamic functions of some studied compounds.

Compound	$-\Delta_f H^\circ(298)$ (kJ/mol)	$S^\circ(298)$ (J/(mol·K))	$-\Delta_f S^\circ(298)$ (J/(mol·K))	$-\Delta_f G^\circ(298)$ (kJ/mol)
Uranium- and thorium-containing compounds				
Ba <sub>2</sub> SrUO <sub>6</sub>	2940 ± 9	287.5 ± 0.9	558.6 ± 1.1	2774 ± 9
UO <sub>2</sub> (BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2543 ± 4	174.2 ± 0.5	502.8 ± 0.7	2393 ± 4
Li(UO <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> )	2273 ± 4	178.7 ± 0.5	419.1 ± 0.7	2148 ± 5
Na(UO <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> )	2258 ± 4	167.2 ± 0.5	452.7 ± 0.7	2123 ± 5
Ca(UO <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4491 ± 8	291.8 ± 0.9	887.1 ± 1.1	4227 ± 9
Na <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4010 ± 8	451.3 ± 1.4	949.0 ± 1.5	3727 ± 9
K <sub>3</sub> Na(UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4001 ± 9	485.0 ± 1.5	955.5 ± 1.6	3716 ± 9
K <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	4030 ± 9	447.8 ± 1.3	1006.1 ± 1.4	3730 ± 9
Ca(UO <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	6781 ± 10	727.3 ± 2.2	1978.6 ± 2.3	6191 ± 10
Mn(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4422 ± 5	607.3 ± 1.8	1728.4 ± 1.9	3907 ± 5
Fe(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4285 ± 5	574.6 ± 1.7	1757.2 ± 1.8	3761 ± 5
Co(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4239 ± 5	600.7 ± 1.8	1734.0 ± 1.9	3722 ± 5
Ni(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4249 ± 5	581.4 ± 1.7	1753.1 ± 1.8	3727 ± 6
Cu(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4114 ± 5	514.2 ± 1.5	1823.8 ± 1.6	3570 ± 5
Zn(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	4330 ± 5	477.1 ± 1.4	1869.2 ± 1.5	3773 ± 5
KTh <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		336.2 ± 1.3	1186.3 ± 1.4	
KNaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		542.9 ± 1.3	1868.5 ± 1.4	
Titanium- and vanadium-containing compounds				
Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub>	2050 ± 10	108.8 ± 0.5	391.5 ± 0.6	1933 ± 10
K <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>16</sub>		457.2 ± 2.3	1542.9 ± 2.9	
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3936 ± 12	356.0 ± 1.1	930.0 ± 1.2	3658 ± 12
Pb <sub>5</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	3669 ± 15	643.0 ± 0.8	1109.5 ± 0.9	3338 ± 16
Tungsten- and antimony-containing compounds				
LiVWO <sub>6</sub>		174.1 ± 1.5	532.1 ± 1.6	
NaVWO <sub>6</sub>		184.7 ± 1.5	543.6 ± 1.6	
KSbWO <sub>6</sub>		205.9 ± 1.5	552.6 ± 1.7	
RbNbWO <sub>6</sub>		222.9 ± 1.5	538.5 ± 1.6	
CsTaWO <sub>6</sub>		221.7 ± 1.5	553.2 ± 1.7	
Co <sub>7/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> O <sub>4</sub>		153.4 ± 0.5	357.5 ± 0.6	

The temperature dependences of heat capacities at constant pressure for more than 50 compounds in a temperature interval from 7 to 350 K were studied in an adiabatic vacuum calorimeter. The obtained data allowed describing possible phase transitions and calculating absolute entropies of formation of the compounds. It is significant to note that heat capacities at constant pressure of the majority complex oxides monotonously grow with rising temperature without any visible anomalies. On the contrary, the physical transitions are observed in uranylcarbonates, uranylsulfates, several tungstates and spinels (Table 1). The description of transitions was made by means of McCallaf–Vestrum classification of physical transitions. According to this classification phenomenological all phase transitions in solids can be categorized into seven types (I, 2I, 3I, 2N, 3N, G, H).

The most widespread type of transitions in the layered compounds is isothermal (I) transitions connected with polymorphic transitions in the crystal. The polymorphism is caused by possible shifts or rotations of layers relatively to each other in the crystalline structure. Isothermal transitions are seen as “peaks” on the curve of heat capacity; the area of “peaks” is numerically equal to the enthalpy of phase transition. The physical transitions, which are more rarely met with, are H-transitions and they are observed as “humps” on the curve of heat capacity. According to physical point of view the given anomaly may be connected with “defreezing” of rotations around M–OH<sub>2</sub> bond in structures of the appropriate crystallohydrates. Furthermore, these transitions are detected for the compounds which contain in their composition the d- and f-transition elements.

The compounds Na<sub>4</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> show the G-type (glass-like) of physical transitions (Table 2). The nature of this anomaly is, probably, related to the presence of cation–cation interactions in the structure of this compound that is confirmed by us using Voronoi–Dirihle calculations of polyhedra with program complex TOPOS.

Table 2. Thermodynamic characteristics of physical transitions in compounds.

Compound	Phase transition	T <sub>tr</sub> , K	Δ <sub>tr</sub> H° (kJ/mol)	Δ <sub>tr</sub> S° (J/(mol·K))
KTh <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H	6.7		
Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub>	H	7.5		
Co <sub>7/3</sub> Sb <sub>2/3</sub> O <sub>4</sub>	H	60.3	15.8 ± 0.5	0.258±0.007
K <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	G	72		
Na <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	G	60.5	1500±3	33.0±1.0
	I	386	50200±200	130. ±3.0
K <sub>3</sub> Na(UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	I	395	800±100	2.00±0.02
K <sub>4</sub> (UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	I	403	6900±100	17.1±0.5
Mn(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	H	176	510±3	2.90±0.02
	I	238	190±3	0.80±0.02
Fe(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	H	182	200±3	1.10±0.02
Co(UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·5H <sub>2</sub> O	I	237	1920±3	8.10±0.02

It should be noted that great attention is paid to the joint use of calorimetric, diffraction and spectroscopic methods for the study of phase transitions. Significant structural changes were studied by using low-temperature and high- temperature X-ray diffraction. Slight structural changes were studied by using low-temperature infrared and Raman spectroscopy.

Thus, the calorimetric methods allowed estimating all necessary thermodynamic functions of some inorganic compounds.

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-03-00288).

**KORZUN I.V. THERMAL PROPERTIES OF QUASY-BINARY MIXTURES OF (LiCl-KCl) EUTICTIC WITH URANIUM FND LANTANIDE TRICHLORIDES**

**Korzun I.V., Dokutovich V.N., Khokhlov V.A.**

Russia, Ekaterinburg, Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Academy of Science

[minch@ihte.uran.ru](mailto:minch@ihte.uran.ru)

*The thermochemical and thermophysical properties (phase transition temperature, isobaric heat capacity, and thermal conductivity) of the promise salt media for electrochemical reprocessing of rare-earth metal raw materials and spent nuclear fuel, namely, quasi-binary mixtures of  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut}} + \text{NdCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut}} + \text{CeCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut}} + \text{UCl}_3$ , and  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut}} + \text{NdCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{UCl}_3$  were measured. The peculiarities of changing these properties with composition and ionic parameters are discussed.*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАЗИБИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЭВТЕКТИКИ  
(LiCl-KCl) С ТРИХЛОРИДАМИ УРАНА И ЛАНТАНИДОВ**

**Корзун И.В., Докутович В.Н., Хохлов В.А.**

Россия, Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

[minch@ihte.uran.ru](mailto:minch@ihte.uran.ru)

*Определены термохимические и теплофизические свойства (температура фазовых превращений, изобарная теплоемкость и теплопроводность) квазибинарных смесей  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{NdCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{CeCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{UCl}_3$  и  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{NdCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{UCl}_3$ , как перспективных солевых сред для электрохимической переработки редкоземельного сырья и отработавшего топлива ядерных реакторов. Рассмотрены особенности их изменения с составом и ионными параметрами.*

Анализ литературных данных по свойствам рабочих сред перспективных пироэлектрохимических способов переработки редкоземельного сырья и отработавшего ядерного топлива - растворов продуктов ядерных реакций (соединений актинидов и лантанидов) в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия ( $0,588 \text{ LiCl} - 0,412 \text{ KCl}$ ) показал, что многие физико-химические параметры, которые необходимы для обоснования и разработки оптимальных технологических решений, отсутствуют. В частности, это касается термохимических и теплофизических свойств расплавов квазибинарных хлоридных систем на основе этой эвтектической смеси, содержащих трихлориды урана и редкоземельных элементов.

В данном сообщении приведены и обсуждены результаты комплексного исследования квазибинарных смесей  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{NdCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{CeCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{UCl}_3$  и  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{евт}} + \text{NdCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{UCl}_3$ , включающие синтез свободных от кислородсодержащих примесей исходных солей и солевых композиций, экспериментальное определение температур их фазовых превращений, а также теплоемкости и теплопроводности расплавов этих смесей в зависимости от температуры и состава с использованием оригинальных приборов и измерительных комплексов, адаптированных к работе с галогенидными расплавами.

Термохимические исследования проводили с помощью термоанализатора STA

449С *Jupiter®* (NETZSCH), позволяющего измерить температуры фазовых переходов, теплоемкость и изменение массы солевых образцов в широком температурном диапазоне под атмосферой инертного газа (высокочистого аргона).

Экспериментальное определение теплопроводности было выполнено стационарным методом коаксиальных цилиндров, который, в настоящее время является наиболее надежным способом измерения этого теплофизического параметра в расплавленных солях при температурах от 400 до 1100 °C с погрешностью не более 3-5 %.

Результаты исследования. В качестве объектов исследования выбраны указанные выше солевые композиции, по концентрации своих компонентов приближенные к рекомендуемым в качестве электролитов для выделения актинидов и лантанидов при электрохимической переработке редкоземельного сырья и отработавшего ядерного топлива в хлоридных расплавах при температурах от 450 до 600 °C. Впервые измерены теплоемкость и теплопроводность квазибинарных систем. При анализе полученных результатов выявлены не описанные в литературе особенности изменения термических свойств с ионным составом солевых смесей.

Определены температуры ликвидуса ( $T_{\text{ликвидуса}}$ ) и солидуса ( $T_{\text{солидуса}}$ ), а также теплоемкость ( $c_p$ ) расплавов изученных солевых композиций, которая практически не меняется в интервале температур от ликвидуса до 500-550°C. Они собраны в таблице 1. Типичные кривые температурного изменения теплового потока и массы солевого образца, а также теплоемкости расплава показаны на рис.1.

Интересно, что для всех квазибинарных систем:  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{UCl}_3$  и для более сложной по составу многокомпонентной солевой композиции  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3 - \text{CeCl}_3 - \text{UCl}_3$  обнаружено не свойственное классическим бинарным солевым системам, например,  $\text{MCl} - \text{LnCl}_3$  или  $\text{MCl} - \text{AcCl}_3$ , явление – снижение температуры солидуса при повышении концентрации трихлоридов лантанидов или актинидов. Для изученных нами солевых смесей наблюдается прямая зависимость температуры солидуса (плавления) эвтектики от концентрации добавленных в эвтектическую смесь  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$  трихлоридов этих элементов, которая показана на рис. 2. Она описывается эмпирическим уравнением:  $T_{\text{пл. эвт.}} = (351,8 \pm 0,4) - (0,593 \pm 0,062) N$ , где  $N$  – концентрация трихлоридов РЗМ и урана в эвтектике  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$ .

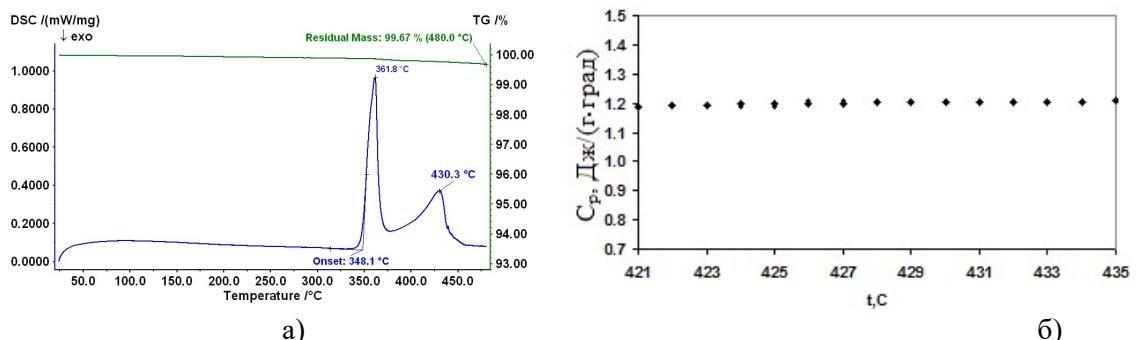


Рис. 1. Изменение теплового потока и массы солевой смеси  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + 8,8$  мол.%  $\text{CeCl}_3$  (а) и теплоемкости расплава  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + 2,5$  мол.%  $\text{UCl}_3$  (б).

Таблица 1. Температуры солидуса и ликвидуса солевых композиций, теплоемкость их расплавов.

Состав солевой смеси	$T_{\text{солидуса}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ликвидуса}}, ^\circ\text{C}$	$c_p, \text{Дж}/(\text{г град})$
(0.588LiCl – 0.412KCl) <sub>эвт</sub>	352.1	352.1	1.27
0.962(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.038NdCl <sub>3</sub>	349.7	383.8	1.18
0.912(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.088NdCl <sub>3</sub>	347.4	448.7	1.08
0.962(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.038 CeCl <sub>3</sub>	349.1	388.3	1.195
0.912(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.088CeCl <sub>3</sub>	348.1	430.3	1.11
0.975(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.025UCl <sub>3</sub>	349.9	405.9	1.19
0.899(LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> – 0.038NdCl <sub>3</sub> – 0.038CeCl <sub>3</sub> – 0.025UCl <sub>3</sub>	345.4	439.3	0.97

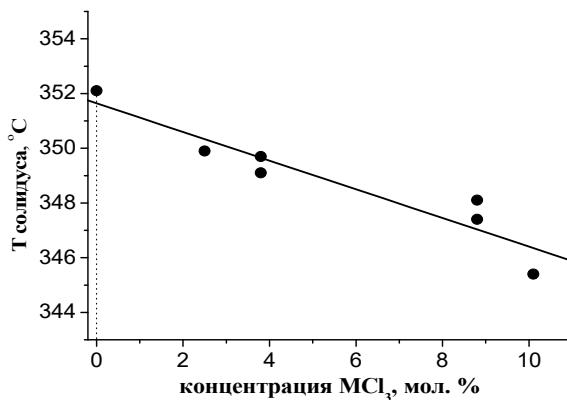


Рис. 2. Корреляция между температурой солидуса и концентрацией растворенных в эвтектике (LiCl-KCl) трихлоридов неодима, церия и урана.

Таблица Теплопроводность расплавов  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{NdCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{CeCl}_3$ ,  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{UCl}_3$  и  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + \text{NdCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{UCl}_3$  с разным содержанием трихлоридов неодима, церия и урана измерена как функция температуры. Во всех случаях она возрастает с температурой в интервале от 400 до 600  $^\circ\text{C}$  в соответствии с линейными уравнениями следующего вида:  $\lambda = \lambda_0 + b \cdot t$  ( $t$  – в  $^\circ\text{C}$ ). Эти уравнения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температурные зависимости теплопроводности расплавленных хлоридных смесей

Состав солевой смеси	$\lambda = \lambda_0 + b \cdot t$
(0.588LiCl-0.412KCl) <sub>эвт</sub>	$\lambda = 0.347 + 0.000206 \cdot t$
0.962 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.038 NdCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.139 + 0.000426 \cdot t$
0.912 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.088 NdCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.064 + 0.000511 \cdot t$
0.962 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.038 CeCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.097 + 0.000485 \cdot t$
0.912 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.088 CeCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.064 + 0.000546 \cdot t$
0.975 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.025 UCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.018 + 0.000590 \cdot t$
0.899 (LiCl-KCl) <sub>эвт</sub> + 0.038 NdCl <sub>3</sub> + 0.038 CeCl <sub>3</sub> + 0.025 UCl <sub>3</sub>	$\lambda = 0.163 + 0.000576 \cdot t$

При анализе полученных экспериментальных значений теплопроводности расплавов квазибинарных солевых смесей эвтектики  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$  с трихлоридами неодима, церия и урана мы нашли интересные корреляции, связывающие  $\lambda$  со средними значениями катионных радиусов  $r_{\text{cp}} = \sum N_i \cdot r_i$  и эффективных ионных потенциалов  $\mu_{\text{cp}} = \sum N_i \cdot (z_i/r_i)$ , а

также молярной массой  $M = \sum N_i M_i$ . Здесь  $N_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента солевой композиции;  $r_i$  – кристаллохимический радиус  $i$ -того катиона;  $z_i$  – номинальный заряд  $i$ -того катиона;  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -того компонента солевой смеси. Они имеют простой вид и могут быть выражены для 500 °C приведенными ниже линейными уравнениями:

$$\lambda = 6,58 - 6,675 r_{cp} \quad (1); \quad \lambda = 0,92 - 0,329 \mu_{cp} \quad (2); \quad \lambda = 0,67 - 0,00313 M \quad (3).$$

Эти корреляции представлены в графическом виде на рис. 3.

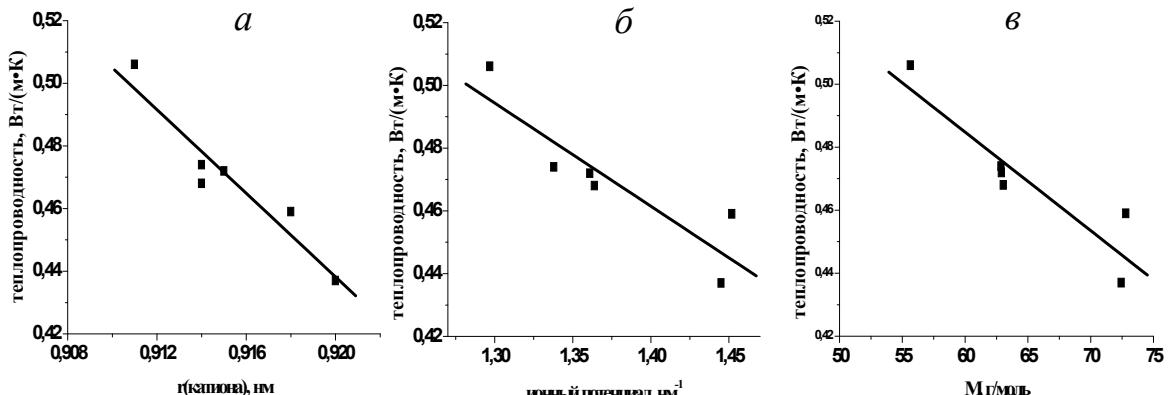


Рис. 3. Соотношение между теплопроводностью квазибинарных солевых смесей эвтектики  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}$  с трихлоридами неодима, церия и урана при  $T = 500$  °C и средними радиусами катионов (a), средними эффективными ионными потенциалами катионов (b), их молекулярной массой (c).

Мы оценили теплопроводность более сложной расплавленной смеси  $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}} + 0.038 \text{ NdCl}_3 + 0.038 \text{ CeCl}_3 + 0.025 \text{ UCl}_3$  при 500°C по уравнениям (1)-(3). Рассчитанные величины оказались равными 0,434 Вт/(м·К), 0,432 Вт/(м·К) и 0,439 Вт/(м·К), соответственно. Опытное значение равно 0,451 Вт/(м·К). Оно совпало с предсказанным в пределах экспериментальной погрешности.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, ГК № 14.607.21.0084 (УИП RFMEFI60714X0084).

## **KRASHENINNIKOVA O.V. REVEALING THE BASIC LAWS OF PHASE TRANSITIONS OF AURIVILLIUS PHASES OF DIFFERENT COMPOSITION**

**Krasheninnikova O.V., Syrov E.V., Knyazev A.V.**

Russian Federation, Nizhny Novgorod, Lobachevsky University, [okraska@gmail.com](mailto:okraska@gmail.com)

The compounds  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $m = 1$ ),  $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$  ( $m = 2$ ),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ),  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $m = 4$ ), and  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $m = 5$ ) (Aurivillius phases with the general formula  $A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ) were synthesized by the solid state reactions. We also synthesized the mixed-layer Aurivillius phases ( $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}]^{2-} [\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}'_{n-1}\text{B}'_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ,  $m = (k+n)/2$ ):  $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$  ( $m = 1.5$ ),  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  ( $m = 2.5$ ),  $\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  and  $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $m = 3.5$ ). Using the differential scanning calorimetry and the high-temperature X-ray diffraction, we studied their phase transitions. It was established that the composition of Aurivillius phases has significant influence on the Curie temperature.

Bismuth-containing layered perovskites, first described by Aurivillius, recently started to receive researchers' attention. The general formula of such compounds can be represented as  $A_m - 1 Bi_2B_mO_{3m+3}$ , where A is a combination of cations adequate for 12-coordination, e.g.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$ , etc., and B is a combination of cations suitable for octahedral coordination such as  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ , etc., m typically varies from 1 to 5. Their crystal structure can be regarded as a regular intergrowth of  $(Bi_2O_2)^{2+}$  sheets and  $(A_{m-1}B_mO_{3m+3})^{2-}$  perovskite-type packets. Moreover, the structure can consist of various ordered intergrowths. For such compounds the general formula can be represented as  $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{k-1}B_kO_{3k+1}]^{2-}[Bi_2O_2]^{2+}[A'_{n-1}B'_nO_{3n+1}]^{2-}$ , where k and n are the number of perovskite layers interleaved with  $[Bi_2O_2]^{2+}$  sheets;  $m = (k + n)/2$ . In the studied compounds there are different ions forming octahedras and ions located in large voids between them. Despite the differences in composition of studied compounds, their in-plane unit-cell parameters  $a$  and  $b$  vary slightly ( $a = 5.43 - 5.51 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.39 - 5.50 \text{ \AA}$ ) and differ a little. The structure undergoes more changes along the  $c$  axis with increasing m. We have obtained that it increases on average by  $4 \text{ \AA}$  as  $m$  increases by 0.5.

Aurivillius phases are well known for its ferroelectric properties. For ferroelectrics, the phase transition from the polar phase with few symmetrically equivalent types of the structure to the non-polar phase with only one type of the structure, is the cause of scientific and applied interest for studying them. This second-order transition with sharp changes in the symmetry of the unit-cell is characterized by a Curie temperature. It also can be called the first-order transition, because of its latent heat of transition and leap of polarization. Prophase has a tetragonal symmetry (sp.gr.  $I4/mmm$ ). Some compounds of this family are characterized by low value of enthalpy of the phase transition; that phase transition cannot be detected by using a differential scanning calorimetry method. So, the differential scanning calorimetry together and the high temperature X-ray diffraction were used for determination Curie temperatures and temperatures of melting (table 1, fig.1). We have established that the Curie temperature depends on the composition of compounds. For example,  $Bi_3NbTiO_9$  and  $Bi_4Ti_3O_{12}$  undergo a phase transition at the temperatures of 1173 and 934 K, respectively. The lower Curie temperature for  $Bi_4Ti_3O_{12}$  is due to the large number of small bismuth atoms in the cubooctahedral site of the perovskite-like packet, which leads to considerable mobility of the octahedral relative to each other. The alignment of the octahedral along the crystallographic axis  $c$  leads to raise of the unit-cell symmetry, which has influence on the electrical properties of the material. The rotation of octahedral during the phase transition requires energy, so the enthalpy of this process differs from zero.

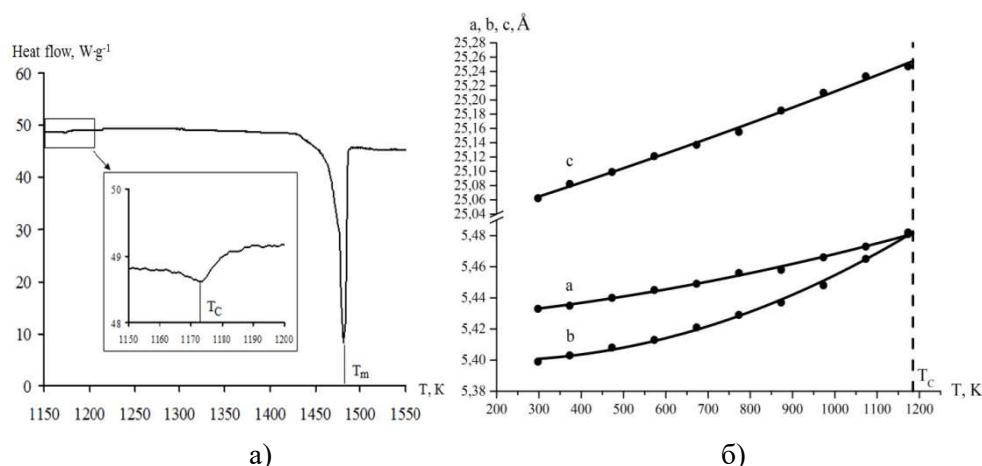
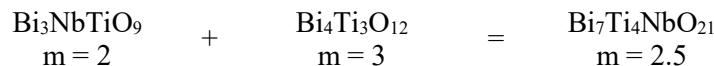


Figure 1. DSC curve (a) and temperature dependence of unit-cell parameters (b) for  $Bi_3NbTiO_9$

Table 1. Comparison of temperatures of phase transition for the studied compounds

Compound	M	Symmetry before phase transition	T <sub>tr</sub> , K	Symmetry after phase transition	T <sub>C</sub> , K	Symmetry after phase transition	T <sub>m</sub> , K
Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	1	<i>P2<sub>1</sub>ab</i>	583, 931	<i>2mm</i> <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	877 1143	<i>Fmmm</i>	1209 1352
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	1		913, 1233	<i>B2cb</i> <i>A2/m</i>			
Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	1	<i>Aba2</i>	723	<i>Amam</i>	790	<i>I4/mmm</i>	1140
Bi <sub>5</sub> TiNbWO <sub>15</sub>	1.5	<i>I2cm</i>	-	-	748	-	1443
Bi <sub>3</sub> NbTiO <sub>9</sub>	2	<i>A2<sub>1</sub>am</i>	-	-	1173	<i>Fmmm</i>	1482
Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> NbO <sub>21</sub>	2.5	<i>I2cm</i>	940	<i>Amm2</i>	1103	<i>I4/mmm</i>	1457
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	3	<i>B2cb</i>	-	-	934		1476
CaBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3.5	-	940	-	993		1465
SrBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	3.5	-	-	-	936		1548
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	4	<i>A2<sub>1</sub>am</i>	-	-	1063		1543
Ba <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	5	<i>B2cb</i>	-	-	-		1322

The multiform polymorphism is typical for monolayer compounds. The compounds Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> have one more feature: after Curie point they undergo an irreversible structural transformation into a zeolite-like monoclinic structure at 931 K and 1233 K respectively. Lower stiffness of the structure makes the restructuring possible, which leads to the formation of framework structures of the layered Aurivillius phases. Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> is the corresponding oxygen-deficient compound (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(VO<sub>3.5</sub>□<sub>0.5</sub>) and exhibits, versus temperature, three main polymorphs: monoclinic ( $\alpha$ ), orthorhombic ( $\beta$ ) and tetragonal ( $\gamma$ ). The  $\alpha$ -polymorph is stable from room temperature up to 723 K,  $\beta$  - between 723 K and 790 K and  $\gamma$  - up to the melting point around 1140 K. The phase transitions before Curie temperature also were detected for mixed layer compounds. More clearly mixed-layer Aurivillius phase can be represented as accretion of two phases with different value of m:



For the compounds Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub> and CaBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub> the first phase transition at the T<sub>tr</sub> temperature occurs between two ferroelectric phases - orthorhombic and tetragonal, the second phase transition corresponds to the Curie point and structure transformation into a tetragonal nonpolar phase. Despite the fact that the mixed-layer phase is a single compound, it behaves as two individual phases. The proof of this fact is the almost completed coincidence of temperatures of the first phase transition for the compounds with m = 2.5 and m = 3.5 at the 940 K and the Curie point for Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (m = 3). For mixed-layer phases the temperature of the second phase transition (T<sub>C</sub>) is almost corresponds to the arithmetic mean of the Curie temperatures for "classical" Aurivillius phases (Fig. 2). Probably, the structure undergoes a phase transition easier because it has already undergone some partial structure changes. The only one phase transition was detected for the compound SrBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub> at the temperature 936 K. The presence of large strontium atoms in the cubooctahedral sites in the structure of SrBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub> reduces the mobility of the octahedral. So the second phase transition is impeded and accompanied by slight structural changes, so we observed only one phase transition. We found out the Curie temperature of Aurivillius phases rises due to increasing size of atoms, located in the cubooctahedral site of the perovskite-like packet.

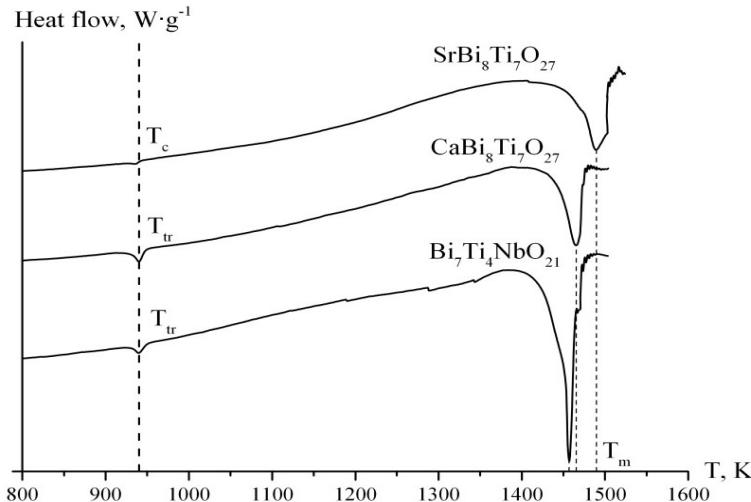


Figure 2. DSC curve for mixed-layer Aurivillius phases

The work was performed with the financial support of Special Scholarship of President of the Russian Federation (Order Number 375 of the 5<sup>th</sup> of April 2016).

**KRASNENKO T.I. INVESTIGATION OF THE THERMAL STABILITY OF THE NON-AUTONOMOUS PHASE IN THE SYSTEM  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  BY THE METHODS OF XRD, DTA, EPR, IR**

**Krasnenko T.I., Rotermel M.V., Petrova S.A.\*., Onufrieva T.A.,  
Zhuravlev N.A., Zabolotskaya E.V., Samigullina R.F.**

Russia, Yekaterinburg, Institute of Solid State Chemistry, [Krasnenko@ihim.uran.ru](mailto:Krasnenko@ihim.uran.ru)

\*Russia, Yekaterinburg, Institute of Metallurgy

In the system  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  found the presence of the surface non-autonomous phase. It was shown that the surface non-autonomous phase area of existence is in the range from 20 to 735°C and from 2,5 to 50 mol.%  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . It is suggested that the surface non-autonomous phase is generated by matrix structure of the  $\beta$ -  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  in the presence of concentration and temperature shear deformation of the monoclinic crystal lattice.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НЕАВТОНОМНОЙ ФАЗЫ**

**В СИСТЕМЕ  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  МЕТОДАМИ РФА, ДТА, ЭПР, ИК**

**Красненко Т.И., Ротермель М.В., Петрова С.А.\*., Онуфриева Т.А.,  
Журавлёв Н.А., Заболоцкая Е.В., Самигуллина Р.Ф.**

Россия, Екатеринбург, Институт химии твердого тела УрО РАН, [Krasnenko@ihim.uran.ru](mailto:Krasnenko@ihim.uran.ru)

\*Россия, Екатеринбург, Институт metallurgii УрО РАН

В системе  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  установлено наличие поверхностной неавтономной фазы. Показано, что область существования поверхностной неавтономной фазы находится в интервале от 20 до 735°C и от 2,5 до 50 мол.%  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Сделано предположение, что поверхностная неавтономная фаза генерируется матричной структурой  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  при наличии концентрационных и температурных сдвиговых деформаций моноклинной кристаллической решётки.

При структурных исследованиях  $\beta\text{-Zn}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$  наряду с рентгеновскими максимумами фазы со структурой тортвейтита, в которой кристаллизуется  $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , были обнаружены дифракционные линии слабой интенсивности, не принадлежащие ни к одной из фаз системы  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ . Полученная информация стала отправной точкой для детального определения концентрационной и температурной областей существования фазы, идентифицированной нами как неавтономной. В ряде работ [1 – 4] описано образование неавтономных поверхностных фаз (НПФ) – химически и структурно модифицированных образований на поверхности зёрен микронных размеров толщиной в десятки нм. Известно, что доля НПФ не превышает 1 – 2% от массы кристаллита, при этом самостоятельное существование вещества невозможно. Оно находится в локальном равновесии с матричной фазой и связано с ней генетически.

В настоящей работе нами проведены прецизионные структурные, термографические и спектроскопические исследования системы  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  во всей области концентраций и в интервале температур 20 – 1000°C. Для определения границ фазовых полей системы  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  синтезировано около 20 образцов с переменным шагом между составами. Образец с содержанием 2,5 мол.%  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  относится к структуре  $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . В интервале концентраций от 12,5 до 100 мол.%  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  находится область существования фазы со структурой тортвейтита (пр.гр.  $C2/m$ ).

Эта группа образцов разделяется на две части, первая из которых, содержащая  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  и состав  $\text{Cd}_{1,4}\text{Zn}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_7$ , кристаллизуется в структуре пированадата кадмия. Остальные принадлежат структуре высокотемпературной модификации пированадата цинка. Кроме того при содержании пированадата кадмия менее 50 мол.% дифракционные картины наряду с линиями основной фазы содержат несколько неидентифицируемых рефлексов, совокупность которых отнесена нами к НПФ. Образцы, содержащие 7,5 и 10 мол.%  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  являются смесью крайнего состава твёрдого раствора на основе  $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , фазы со структурой тортвейтита и следовых количеств НПФ. Таким образом, при комнатной температуре в системе  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  существуют четыре области твёрдых растворов: на основе  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , на основе  $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , на основе  $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , которая сопровождается НПФ и гетерогенная смесь последних. Фазовый состав системы  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  в интервале температур 20 – 1000°C приведён на рис. 1. В области существования твёрдого раствора на основе  $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  в интервале температур ниже 735°C до комнатной (до состава  $\text{CdZnV}_2\text{O}_7$ ) наряду с дифракционными максимумами, относящимися к  $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , присутствуют рефлексы НПФ (рис. 2). Эти составы находятся на диаграмме ниже пунктирной линии.

Для сопоставительного спектроскопического исследования выбраны составы  $\beta\text{-Zn}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7 + \text{НПФ}$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ) и  $\beta\text{-Zn}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,5; 0,6$ ). На ИК-спектрах  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$  полосы в интервале 1000 – 750  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям концевых связей V – O, 730 – 600  $\text{cm}^{-1}$  – к колебаниям мостиковых связей V – O – V. Более низкочастотное поглощение при 475 – 460  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями. Отличительной особенностью ИК-спектров составов с НПФ является хорошо выраженная полоса поглощения при 970 и 979  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{Zn}_{1,2}\text{Cd}_{0,8}\text{V}_2\text{O}_7$  и  $\text{Zn}_{1,6}\text{Cd}_{0,4}\text{V}_2\text{O}_7$  соответственно, отсутствующая для образцов, кристаллизующихся в структуре  $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Не обнаружена данная ИК-полоса поглощения и для  $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Спектры ЯМР образцов  $\beta\text{-ZnCdV}_2\text{O}_7$  и  $\beta\text{-Zn}_{1,4}\text{Cd}_{0,6}\text{V}_2\text{O}_7 + \text{НПФ}$  практически идентичны; параметры СТВ либо полностью совпадают, либо очень близки – это следствие близкого структурного и одинакового зарядового окружения атомов ванадия обоих образцов. Кроме того, поскольку ширина линии  $\Delta H$  спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  остаётся неизменной, можно говорить о постоянстве

диффузионных и колебательных степеней свободы атомов ванадия как при изменении температуры, так и при переходе к сосуществованию с НПФ.

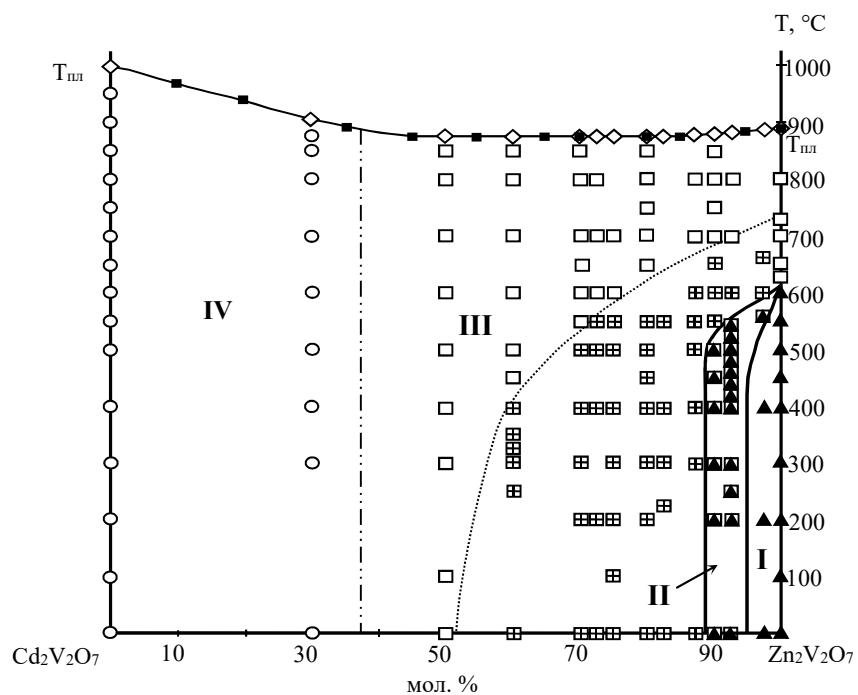


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $Zn_2V_2O_7$  –  $Cd_2V_2O_7$ :

I – твёрдый раствор на основе  $\alpha$ - $Zn_2V_2O_7$ , II – твёрдый раствор на основе  $\alpha$ - $Zn_2V_2O_7$  + твёрдый раствор на основе  $\beta$ - $Zn_2V_2O_7$ , III – твёрдый раствор на основе  $\beta$ - $Zn_2V_2O_7$ , IV – твёрдый раствор на основе  $Cd_2V_2O_7$ . Экспериментальные точки на диаграмме получены методом высокотемпературного РФА

Зарядовое состояния ионов ванадия для всех образцов системы было исследовано методом ЭПР. Для составов твёрдых растворов на основе пированадата цинка был получен спектр СТС характерный для четырёхвалентного состояния ионов ванадия (рис. 3). Вследствие того, что спектр СТС проявляется только при незначительном содержании  $V^{4+}$ , не превышающем 1 – 2%, полагаем, что ионы четырёхзарядного ванадия локализованы на поверхности зёрен. Сигнал СТС для твёрдых растворов на основе пированадата кадмия отсутствует. Поскольку сигнал СТС проявляется на спектрах образцов твёрдых растворов со структурой пированадата цинка (и с НПФ и без НПФ), можно сделать вывод, что он обусловлен особенностями структуры поверхностных слоёв обеих модификаций  $Zn_2V_2O_7$  и не принадлежит НПФ.

Для твёрдых растворов пированадата цинка, существующих с НПФ, характерной является значительная доля сдвиговых деформаций при термическом расширении, фиксируемая по изменению угла моноклинности  $\beta$ . Можно предположить, что НПФ генерируется матричной структурой, поскольку при отсутствии сдвиговых деформаций при повышении температуры и при увеличении концентрации ионов кадмия в твёрдом растворе НПФ исчезает.

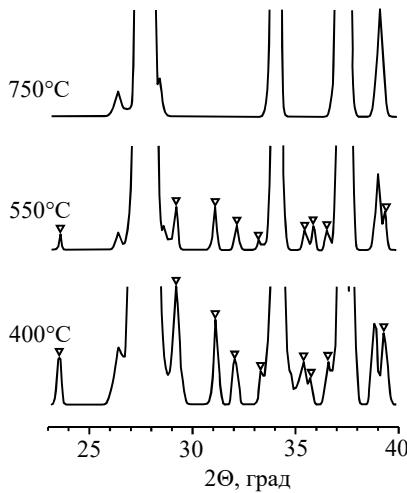


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм  $\beta$ -  
 $Zn_{1.6}Cd_{0.4}V_2O_7$  при различных  
температурах,

▽ – непроиндексированные линии

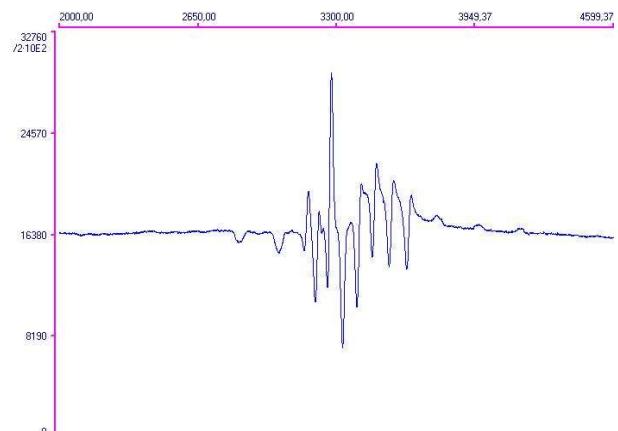


Рис. 3. Спектр ЭПР  $Zn_{1.4}Cd_{0.6}V_2O_7$

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 15-03-00901-а.

1. В.Л. Таусон. Принцип непрерывности фазообразования на минеральных поверхностях // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 5. С. 668 – 673.
2. J.E. Thomas, W.M. Skinner, R.St.C. Smart. A comparison of the dissolution behavior of troilite with other iron (II) sulfides; implications of structure // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. No 5. P. 831 – 843.
3. В.В. Гусаров. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов // Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. 1996.
4. Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем// Успехи химии. 2001. Т. 70 № 4. С. 307 – 329.

## **LOGVINOVA A.V. CRISTALLOGRAPHIC AND THERMAL PROPERTIES OF NEW TERNARY MOLYBDATES $K_5RZr(MoO_4)_6$ ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ )**

**Bazarova ZH.G.<sup>1,2</sup>, Logvinova A.V.<sup>1</sup>, Bazarov B.G.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Ulan-Ude, Baikal Institute of Nature, Logvinova\_Alexsandra@bk.ru

<sup>2</sup>Russia, Ulan-Ude, the Buryat State University

*In systems  $K_2MoO_4$  -  $R_2(MoO_4)_3$  -  $Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ) established the formation of new ternary molybdates composition  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ). New triple molybdates crystallize in the trigonal system with space group  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ . Differential scanning calorimetry in the temperature range 25 - 700 °C determined thermal characteristics of the compounds obtained.*

# КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СОСТАВА $K_5RZr(MoO_4)_6$ ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ )

Базарова Ж.Г.<sup>1,2</sup>, Логвинова А.В.<sup>1</sup>, Базаров Б.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Россия, г. Улан-Удэ, Байкальский институт природопользования,

Logvinova\_Alexsandra@bk.ru

<sup>2</sup>Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

*В системах  $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ) установлено образование новых тройных молибдатов состава  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ). Новые тройные молибдаты кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ . Дифференциальной сканирующей калориметрией в интервале температур  $25 - 700^\circ C$  определены термические характеристики полученных соединений.*

Молибдаты широко используются в различных областях современной науки и техники. Особое внимание в последние годы уделяется тройным молибдатным системам с различным набором катионов. Такие молибдаты являются перспективными из-за возможности применения их в качестве люминесцентных и лазерных материалов, твердых электролитов и других неорганических материалов.

Ранее были исследованы тройные молибдатные системы:  $Me_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Hf(MoO_4)_2$  ( $Me = Li-Cs$ ,  $R$  = трехвалентные металлы, в том числе и лантаноиды)[1 - 6]. Данные по системам  $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ) в литературе отсутствуют.

Целью работы является изучение фазообразования в системах  $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ) и синтез новых фаз  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ), а также определение кристаллографических и термических характеристик полученных соединений.

Методом рентгенофазового анализа изучено фазообразование в системах  $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ), определены квазибинарные разрезы в концентрационных треугольниках и проведена триангуляция. В системах установлено образование новых тройных молибдатов состава  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ). Новые тройные молибдаты состава  $K_5RZr(MoO_4)_6$  получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей  $K_2MoO_4$ ,  $R_2(MoO_4)_3$  и  $Zr(MoO_4)_2$  в интервале температур  $400-550^\circ C$  при ступенчатом повышении температуры с шагом  $50^\circ C$  и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки. Достижение однофазности образцов контролировали рентгенографически на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker" с использованием СиКа-излучения. Термический анализ полученных соединений проведен на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съемка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Синтезированные соединения  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc$ ) изоструктурны между собой и ранее изученному тройному молибдату  $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$  [1] (гексагональная сингония, пр.гр.  $P6_3$ ,  $Z=2$ )

Тройные молибдаты  $K_5RZr(MoO_4)_6$  ( $R = Y, Bi$ ) изоструктурны  $K_5LuHf(MoO_4)_6$  [2] и кристаллизуются в тригональной сингонии с пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ .

Вычисление и уточнение параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристальным данным изоструктурного соединения  $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$  и  $K_5LuHf(MoO_4)_6$ . Вычисление выполняли по однозначно проиндексированным линиям

порошковых рентгенограмм новых тройных молибдатов с помощью пакета программ TOPAS 4.2.

На рисунке 1 представлено хорошее совпадение теоретического и экспериментального профилей дифрактограмм  $K_5ScZr(MoO_4)_6$ .

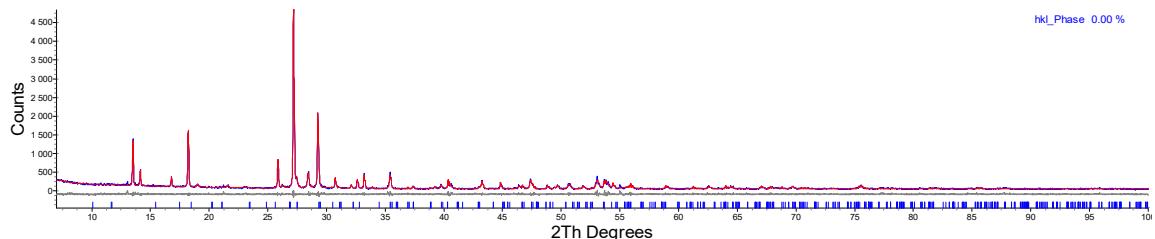


Рисунок 1. Результаты обработки рентгенограммы соединения  $K_5ScZr(MoO_4)_6$  с помощью пакета программ TOPAS 4.2: синяя линия — экспериментальные данные; красная линия — рассчитанный профиль; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям; кривая внизу — разница между экспериментальными и рассчитанными значениями

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены термические свойства полученных соединений. На кривых ДСК выявленных соединений фиксируются по два эндотермических эффекта (Рисунок 2).

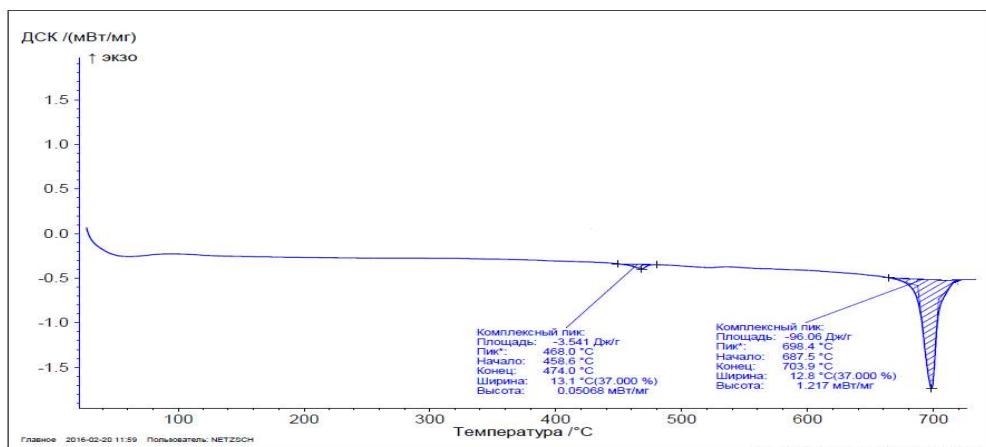


Рис. 2. Кривая ДСК соединения  $K_5CrZr(MoO_4)_6$

Первые эндоэффекты фиксируются при температурах от 460 до 510°C. Эти эндоэффекты следует отнести к наличию полиморфных переходов в образцах. Вторые эндоэффекты на кривых ДСК образцов фиксируются при температурах от 620 до 700°C и соответствуют температурам плавления. Температуры плавления образцов возрастают с уменьшением ионного радиуса (табл. 1). Соединения плавятся инконгруэнтно.

Природа первого эндоэффекта была определена на примере  $K_5BiZr(MoO_4)_6$ . Температурный цикл измерений включал 2 цикла «нагревание» и 2 цикла «охлаждение» образца (рисунок 3). Смещение температур эндоэффекта при охлаждении и нагревании образца позволяет зафиксировать температурный гистерезис ~40°C. Этот факт свидетельствует о том, что обнаруженный фазовый переход в  $K_5BiZr(MoO_4)_6$  является переходом первого рода.

Таблица 1. Температуры плавления образцов

Соединение	$T_{\text{ф.п.}}$	$T_{\text{пл.}}$
$K_5CrZr(MoO_4)_6$	468	698
$K_5FeZr(MoO_4)_6$	554	667
$K_5InZr(MoO_4)_6$	603	723
$K_5ScZr(MoO_4)_6$	587	710
$K_5YZr(MoO_4)_6$	496	654
$K_5BiZr(MoO_4)_6$	508	626

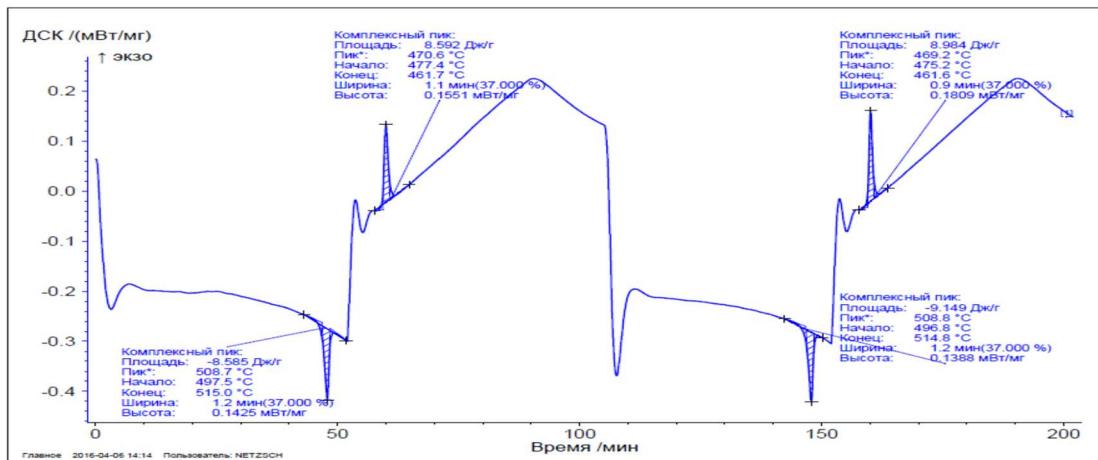


Рис. 3. Кривая ДСК нагрева и охлаждения  $K_5BiZr(MoO_4)_6$  при скорости 10 град/мин

Таким образом, при исследовании тройных систем  $K_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3 - Zr(MoO_4)_2$  ( $R = Cr, Fe, In, Sc, Y, Bi$ ) обнаружено образование новых молибдатов состава  $K_5RZr(MoO_4)_6$ , установлены оптимальные условия синтеза соединений. Изучены их кристаллографические и термические характеристики.

- Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др. // Журн. структур. хим. - 2004. - Т. 45, № 6. - С. 1038-1043.
- Романова Е.Ю., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. неорган. хим. - 2007 . - Т. 52, № 5. - С. 815-819.
- Базаров. Б.Г., Чимитова О.Д., Клевцова Р.Ф. и др.// Журн. структурн. Хим. – 2008.- Т.49, №1. – С. 58 – 62.
- Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Чимитова О.Д. и др. // Журн. неорган. Хим. – 2006. Т.51, №5. – С. 866 – 870
- Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.// Журн.неорган. хим. – 2008. Т.53, №11. – С.1910 – 1916.
- Базарова Ц.Т., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г. // Вестник Бурятского государственного университета. – 2012. - №3. – С.21 – 23.

**MUSIKHIN A.E. THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS UP TO THE MELTING POINT AND PHONON DENSITY OF STATES OF  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$**   
**Musikhin A.E., Chernyaikin I.S., Bespyatov M.A., Naumov V.N., Pischur D.P.**  
Russia, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
[musikhin@niic.nsc.ru](mailto:musikhin@niic.nsc.ru)

*The work presents a set of important characteristics of the molecular crystal  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$  based on obtained experimental heat capacity. Isobaric thermodynamic functions (entropy, enthalpy and reduced Gibbs energy) in the range 0–423 K were calculated. Phonon density of states  $g(\omega)$  was obtained using high-precision low-temperature heat capacity data. Using the information about  $g(\omega)$ , isochoric thermodynamic functions (heat capacity, entropy, internal energy and reduced Helmholtz energy) in the range 0–494 K were calculated. An anomaly of the heat capacity at 494 K was discovered, which points to the phase transition of the first kind. Molar zero-point energy, total enthalpy and total internal energy of  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$  was determined. All obtained characteristics were evaluated for accuracy.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДО ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$**   
**Мусихин А.Е., Черняйкин И.С., Наумов В.Н., Беспятов М.А., Пищур Д.П.**  
Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
[musikhin@niic.nsc.ru](mailto:musikhin@niic.nsc.ru)

*В работе представлены результаты исследования ряда важнейших характеристик молекулярного кристалла  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$  на основе полученных экспериментальных данных о теплоемкости. Вычислены изобарные термодинамические функции (энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса) в интервале 0–423 К. Восстановлена фононная плотность состояний  $g(\omega)$  исходя из данных о низкотемпературной теплоемкости. Используя информацию о  $g(\omega)$ , вычислены изохорные термодинамические функции (теплоемкость, энтропия, внутренняя энергия и приведенная энергия Гельмгольца) в интервале 0–494 К. Обнаружена аномалия в теплоемкости при 494 К, указывающая на фазовый переход I-го рода. Определена молярная энергия нулевых колебаний, полная энтальпия и полная внутренняя энергия для  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$ . Сделана оценка точности полученных характеристик.*

Бета-дикетонаты металлов широко используются в качестве предшественников при химическом осаждении из газовой фазы различных покрытий и пленок [1–4]. К этому классу относится бета-дикетонат алюминия  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$ . Например, из  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$  получают оксид алюминия [5], что очень важно для современной промышленности. При рассмотрении молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов, термодинамические характеристики во всей области существования твердой фазы требуются как при изучении параметров равновесия и стабильности системы кристалл-газ, так и для моделирования и оптимизации процессов MOCVD. Практическая потребность обуславливает необходимость исследования термодинамических и другие физико-химических свойств данного соединения. В данной работе мы демонстрируем при рассмотрении молекулярного кристалла  $Al(C_{11}H_{19}O_2)_3$  новый подход для определения ряда важнейших термодинамических характеристик на основе экспериментальных данных о теплоемкости. Вычислены изохорные и изобарные термодинамические функции. Восстановлена

плотность фононных состояний из данных о теплоемкости. Вычислена молярная энергия нулевых колебаний, полная внутренняя энергия и полная энталпия.

Образец  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  (молярная масса 576.794 г моль<sup>-1</sup>) для исследования был синтезирован и охарактеризован, как описано в нашей работе [6]. Теплоемкость этого образца была измерена в интервале 292–423 К (при более высоких температурах становятся существенными эффекты сублимации, и изменяется масса образца с повышением температуры) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения проводились на установке Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (скорость нагрева составляла 9 К мин<sup>-1</sup>; масса образца 4 мг). Результаты представлены на рис. 1. По нашей оценке экспериментальная неопределенность измерения теплоемкости составила менее 2%. При температуре 494 К наблюдается аномалия в теплоемкости, указывающая на фазовый переход I-го рода.

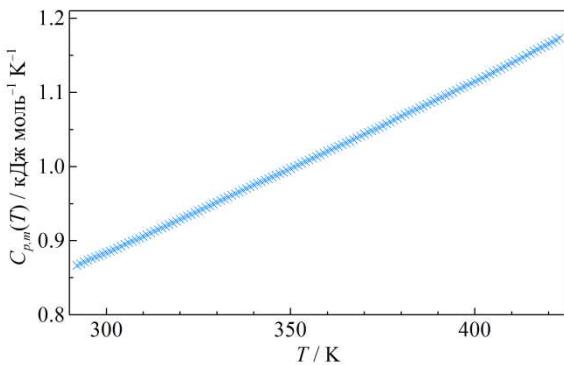


Рис. 1. Теплоемкость  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  в интервале 292–423 К по данным ДСК.

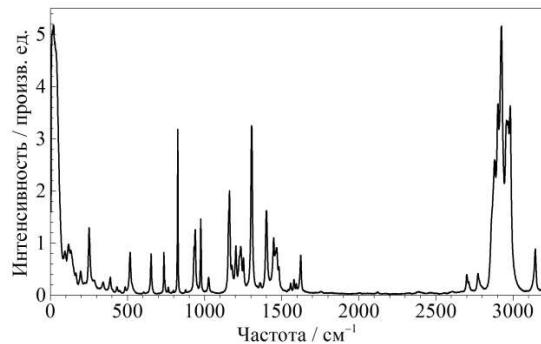


Рис. 2. Поляризованный спектр КР при 295 К для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$

Поляризованный спектр комбинационного рассеяния света (КР) для монокристаллического образца  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  (размер кристалла ~1 мм) был получен на спектрометре Lab-RAM Horiba с детектором CCD Symphony (Jobin Yvon). Мощность Ar+ лазера (488 нм) составляла 3 мВт. Измерения проводились со спектральным разрешением 0.7 см<sup>-1</sup>. Полученный КР спектр при температуре 295 К (рис. 2) соответствует исследуемому классу соединений [7].

На основе данных об экспериментальной теплоемкости  $C_p(T)$  в интервале 0–423 К (данные о  $C_p(T)$  в интервале 6–320 взяты из работы [6]) были вычислены изобарные термодинамические функции (энтропия, энталпия и приведенная энергия Гиббса), для вычисления которых предварительно было сделано сглаживание экспериментальных данных методом Румшицкого и выполнена экстраполяция к нулю температур в рамках модели Дебая.

Используя развиваемый нами метод [8,9], из экспериментальных данных о теплоемкости вычислена фононная плотность состояний  $g(\omega)$  для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ . Результаты приведены на рис. 3, на котором не показана частотная область, связанная с валентными колебаниями атомов водорода. Эти колебания априорно были учтены по данным КР спектроскопии (рис. 2) и относятся к области частот с максимумом плотности состояний при 2930 см<sup>-1</sup>. При вычислении  $g(\omega)$  в качестве нулевого приближения мы использовали функцию  $g_0(\omega)$ , имеющую постоянную плотность мод ниже граничной частоты. Расчет проводился с разрешением по частоте 64 К. Всего было проведено восемь расчетов плотности состояний с разными алгоритмами реализации итерационного процесса.

Окончательная плотность фононных состояний для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  (рис. 3) была получена путем усреднения всех восьми расчетов. Отметим, что процедура усреднения значительно подавляет случайную составляющую, которая присутствует в каждом отдельно взятом решении. Как видно из рис. 3, спектр  $g(\omega)$  имеет несколько пиков, которые включают как внутримолекулярные, так и межмолекулярные компоненты. Пик, связанный с высокой плотностью мод при малых частотах (ниже 190 K) обуславливается колебательными модами в кристалле, которые мы связываем с межмолекулярным взаимодействием. На рис. 4 приведены отклонения  $\Delta g^{(k)}(\omega)$  всех вычисленных плотностей состояний от усредненной плотности состояния  $g(\omega)$ . Можно наблюдать, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты.

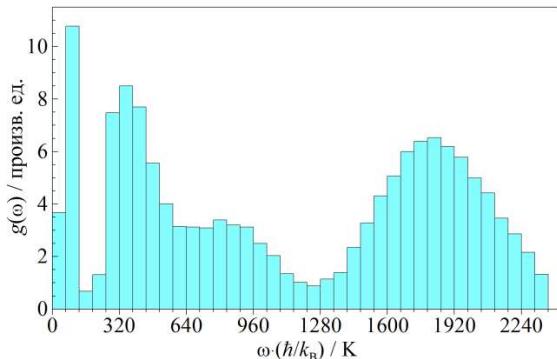


Рис. 3. Плотность фононных состояний  $g(\omega)$  для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ .

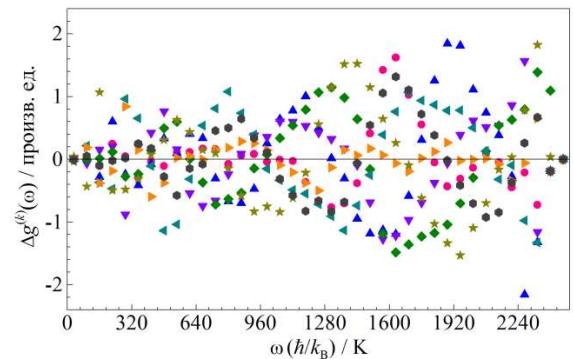


Рис. 4. Неопределенность получения  $g(\omega)$  по результатам 8-ми проведенных расчетов

Используя полученные нами результаты о восстановлении спектра  $g(\omega)$  для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ , мы вычислили теплоемкость и термодинамические функции (энтропию, внутреннюю энергию и приведенную энергию Гельмгольца) при постоянном объеме в интервале 0–494 K. На рис. 5 приведена вычисленная теплоемкость  $C_V(T)$  совместно с экспериментальными данными о  $C_p(T)$ . Мы оценили неопределенность полученных значений  $C_V(T)$  при высоких температурах – ее значение не превышало  $\pm 0.3\%$ .

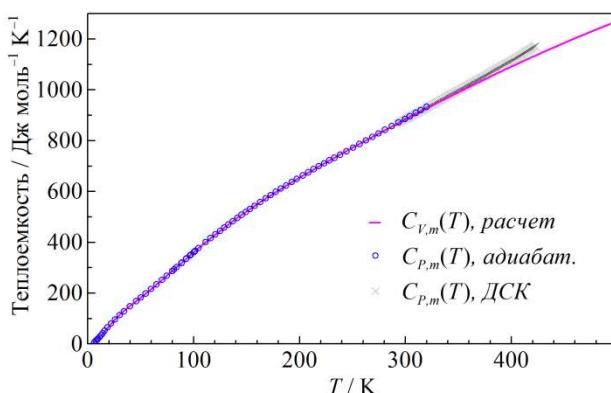


Рис. 5. Теплоемкость  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  в интервале температур 0–494 K.

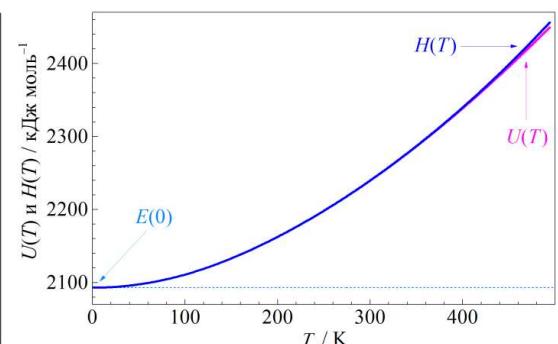


Рис. 6. Полная внутренняя энергия  $U(T)$  и полная энталпия  $H(T)$  для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ .

Для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  с учетом вклада в  $g(\omega)$  валентных колебательных мод атомов водорода были вычислены основные моменты плотности состояний. Первый момент функции  $g(\omega)$  вычисляется с точностью, которая сопоставима с неопределенностью измерения теплоемкости. Значение характеристической температуры  $\Theta_1$  (т.е. момента фононной плотности состояний, выраженного в Кельвинах) для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  составило  $1730 \pm 3$  К. Учитывая высокую точность нахождения первого момента, мы вычислили молярную энергию нулевых колебаний  $E(0)$ . Она, как известно, связана с характеристической температурой  $\Theta_1$  соотношением:

$$E(0) = \frac{3N_A nk_B}{2} \Theta_1.$$

Значение  $E(0)$  с учетом квантовых колебаний всех входящих атомов равно  $2093 \pm 4$  кДж моль $^{-1}$ , а энергия нулевых колебаний молекулы как целого составляет  $21.58 \pm 0.04$  кДж моль $^{-1}$ . Полная энталпия  $H(T)$  с учетом  $E(0)$  равна:  $H(T) = E(0) + \Delta H(T)$ , где  $\Delta H(T) = \int C_p(T) dT$ , и полная внутренняя энергия  $U(T) = E(0) + \Delta U(T)$ , где  $\Delta U(T) = \int C_V(T) dT$ . Вычисленные зависимости  $H(T)$  и  $U(T)$  приведены на рис. 6. Как видно, энергия нулевых колебаний вносит существенный вклад в  $H(T)$  и  $U(T)$  для молекулярного кристалла  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ . Мы полагаем, что при рассмотрении баланса энергий, в рамках анализа устойчивости кристаллической решетки, необходимо учитывать наличие энергии нулевых колебаний.

Таким образом, основываясь на данных об экспериментальной теплоемкости, получены важнейшие характеристики молекулярного кристалла  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ . Вычислена фононная плотность состояний  $g(\omega)$  и ее основные моменты. Сделан анализ неопределенности получения  $g(\omega)$ . Вычислены изохорные и изобарные теплоемкость и термодинамические функции  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ . Возможность вычисления с высокой точностью первого момента плотности состояний позволило определить молярную энергию нулевых колебаний  $E(0)$ . С учетом вклада  $E(0)$  мы вычислили полную энталпию и полную внутреннюю энергию для  $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ . Использованный в работе подход имеет общий характер и может быть применен при исследовании широкого круга твердых тел.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Б.А. Колесову за измерения спектра КР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-32-00884).

1. Skordas S., Papadatos F., Nuesca G., et al. // J. Mater. Res. **18** (2003) 1868–1876.
2. Pflitsch C., Viehaus D., Bergmann U., Atakan B. // Thin Solid Films **515** (2007) 3653–3660.
3. Ito A., Tu R., Goto T. // Surf. Coat. Technol. **204** (2010) 2170–2174.
4. Rodriguez Ph., Caussat B., Iltis X., Ablitzer C., Brother M. // Chem. Eng. J. **211** (2012) 68–76.
5. Мазуренко Е.А., Гурко А.Ф., Герасимчук А.И., Овсянников В.П. // Украинский химический журнал **58** (1992) 230–235.
6. Bespyatov M.A., Chernyaikin I.S., Naumov V.N., Stabnikov P.A., Gelfond N.V. // Thermochim. Acta **596** (2014) 40–41.
7. Kolesov B.A., Igumenov I.K. // Spectrochim. Acta A.-M. **40** (1984) 233–239.
8. Наумов В.Н., Тагаев А.Б., Мусихин А.Е. // Вестник НГУ, Серия: Физика **7** (2012) 102–113.
9. Naumov V.N., Musikhin A.E. // Phys. B **476** (2015) 41–49.

**NIKIFOROVA G.E. THERMAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CERIUM  
SUBGROUP LANTHANIDE ORTHOPHOSPHATES WITH THE RHABDOPHANE  
STRUCTURE**

**Nikiforova G.E., Bryukhanova K.I., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S.**  
Russia, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS  
E-mail: [gen@igic.ras.ru](mailto:gen@igic.ras.ru)

*The thermal behavior of the cerium subgroup lanthanides orthophosphates with a rhabdophane structure was studied using DSC/TG. It has been shown that the water molecules occupy positions have unequal energy, that contribute to stabilization of hexagonal phase up to 900°C. By means of adiabatic calorimetry the heat capacity of  $GdPO_4 \cdot 0,46H_2O$  was measured in the temperature range 5–340 K. Thermodynamic functions were calculated in studied temperature range.*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ  
ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ СО СТРУКТУРОЙ РАБДОФАНА**

**Никифорова Г.Е., Брюханова К.И., Хорошилов А.В., Гавричев К.С.**  
Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

E-mail: [gen@igic.ras.ru](mailto:gen@igic.ras.ru)

*Методом ДСК/ТГ изучено термическое поведение ортофосфатов лантаноидов цериевой подгруппы со структурой рабдофана. Показано, что молекулы воды находятся в энергетически неравных позициях и стабилизируют гексагональную фазу до 900°C. Измерена низкотемпературная теплоемкость  $GdPO_4 \cdot 0,46H_2O$ , и рассчитаны стандартные термодинамические функции.*

Ортофосфаты лантаноидов цериевой подгруппы в природе встречаются в виде безводного минерала монацита, имеющего моноклинную структуру (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ), и – в гидратированной форме – гексагонального рабдофана (пр. гр.  $P6222$ ,  $Z = 3$ ). Структуру обеих модификаций можно описать в виде цепочек, параллельных кристаллографической оси  $c$ , состоящих из чередующихся тетраэдров  $[PO_4]^{3-}$  и восьмивершинников ( $LnO_8$ ). Различие между структурами состоит в разной взаимной ориентации цепочек. В гексагональной структуре цепочки имеют высокосимметричное расположение и образуют каркасную структуру с каналами вдоль оси шестого порядка (диаметром около 5 Å), в которых могут размещаться до 0,5 молекул  $H_2O$  на молекулу  $LnPO_4$  [1]. В моноклинной структуре цепочки расположены менее симметрично, образуя компактную пространственную сетку. Удаление воды из структуры рабдофана приводит к переходу от гексагональной упаковки к моноклинной без коренной перестройки структуры (и изменения координационного числа), а за счет смещения отдельных кристаллографических плоскостей. Вопрос о природе воды в структуре рабдофана и о возможности получения безводной гексагональной фазы остается открытым.

Данное исследование посвящено изучению термической и термодинамической стабильности структуры рабдофана, а также выявлению факторов, влияющих на границы существования гексагональной фазы.

Для получения ортофосфатов лантаноидов со структурой рабдофана с разным содержанием воды использовали два способа синтеза:

- 1) методом осаждения из раствора (при комнатной температуре и  $pH \approx 7$  с последующим промыванием осадка и сушкой при 90°C) получали наноразмерные образцы  $LnPO_4 \cdot xH_2O$ ,

которые содержали не только кристаллогидратную воду, а также до 1.5 молей  $\text{H}_2\text{O}$ , сорбированной на поверхности.

2) гидротермальным методом (при  $\text{pH} \approx 1$ , варьируя температуру и время синтеза в зависимости от атома лантаноида) удалось получить гексагональные образцы, содержащие только кристаллогидратную воду и не имеющие каких-либо поверхностных примесей. Эти образцы имели форму столбчатых кристаллов, длиной до 1.5 мкм.

Структуру образцов определяли методом рентгенофазового анализа. Размер частиц рассчитывали по уширению дифракционных максимумов по формуле Шеррера, а также по данным растровой электронной микроскопии. Отсутствие примесей и количество воды в образцах контролировали с помощью кривых ДСК/ТГ.

Известно, что при нагревании образцов  $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  происходит удаление сначала сорбированной, а затем кристаллогидратной воды из структуры рабдофана. Однако, несмотря на почти полное удаление воды из структуры, гексагональная структура сохраняется до температуры 800–900°C, при которой происходит структурное превращение в моноклинную модификацию [2]. Для того чтобы оценить энергию дегидратации кристаллизационной воды, образцы  $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  изучали с помощью циклического измерения ДСК/ТГ в режиме: нагрев до  $t_1$  – охлаждение – нагрев до 500°C. На рис.1 видно, что при повторном нагреве дегидратация начинается только при  $t_1$ , то есть молекулы воды в структуре рабдофана находятся в энергетически неравных позициях, и можно предсказать наличие сильно связанной воды, стабилизирующей гексагональную структуру вплоть до 900°C.

Данное предположение можно проверить путем изотермического отжига охарактеризованного образца при температуре, близкой к температуре структурного превращения. Для исследования был выбран образец  $\text{GdPO}_4 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ , не содержащий поверхностной воды, и характеризующийся четким экзоэффектом на кривой ДСК при температуре 916°C. Измерения проводили на установке синхронного термического анализа 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch в режиме: нагрев до  $t_2$  – выдержка в течение 15 часов (изотермический режим в атмосфере аргона) – охлаждение – повторное измерение ДСК/ТГ. Температуру терmostатирования выбирали на 100–200°C ниже температуры экзоэффекта:  $t_2 = 700$  и 800°C.

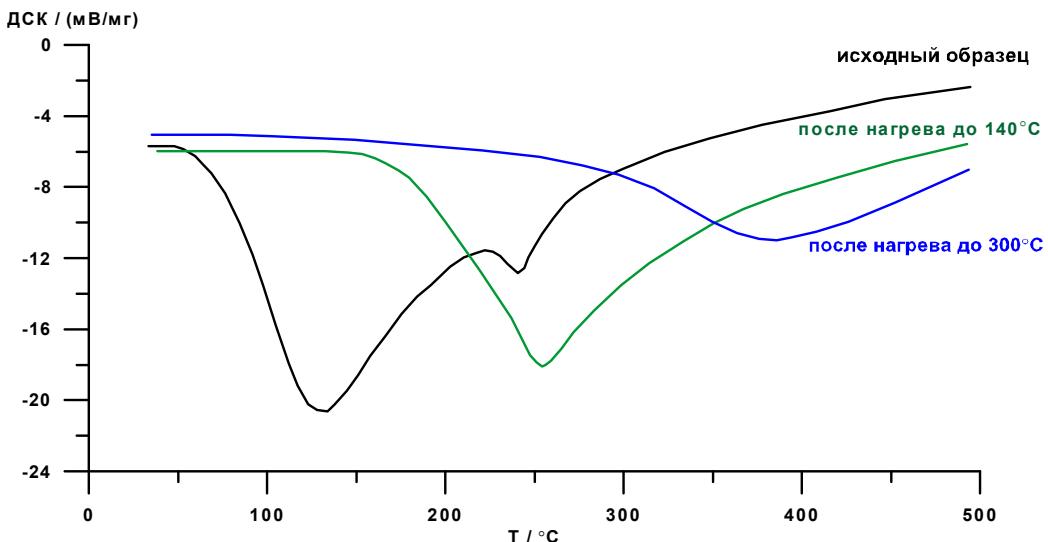


Рис. 1. Кривые ДСК наноразмерного образца  $\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , полученные в циклическом режиме.

При увеличении масштаба до величины аппаратного разрешения на кривой ДСК удалось зафиксировать растянутый во времени экзоэффект, который начался примерно через два часа после выхода на режим  $t_2$  и продолжался в течение 3-7 часов. Далее кривая ДСК вышла на базовую линию, несмотря на то, что образец находился при  $t_2$  ещё в течение семи часов (Рис.2).

Повторный нагрев показал, что образец всё ещё содержит небольшое количество кристаллизационной воды (вкладка к Рис.2). Данные рентгенофазового анализа подтвердили, что в структуре рабдофана присутствуют сильно связанные молекулы воды, стабилизирующие гексагональную фазу (Рис.3), и, несмотря на экзотермический характер, структурное превращение рабдофан – монацит не является автокатализитическим.

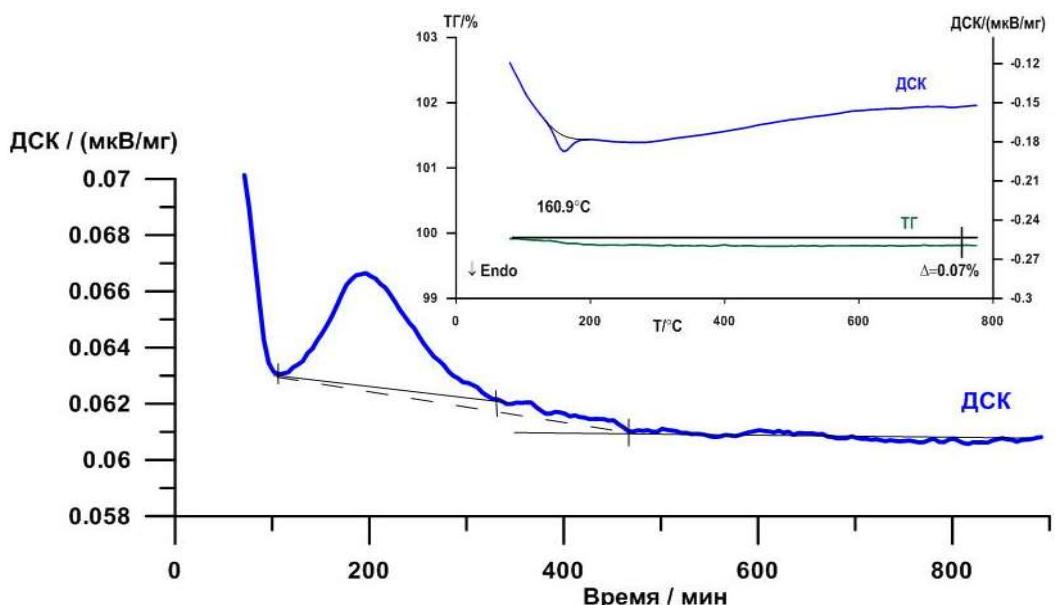


Рис. 2. ДСК образца  $\text{GdPO}_4 \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$  в изотермическом режиме при  $800^\circ\text{C}$  и ДСК/ТГ образца при повторном нагревании (на вкладке).

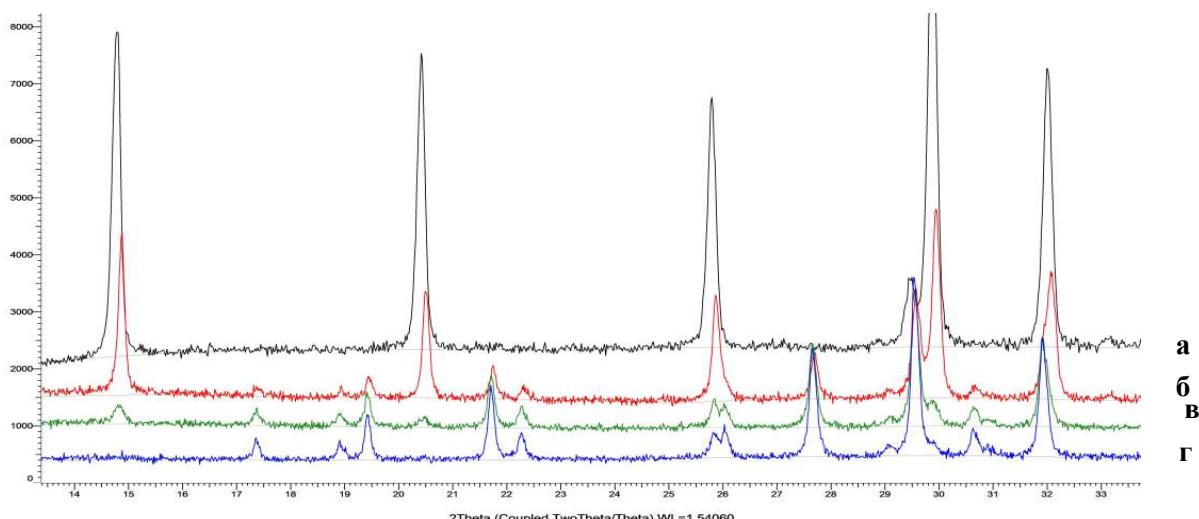


Рис.3. Дифрактограммы образца  $\text{GdPO}_4 \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$ : а- исходный образец со структурой рабдофана; б- после изотермического отжига при  $700^\circ\text{C}/15\text{ часов}$ ; в- после изотермического отжига при  $800^\circ\text{C}/15\text{ часов}$ ; г- после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  (монохлинная фаза).

ДТА/ТГ исследование образцов со структурой рабдофана, полученных разными способами и имеющих разный размер частиц, показало, что размерный фактор сильно влияет на температуру структурного превращения, однако не оказывает никакого влияния на величину экзоэффекта.

Для расчета термодинамической устойчивости гексагональной фазы была измерена температурная зависимость теплоемкости образца  $\text{GdPO}_4 \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$  в интервале 5–340 К, и рассчитаны стандартные термодинамические функции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН И14П-5 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН.

[1] Mooney R. C. L., X-Ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals. I. Hexagonal Modification, *Acta Cryst.* 3 (1950) 337–340.

[2] Kijkowska R., Thermal Decomposition of Lanthanide Orthophosphates Synthesized through Crystallisation from Phosphoric Acid Solution, *Thermochimica Acta* 404 (2003) 81–88.

## **PAKHOMOV R.A. RESEARCH OF REDUCING ABILITY OF COALS WITH THE USE OF THERMOGRAVIMETRY**

**Pakhomov R.A., Starykh R.V.**

*Some types of solid mineral coals with different levels of organic metamorphism are investigated with the use of thermogravimetry. The content of volatile compounds are, ash percentage, carbon content are defined.*

*Comparison of oxidation rate for different types of coals is made. On the basis of received results the working efficiency of different types of carbon mineral coals as a solid reducing agents at high and low temperatures is estimated.*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕМОГРАВИМЕТРИИ ПРИ ОЦЕНКЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДИСТОГО МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА**

**Пахомов Р.А., Старых Р.В.**

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого»

e-mail: pakhomovra@gmail.com

С использованием метода термогравиметрического анализа исследованы некоторые типы углеродистого минерального топлива. Исследован кокс и каменные угли различной стадии зрелости. Определено содержание летучих компонентов, углеродной составляющей, зольность топлива. Произведено сравнение темпа окисления различных типов топлива кислородом газовой фазы. На основании полученных данных сделаны выводы об эффективности использования исследованных типов углеродистого минерального топлива в качестве твердого восстановителя при высоких и низких температурах.

Твердофазный восстановительный обжиг довольно часто используется в металлургии. Наиболее распространенным агрегатом для реализации данного процесса является вращающаяся трубчатая печь. В качестве твердого восстановителя в большинстве случаев используется твердое углеводородное топливо.

Существует большое количество различных видов твёрдого углеводородного топлива, различающихся физическими, химическими и технологическими свойствами. В зависимости от этих характеристик разработано множество классификаций, основанных на

различии составов, мест залегания, теплотворной способности и др. Изменение содержания и состава летучих, различие пористости, зольности, содержания влаги в твердом углеводородном топливе будет отражаться на показателях восстановления оксидных материалов при реализации твердофазного восстановительного обжига.

Задачей настоящей работы является оценка влияния природы углеродной составляющей твердого углеводородного топлива на показатели восстановления. Исследования выполнены с использованием методов термического анализа.

Исследованы 5 видов восстановителей, относящихся к разным классам: бурым, каменным, древесным, искусственным углем и антрацитам - таблица 1.

Содержание основных компонентов в исследованных восстановителях определялось авторами работы в ходе предварительных высокотемпературных экспериментов.

Как видно, исследованные вещества сильно отличаются содержанием золы, летучих компонентов и нелетучего остаточного углерода.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в исследованных восстановителях

Тип восстановителя	Летучие, % масс	Углерод, % масс	Зола, % масс
Антрацит	1,5-2,3	82,4-90,2	8,3-15,0
Бурый уголь	41,8-44,2	14,4-17,8	38,4-41,3
Древесный уголь	4,5-6,7	74,5-83,8	11,7-18,8
Кокс	0,1-0,3	83,3-84,5	15,4-16,6
Бачатский уголь	19,8-19,9	63,1-66,2	13,9-16,9

Выдвинуто предположение: чем активнее окисляется углеродсодержащее вещество кислородом воздуха, тем более эффективным восстановителем оксидов будет это вещество. Другими словами, предложена методика косвенной оценки эффективности твердых восстановителей при изменении температуры.

Для оценки условной скорости окисления кислородсодержащим газом, предложена температурная программа исследований, представленная на рисунке 1.

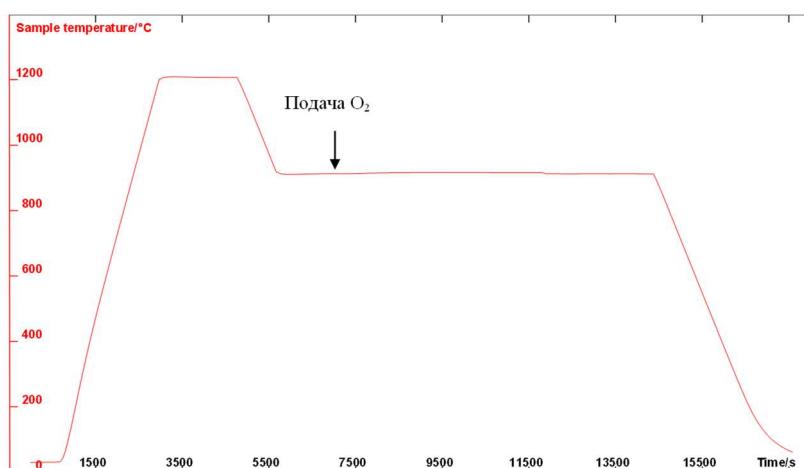


Рисунок 1 Температурная программа исследования углеродсодержащих материалов

Исследования проводились на термоанализаторе SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750 (Setaram, Франция). Проведение экспериментов начиналось с кратковременной

выдержки при комнатной температуре. После чего осуществлялся нагрев до 1200°C в инертной атмосфере для удаления летучих составляющих восстановителя. Скорость нагрева составляла 40 °C/мин., также как и при комнатной температуре осуществлялась температурная выдержка. Затем температура образца снижалась до температуры исследования, и производилась подача кислорода. По завершении температурной выдержки материал охлаждался вместе с печью. Температуры плато длительностью 120 минут составляли 500, 600, 700, 900 и 1100°C. Масса навески – 32 – 48 мг, крупность частиц – 600 мкм. На основе обработки полученных термогравиметрических зависимостей оценивалась скорость окисления углерода 5 различных типов твердых восстановителей. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 2.

Результаты, представленные на рисунке 2, показывают, что наиболее интенсивно при высокой температуре окисляется кокс, несколько ниже скорость окисления антрацита и древесного угля, что позволяет их считать лучшими восстановителями при температурах выше 900 °C . Низшая скорость окисления наблюдается у бурого угля: наблюдаемая скорость в 1,5-2 раза ниже скорости окисления других исследованных восстановителей, кроме того, при увеличении температуры сверх 850 – 900°C скорость окисления бурого угля практически не меняется.

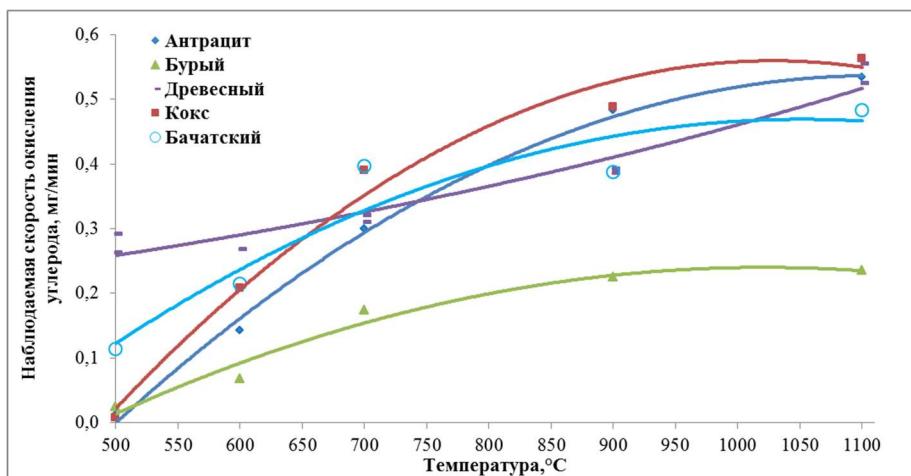


Рисунок 2. Зависимости скорости окисления углеродной составляющей восстановителей от температуры

Однако скорости окисления антрацита при температуре ниже 900°C, а кокса при температуре ниже 700°C существенно снижаются, и в диапазоне 500-700°C лучшими восстановителями будут являться древесный уголь и каменный уголь Бачатского месторождения. Таким образом, низкотемпературный восстановительный обжиг лучше производить при использовании каменного или древесного угля. Кроме того, наличие у этих восстановителей газовой составляющей, в основе которых такие газы, как CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, вероятно, будет способствовать более глубокому восстановлению оксидов при низких температурах.

Помимо оценки скорости окисления, исследована глубина восстановления никелевого огарка (полупродукт металлургии никеля, содержащий более 90% масс окисленного никеля, содержание никеля достигает 65% масс.) твердым углеродистым остатком кокса, антрацита и каменного угля Бачатского месторождения. Для исследования глубины восстановления никелевого огарка углеродистым остатком кокс и угли предварительно обжигались при температуре 1200 °C в нейтральной атмосфере (аргон) в течении 2-х часов для вывода летучих компонентов.

Результаты исследований эффективности восстановления никелевого огарка углеродистой частью восстановителей при температуре 900 и 1100°C представлено в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что лучшие показатели восстановления углеродистой частью при температуре 700°C показывает каменный уголь Бачатского месторождения, несколько ниже восстановительная способность кокса. В целом, при температуре 700°C, восстановители показали низкую степень восстановления. При температуре 1100°C кокс и антрацит показывает лучшую восстановительную способность. Степень восстановления никелевого огарка каменным углем Бачатского месторождения ниже степени восстановления огарка, восстановленного другими восстановителями.

Таблица 2. Результаты исследования восстановления никелевого огарка углеродистой частью восстановителей

Восстановитель	T, °C	Содержание, % масс			Степень металлизации, % отн.
		Ni мет	Ni общ	C	
<b>Антрацит</b>	700	3,4	63,0	8,6	5,43
	1100	74,4	83,4	7,1	89,21
<b>Кокс</b>	700	5,1	61,6	11,2	8,28
	1100	71,9	80,4	7,4	89,43
<b>Бачатский</b>	700	5,8	62,6	12,0	9,27
	1100	65,7	81,1	8,0	81,01

Результаты выполненных лабораторных исследований восстановительной способности углеродистой составляющей твердых восстановителей согласуются с результатами, полученными при исследовании углеродсодержащих восстановителей методом термического анализа. Предложенная методика определения эффективности твердых восстановителей при использовании термогравиметрии может быть востребована для экспрессных оценок свойств твердых восстановителей.

## **PLETNEVA V. ADSORPTION ISOTHERMS FOR ROCK CHARACTERIZATION: COMBINATION OF POROSIMETRY AND CALORIMETRY TECHNIQUES**

**Pletneva V.<sup>1</sup>, Korobkov D.<sup>1</sup>, Dyshlyuk E.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Moscow, Technology Company Schlumberger, Schlumberger Moscow Research (SMR),

<sup>2</sup>Saudi Arabia, Dhahran, Schlumberger, Schlumberger Dhahran Carbonate Research (SDCR),

[vpletneva@slb.com](mailto:vpletneva@slb.com)

*The present work is devoted to implementation and validation of the approach for rock or porous media characterization based on immersion calorimetry for surface area determination, combined adsorption calorimetry and volumetry technique for understanding of surface properties (interaction of liquid molecules with the surface). It represents measurements of enthalpy variation and volumetric detection of amount of adsorbed gas (liquid vapour) related to the adsorption process. Validation of the experimental technique is an important step, which is performed in this work by comparing the surface areas of the samples obtained by the immersion calorimetry technique with the surface area obtained by the well-known Brunauer-Emmett-Taylor (BET) gas-adsorption technique.*

# **ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ГОРНЫХ ПОРОД: КОМБИНАЦИЯ МЕТОДОВ ПОРОЗИМЕТРИИ И КАЛОРИМЕТРИИ**

**Плетнева В.<sup>1</sup>, Коробков Д.<sup>1</sup>, Дышлюк Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, г. Москва, Технологическая компания «Шлюмберже», Московский научно-исследовательский центр «Шлюмберже» (SMR),

<sup>2</sup>Саудовская Аравия, Дахран, Шлюмберже (SDCR), [vpletneva@slb.com](mailto:vpletneva@slb.com)

*Данная работа посвящена разработке экспериментального подхода для определения площади поверхности горных пород и пористых сред методом иммерсионной калориметрии и определения свойств поверхности (энергии взаимодействия молекул жидкости с поверхностью) с помощью комбинации методов адсорбционной калориметрии и порозиметрии. Метод основан на измерениях связанных с процессом адсорбции величин: теплового эффекта, возникающего при взаимодействии паров жидкости с поверхностью исследуемого образца, и количества адсорбированного вещества. Проверка экспериментальной методики проводилась путем сравнения площади поверхности образцов, полученной методом иммерсионной калориметрии, с площадью поверхности, полученной с помощью хорошо известного метода газовой адсорбции Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ).*

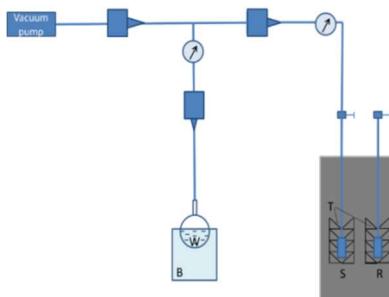
Petrophysical properties such as wettability and surface area control hydrocarbon storage and transport properties. Reservoir wettability strongly affects oil recovery and it is often classified by the average affinity of the liquids to the surface: water, neutral, or oil wet; and by the spatial distribution of wettability: uniform, fractional (heterogeneous surfaces with random distribution of differently wet formation particles), and mixed wet (smaller pores are more water wet, while bigger pores are more oil wet). Due to the complexity of investigation of surface interactions no universal in-situ method for porous media and cores wettability measurements exist up to date.

The differential scanning calorimetry (DSC) technique, which is used in the current study, allows one to measure transient differential heat flows between the two cells of a differential scanning calorimeter. Calorimetry has been used for a long time to study the interaction between fluids and surfaces [1]. Adsorption can be described as the enrichment of the adsorbed material in the vicinity of the interface. Physical adsorption of gas (liquid vapour) on a solid surface is an enthalpically driven process that gives information on the energetics of surface interaction of the adsorbed species with the adsorbent. Gas adsorption isotherm measurements (mass of the gas/vapor adsorbed versus gas partial pressure) can in some cases be used for surface wettability characterization.

Adsorption calorimetry measurements (heat of adsorption versus partial pressure) give information on the energetics of surface interactions and surface wettability. The evolved heat is related to the energy of bonds formed between the adsorbed species and the adsorbent and can be used for example to discriminate chemical adsorption from physical adsorption.

Even richer information on surface properties is obtained if one combines a volumetric apparatus (adsorption isotherm measurements) or a thermogravimeter and a calorimeter (adsorption calorimetry measurements) [2]. In this case integral specific enthalpy of adsorption (total enthalpy divided by the total adsorbed vapor mass) at each vapor pressure is compared with the enthalpy of water liquefaction (2444 kJ/kg (– 44 kJ/mol) at 25 °C). The most energetic surface sites are occupied first by the adsorbed species with a bigger release of energy followed by the adsorption of the less energetic sites. In the present work the adsorption heat effect and adsorption isotherms were measured in separate tests. The adsorption isotherms were determined volumetrically by Accelerated Surface Area and Porosimetry system (ASAP 2020) by

Micromeritics, USA using vapour adsorption option. Calvet type DSC BT 2.15 by Setaram, France was used to measure the heat effect of adsorption in separate experiments.



**Figure 1.** Scheme of experimental cells connection

Since this work is a continuation and enhancement of our previous studies on rock characterization by calorimetry [1,3,4] the validation of proposed technique were done by specific surface area (SSA) determination by immersion calorimetry on core plugs and reference samples, including hydrophilic and hydrophobic powders of pure substances, minerals and clays [3]. If a liquid film is on the surface of the sample prior to immersion, using the data table for surface tension of a liquid  $\gamma^{LV}$  and its variation with temperature  $\frac{\partial \gamma^{LV}}{\partial T}$  the SSA of a solid can be determined:  $SSA = \Delta H / (\gamma^{LV} - \frac{T \partial \gamma^{LV}}{\partial T})$ , where  $\Delta H$  is the enthalpy of immersion. It is important with the proposed method that the absorbed liquid layer be sufficiently thick so that the liquid layer screens the surface from the other molecules [5]. Because the surface area measurement is much easier to quantify by other methods, the results of SA determination by immersion calorimetry were compared with the results obtained by well-known BET gas adsorption technique [6] and presented in Table 1 (\* - by two independent laboratories to evaluate the measurement precision). As shown in Table 1, the correspondence between the measured specific surface areas is very good for a majority of the samples (including some mesoporous controlled pore glass CPG powders by Millipore with pores of 50, 100 and 300 nm diameter) except for those samples marked in gray.

Table 1. Specific surface area of powders and core plugs obtained by different methods

Powder and core samples name, material	SSA, from manufacturer, m <sup>2</sup> /g	SSA by immersion calorimetry, m <sup>2</sup> /g	SSA by BET, m <sup>2</sup> /g
Reference samples (artificial and natural powders)			
CPG 3000C (pore Ø: 300 nm)	8.4	9.3	9.5
CPG 1000C (pore Ø: 100 nm)	26.6	23	27
CPG 500C (pore Ø: 50 nm)	49.5	43	54
Corundum, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	155	197	153
Corundum, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11.3	12.4-14.5*
Corundum, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11.5	12.2-14.0*
Quartz, SiO <sub>2</sub>		6.0	6.9-8.3*
Kaolinite		10.3	10
Montmorillonite		265	232
Bentonite		250	15.6
Calcium carbonate, CaCO <sub>3</sub>		1.2	3.8
Carbon, C		1.0	1.75

Poor correspondence in the surface areas is indicated with the bentonite powder, most likely due to the swelling of bentonite in water. Thus, the BET method is able to measure only the external surface of the bentonite, while the calorimetry method can also measure internal surface of the clay.

After validation of the technique and SSA determination we can carry out the adsorption calorimetry experiments.

All adsorption calorimetry measurements were made in the isothermal mode at 30°C and done with two liquids – distilled water and cyclohexane. The calorimeter measurement cell was hermetically connected through stainless steel tubes and vacuum valves to an external 100 ml stainless-steel bulb filled with ~10 ml liquid (W) i.e. source of pressure/vapour (Figure 1). Liquid temperature in the bulb was controlled by a high precision (0.01°C) thermo-circulator Julabo FP50 (B). Changing temperature of liquid in the bulb allowed controlling the vapour partial pressure in the cell [7].

Prior to the experiment, a sample should be dried in a vacuum under a specific temperature (typically 105°C) to remove any loosely adsorbed vapour from the surface. An experiment is initiated under a “zero” pressure condition, when the sample cell in calorimeter is left for several hours at vacuum for stabilization of temperature regime. The first pressure step is started after the valve between the bulb with liquid cooled to the temperature corresponded to this pressure step and preliminary evacuated cell containing the sample is opened. After the end of the first pressure step (zero heat flow into the cell) temperature of bulb with liquid (water, cyclohexane) has to be increased for vapour pressure increasing.

The heat of adsorption at given partial pressure is the area under the peak at the heat flow curve for each pressure step (Figure 2). Figure 2 shows differential heat effect of vapor adsorption normalized to surface area of samples from immersion calorimetry and represents the adsorption of fluids with high (water) and low (cyclohexane) surface tension on surfaces with different free surface energy. One can observe significant difference in interaction between liquids and solids with different surface energies.

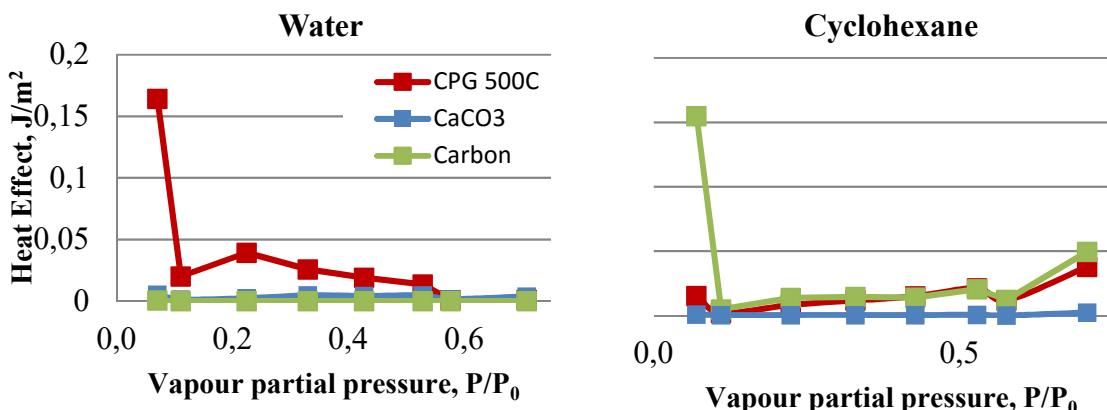


Figure 2. Differential heat effect of water and cyclohexane vapour adsorption normalized to surface area of samples with different surface energy

As it was mentioned earlier, the combination of adsorption isotherm data and calorimetric enthalpy of adsorption data allows us to calculate the enthalpy of adsorption and to get a valuable information about interaction of a molecule of fluid with a surface that is key for analysis of

storage and transport properties. Five pairs (prior to and after the extraction) of low-permeability (1-3 mD), (6-12% porosity) dolomite (82% - 92%) core samples were studied by the proposed method. The integral specific heat curves clearly show that the oil-containing cores have much lower affinity for water than the extracted cores.

Immersion calorimetry experiments allow measuring the surface area of solids. Respectable correspondence between the measured surface areas with surface areas by BET method was obtained for most hydrophilic samples, which proves the accuracy of the procedure. Adsorption calorimetry experiments allow measuring the energetics of interaction of core samples and porous powders with liquids.

1. J. Douillard, T. Zougnrana, S. Partyka, "Surface GibbsFree Energy of Minerals: Some Values".*J. Petrol. Sci. Eng.* 1995.v. 14, pp. 51-57.
2. G.Barnes, I. Gentle, *Interfacial science*, Oxford University Press Oxford, 2005.
3. E. Dyshlyuk, N. Bogdanovich, D. Korobkov, V. Pletneva, "The Measurements of Core Sample Surface Wettability Heterogeneity by Adsorption Calorimetry," in *Society of Core Analysts, SCA2014-088*, Avignon, France, 2014.
4. E. Dyshlyuk, V. Baldygin, "Device for Measurement of Heats of Adsorption and Wetting". Russia Patent 2524414, 2014.
5. S. Partyka, F. Rouquerol, J. Rouquerol, "Calorimetric Determination of Surface Areas Possibilities of Modified Harkins and Jura Procedure", *J. Colloid Interface Sci.* 1979. v. 68, pp. 21-32.
6. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *J. Am. Chem. Soc.* 1938.v. 60, pp. 309-319.
7. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, CRC Boca Raton, Florida, USA, 2005.

**PLYUSNIN P.E. THE STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF COORDINATION COMPOUNDS - PRECURSORS NANOALLOYS IMMISCIBLE NOBLE METALS**

**Plyusnin P.E. <sup>1,2</sup>, Shubin Yu.V. <sup>1,2</sup>, Makotchenko E.V. <sup>1,2</sup>, Vedyagin A.A. <sup>3</sup>, Korenev S.V. <sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Russian Federarion, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
[plus@niic.nsc.ru](mailto:plus@niic.nsc.ru)

<sup>2</sup> Russian Federarion, Novosibirsk, NovosibirskState University

<sup>3</sup> Russian Federarion, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

*The report presents the research results of thermal transformations processes for coordination compounds, containing in its composition the complex ions of platinum group metals and gold. The possibility of obtaining metastable solid solutions with immiscible metals (Au-Rh, Au-Ir, Au-Rh-Ir, Au-Pt) with a given composition and the required dimensional characteristics is shown.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НАНОСПЛАВОВ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Плюснин П.Е. <sup>1,2</sup>, Шубин Ю.В. <sup>1,2</sup>, Макотченко Е.В. <sup>1,2</sup>, Ведягин А.А. <sup>3</sup>, Коренев С.В. <sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН [plus@niic.nsc.ru](mailto:plus@niic.nsc.ru)

<sup>2</sup> Россия, Новосибирск, Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup> Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

В докладе представлены результаты исследования процессов термических превращений ряда координационных соединений, содержащих в своем составе комплексные ионы платиновых металлов и золота. Показана принципиальная возможность получения метастабильных твердых растворов несмешивающихся металлов заданного состава с необходимыми размерными характеристиками в системах Au-Rh, Au-Ir, Au-Rh-Ir, Au-Pt.

В настоящее время значительный объем исследований направлен на изучении сплавных би- и полиметаллических наночастиц и их ансамблей. Основная причина интереса к этим объектам состоит в том, что они обладают уникальными физико-химическими свойствами и возможностью проявления синергетических эффектов, что приводит к расширению областей их использования. Особый интерес представляют полиметаллические системы на основе наносплавов несмешивающихся в термодинамически равновесном состоянии металлов. Напряженная атомная структура неравновесных наноразмерных частиц задает необычные свойства их поверхности и определяет их исключительные физико-химические свойства. Из практически важных применений таких материалов наиболее перспективными и разработанными являются гетерогенный катализ, создание модулей хранения данных и оптических преобразователей, биосенсорика, медицинская диагностика и терапия.

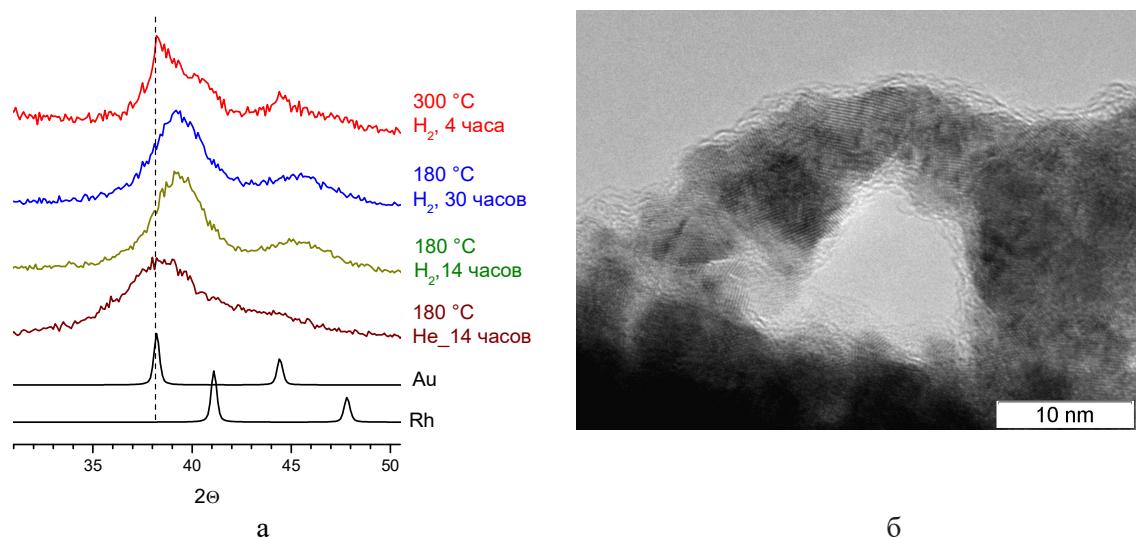
Перспективным подходом для получения наноразмерных полиметаллических систем является термолиз специально приготовленных многокомпонентных соединений-предшественников («single-source precursors» или «multi-metal single precursors») – веществ, в которых компоненты сплава «перемешаны» на молекулярном уровне и имеют максимально близкие взаимные расстояния. Преимущества данного метода состоят в том, что состав полиметаллической системы может быть строго задан уже на стадии синтеза соединения-предшественника. Термолиз таких соединений протекает при невысоких температурах и позволяет получить мелкодисперсные полиметаллические порошки твердых растворов, в том числе и метастабильные. В качестве предшественников могут быть использованы двойные комплексные соли (ДСК) с общей формулой  $[M'L'_{n}]_x[M''L''_{m}]_yX_z$ , содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, а также изоморфные твердые растворы комплексов, содержащие два металла в задаваемом при синтезе соотношении.

Как показали наши предшествующие исследования, фазовый состав биметаллических частиц, образующихся при термическом разложении ДСК крайне чувствителена к условиям проведения процесса разложения (газовая среда, температурный режим). В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов термического разложения и восстановления ряда координационных соединений, содержащих в своем составе комплексные ионы платиновых металлов и золота. Отличительной особенностью данных координационных соединений, является присутствие в их составе двух и более благородных металлов несмешивающихся или ограниченно смешивающихся в термодинамически равновесном (массивном) состоянии. Таких как: Au-Ir, Au-Rh – нет взаимной растворимости в твердом состоянии; Au-Pt – ограниченная область существования твердых растворов.

В качестве объектов исследования выступают двойные комплексные соли, содержащие в своем составе различные неорганические и органические лиганды:  $[AuEn_2][M(NO_2)_6] \cdot nH_2O$ , где M=Ir, Rh; En – этилендиамин;  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$  и др.

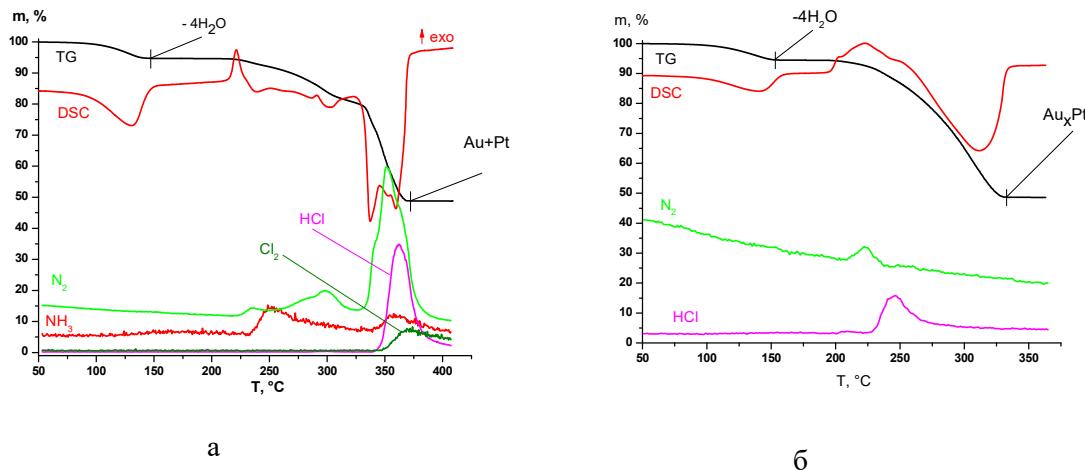
На основании результатов синхронного термического анализа, РФА и электронной микроскопии выявлены основные закономерности образования металлических систем и промежуточных продуктов термических превращений в различных газовых атмосферах (гелий, воздух, водород). Проведен поиск условий термолиза предшественников (температурный режим, газовая среда, другие инициирующие воздействия), приводящих к формированию метастабильных твердых растворов несмешивающихся металлов заданного состава с необходимыми размерными характеристиками.

Термическое разложение ДКС  $[AuEn_2][M(NO_2)_6] \cdot nH_2O$  в восстановительной или инертной атмосфере при высоких скоростях нагрева практически всегда приводит к образованию смеси фазы золота и фазы твердого раствора на основе соответствующего платинового металла. Снижение скорости нагрева до  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  в восстановительной атмосфере обеспечило получение гомогенных наносплавов  $Au_xRh_{1-x}$ ,  $Au_xIr_{1-x}$ ,  $Au_xIr_yRh_z$  (рис. 1). Согласно фазовым диаграммам систем Au-Rh и Au-Ir, эти сплавы являются метастабильными и должны распадаться на составляющие компоненты – золото и родий или иридий. Исследование термической стабильности полученных наносплавов показало, что при нагревании до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  сформировавшиеся частицы сохраняют свою структуру в течение длительного времени.



**Рисунок 1. а)** Дифрактограммы конечных продуктов разложения  $[AuEn_2][Rh(NO_2)_6] \cdot nH_2O$  в водороде при скорости нагрева  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ;  
**б)** ПЭМ изображение образца, полученного при температуре  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В случае термолиза ДКС, содержащих золото и платину, состав конечных продуктов термолиза также существенно зависит от атмосферы и природы лигандов входящих в состав комплексных ионов. Конечным продуктом термического разложения ДКС  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl_5 \cdot 4H_2O$  в инертной атмосфере при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  является двухфазная смесь золота и платины с размером кристаллитов 50-100 нм (рис.2). Использование восстановительной атмосферы существенно меняет механизм термолиза и приводит к образованию смеси твердых растворов  $Au_xPt_{1-x}$ , причем состав и соотношение фаз твердых растворов определяются скоростью нагрева. Исследования термического поведения ДКС, содержащих в своем составе комплексные ионы золота и платины с органическими лигандами, также показывают возможность получения твердых растворов в системе  $Au_xPt_{1-x}$ , которые находятся в области «несмешиваемости» на фазовой диаграмме.



**Рисунок 2.** Кривые термического анализа  $[Pt(NH_3)_5Cl]_2[AuCl_4]Cl \cdot 4H_2O$  с МС-кривыми газовыделения, скорость нагрева 10 град/мин. а) в атмосфере гелия; б) в атмосфере водорода.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-13-10192.

## **PODNEK V.E. ADIABATIC CALORIMETRY STUDY OF SURFACE-INDUCED MELTING OF ICE CONFINED IN CONTROLLED PORE GLASS**

**V.P. Voronov, Yu.F. Kiyachenko, E.S. Pikina, and V.E. Podnek**

Oil & Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences,  
119333 Moscow, Russia, podnek77@gmail.com

*Surface-induced melting of ice confined in controlled porous glass (CPG) with an average diameter of cylindrical pores of 500 angstrom is studied by adiabatic calorimetry at the temperatures down to 250 K. We have found that a low-temperature excess of the apparent heat capacity of ice is associated with ice premelting contribution that grows on heating as an inverse power of deviation from the bulk ice melting temperature, with an exponent 4/3. Under assumption of temperature-independent latent heat of ice melting, we concluded that low-temperatures surface-induced melting of water ice is controlled by the van der Waals interfacial repulsion resulting in a power-law divergence of the quasi-liquid layer thickness with an exponent 1/3.*

## **КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ**

**Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Пикина Е.С., Поднек В.Э.**

Россия, Москва, Институт проблем нефти и газа РАН, podnek77@gmail.com

*Методом адиабатического калориметра исследовано предплавление льда в пористом стекле CPG 500, характеризуемом цилиндрическими порами со средним диаметром 500 ангстрем. Показано, что низкотемпературная поправка к кажущейся теплоемкости порового льда, обусловленная тепловым эффектом поверхностного плавления (surface melting) является степенной функцией приведенного удаления от температуры плавления объемного льда с показателем - 4/3. Последнее, в предположение температурной независимости удельной теплоты плавления порового льда, указывает на*

*Ван-дер-Ваальсов механизм его поверхностного плавления, при котором толщина пленки квази-жидкого слоя воды расходится степенным образом с показателем 1/3 с приближением снизу к температуре плавления объемного льда.*

Известно, что плавление льда в пористой среде растянуто на широкий температурный интервал, примыкающий снизу к нулю градусов Цельсия, т.е., к температуре плавления объемного льда  $T_{bulk} = 273.15$  К [1-4]. При этом, в крупнопористой среде, с достаточно узким распределением пор по размерам, указанное явление, обычно называемое предплавлением льда (ice premelting), можно рассматривать как последовательность двух достаточно сильно разнесенных по температуре процессов. Первый, называемый поверхностным плавлением (surface melting), доминирует при низких температурах, когда толщина квази-жидкого слоя на поверхности пористой среды много меньше характерного размера пор. При этом характерная толщина указанного слоя растет с приближением к температуре плавления объемного льда так же, как в случае предплавления льда на плоской поверхности. Соответственно, объем расплавленного льда при низких температурах пропорционален поверхности пористой среды. Заметим, что поверхностное плавление ответственно, в частности, за невозможность перегрева объемного льда выше нуля градусов Цельсия. Второй процесс, называемый кельвиновским плавлением, имеет место при более высоких температурах, когда толщина квази-жидкого слоя на плоской поверхности приближается к характерному размеру пор. При этом характер предплавления льда определяется текущей средней кривизной межфазной границы лед-вода, или, грубо, характерным радиусом пор. Движущей силой такого плавления является стремление системы уменьшить площадь межфазной границы лед-вода за счет уменьшения количества льда.

Если природа кельвиновского плавления льда в пористой среде не вызывает сомнений, то природа низкотемпературного поверхностного плавления оказалась в последние годы предметом активного экспериментального изучения. Долгое время считалось, что поверхностное плавление льда определяется дальнодействующим Ван-дер-Ваальсовым интерфейсным взаимодействием, при котором толщина квази-жидкого слоя воды на его плоской поверхности степенным образом растет с приближением к температуре плавления объемного льда с показателем роста – 1/3 [5]:

$$h(T) = h_0 \left( \frac{T_{bulk} - T}{T_{bulk}} \right)^{-1/3}, \quad (1)$$

где  $h_0$  - микроскопическая длина, определяемая, в частности, значением незапаздывающей константы Гамакера. Однако, в работах [6,7], на основе изучения поверхностного плавления льда методом скользящего отражения рентгеновских лучей от плоской границы лед-стекло, была предложена альтернативная температурная зависимость толщины квази-жидкого слоя воды,

$$h(T) = \xi_{bulk} \ln \left( \frac{T_{bulk} - T^*}{T_{bulk} - T} \right), \quad (2)$$

обусловленного короткодействующим структурным отталкиванием границы лед-вода от поверхности льда [8]. Здесь  $\xi_{bulk}$  - микроскопическая длина, имеющая смысл корреляционной длины для возмущений плотности объемной воды, а  $T^*$  - кажущаяся температура появления квази-жидкого слоя воды на плоской поверхности льда.

В предлагаемой работе сделана попытка калориметрического изучения эффекта предплавления льда в пористой среде с целью установления действительной природы его низкотемпературного поверхностного плавления. Идея работы состоит в нахождении температурной зависимости разности кажущейся теплоемкости льда в пористой среде и теплоемкости объемного льда, включающей в себя тепловой эффект предплавления. С этой целью нами проведено измерение теплоемкости объемного льда и кажущейся теплоемкости льда в пористом стекле CPG 500, характеризуемом цилиндрическими порами со средним диаметром 500 ангстрем [9]. Все измерения проводились на адиабатическом сканирующем калориметре, подробно описанном в [10].

В области температур  $210 \div 273.15$  К измеренная теплоемкость объемного льда хорошо описывается регулярной зависимостью

$$C_p^{(ice)}(T) = -1.106471.80329 \cdot 10^2 T - 0.23055 \cdot 10^4 T^2 \text{ J/(g K)},$$

(3)

близкой в указанной области температур к классическим экспериментальным данным, полученным на монокристалле объемного льда [11].

Поправка к кажущейся теплоемкости порового льда, находящегося в цилиндрических порах CPG-500, связанная с тепловым эффектом предплавления, представлена на Рис. 1. Вблизи температуры плавления объемного льда явно выделяется пик, соответствующий кельвиновскому плавлению льда в цилиндрических порах CPG 500.

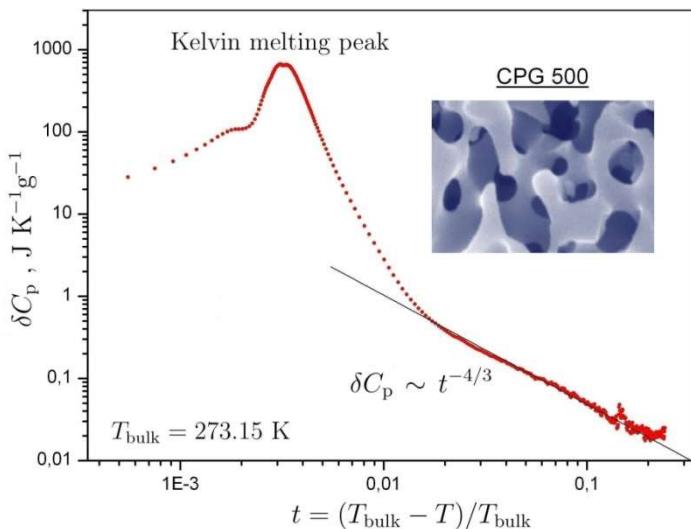


Рисунок 1. Поправка к кажущейся теплоемкости порового льда в стекле CPG 500, обусловленная тепловым эффектом предплавления. Обращает на себя внимание пик кельвиновского плавления порового льда при приведенной температуре  $t_K \approx 0.0037$  и линейный (в двойном логарифмическом масштабе) низкотемпературный участок, соответствующий Ван-дер-Ваальсовому поверхностному плавлению.

На вставке показана структура порового пространства стекла CPG [9]

При этом, приведенная температурная позиция указанного пика  $t_K \approx 0.0037$  (см. Рис. 1) и радиус цилиндрических пор  $R_{pore} \approx 250$  нм согласуются с классической формулой Кельвина для сдвига температуры плавления малых частиц [2-4]:

$$t_K = \frac{\gamma_{IW}}{\rho_{ice} \lambda_{melt}^{(0)} R_{pore}} . \quad (4)$$

Здесь  $\gamma_{IW} \approx 29$  эрг/см<sup>2</sup> – натяжение плоской границы лед-вода,  $\rho_{ice} \approx 0.91$  грамм/см<sup>3</sup> – плотность объемного льда при нуле градусов Цельсия,  $\lambda_{melt}^{(0)} \approx 3324$  джоуль/грамм – удельная теплота плавления объемного льда.

В предположение температурной независимости теплоты плавления порового льда низкотемпературная добавка к кажущейся теплоемкости порового льда, обусловленная тепловым эффектом поверхностного плавления, следует выражению

$$\delta C_p(T) \approx \lambda_{melt} \rho_{melt} S \frac{dh}{dT} , \quad (5)$$

где  $S$  - площадь поверхности пористой среды. Из данных, представленных на Рис. 1 видно, что указанная добавка следует степенной зависимости с индексом - 4/3, что свидетельствует в пользу Ван-дер-Ваальсова механизма поверхностного плавления с температурной зависимостью толщины квази-жидкого слоя, определяемой формулой (1).

Проведенное нами исследование является, насколько нам известно, первым прямым калориметрическим исследованием эффекта поверхностного плавления льда, направленным на установление его истинной природы. Результативное проведение указанного исследования оказалось возможным благодаря выбору в качестве пористой среды матрицы CPG 500, с достаточно большой удельной поверхностью при, одновременно, достаточно большом радиусе цилиндрических пор. Первое обеспечивает достаточно большой суммарный тепловой эффект поверхностного плавления, необходимый для его экспериментального изучения, тогда как второе, обеспечивает положение кельвиновского пика плавления вблизи нуля градусов Цельсия, что позволяет наблюдать неискаженное поверхностное плавление на достаточно широком температурном интервале (почти 40 градусов), составляющем более декады изменения приведенной температуры  $t$  (см. Рис. 1).

Работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований, грант РФФИ 15-08-08867А.

- [1] *Premelting*, in Wikipedia, the free encyclopedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Premelting> .
- [2] J.G. Dash, A.W. Rempel, and J.S. Wettlaufer, Rev. Mod. Phys. **78**, 695 (2006).
- [3] J.W. Cahn, J.G. Dash and Haiying Fu, J. of Crystal Growth **123**, 101 (1992).
- [4] H. Hansen-Goos and J.S. Wettlaufer, Phys. Rev. E **81**, 031604 (2010).
- [5] L.A. Wilen, J.S. Wettlaufer, M. Elbaum, and M. Schick, Phys. Rev. B **52**, 12426 (1995).
- [6] S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimäki, and A. Snigirev, Phys. Rev. Lett. **92**, 205701 (2004).
- [7] S. Engemann, *Premelting at the ice-SiO<sub>2</sub> interface, a high-energy x-ray microbeam diffraction study*, PhD Thesis, Stuttgart (2005), <http://www.ice-premelting.net/diss> .
- [8] S. Marcelja and N. Radic, Chem. Phys. Lett. **42**, 129 (1976).
- [9] *Controlled Pore Glass (CPG) Media, Data sheet*, <http://atromitostriadiou.gr/wp-content/uploads/2014/09/CPG-Data-Sheet.pdf> .
- [10] V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii, and S.S. Safonov, J. Phys. Chem. B **111**, 11486 (2007).
- [11] W.F. Giauque and J.W. Stout, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1144 (1936).



# PUGACHEVA N. B. HEATPHYSICFL PROPERTIES OF THE AL/SiC COMPOSITE MATERIALS

**Pugacheva N. B., Michurov N. S., Senaeva E.I., Bykova T.M.**

Russia, Yekaterinburg, Institute of Engineering Science,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

*The microstructure and thermalphysical properties of preparations of the Al/SiC composite material with the content of a filler 10, 20 and 30 % are investigated. It is shown that with grow in the content of a filler liquidus and solidus temperatures of the studied composites increase. The values of thermal coefficient of linear expansion increase, while thermal capacities, heat diffusivities and heat conductivity decrease with increase in SiC quantity. With increase in a share of a filler the degree of temperature dependence of thermal capacity and heat conductivity values raise, and in the maximum degree it is held down on values of a thermal capacity: when heating from 25 to 500 °C of a composite with 10 % of SiC the thermal capacity increased by only 16 %, with 20 % of SiC - for 19 %, and with 30 % of SiC – for 36 %.*

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al/SiC

**Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С., Сенаева Е.И., Быкова Т.М.**

Россия, Екатеринбург, Федеральное государственное бюджетное учреждение  
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук  
e-mail: nat@imach.uran.ru

*Исследована микроструктура и теплофизические свойства заготовок композиционного материала Al/SiC с содержанием наполнителя 10, 20 и 30 об. %. Показано, что с увеличением содержания наполнителя повышаются температуры ликвидуса и солидуса исследованных композитов. Значения термического коэффициента линейного расширения возрастают, а теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности уменьшаются с увеличением количества SiC. С увеличением доли наполнителя повышается степень зависимости значений теплоемкости и теплопроводности от температуры нагрева, причем в максимальной степени это сказывается на значениях теплоемкости: при нагреве от 25 до 500 °C композита с 10 % SiC теплоемкость увеличилась всего на 16 %, при 20 % SiC - на 19 %, а при 30% SiC – на 36 %.*

Композиционные материалы с алюминиевой матрицей нашли широкое применение для изготовления деталей автомобильного и транспортного машиностроения, силовой электротехники, а также авиационной и ракетно-космической техники [1, 2]. Особый интерес вызывают композиционные материалы с алюминиевой матрицей и карбидом кремния в качестве наполнителя из-за их высоких показателей прочности в сочетании с хорошей технологической обрабатываемостью при относительно низкой стоимости [2, 3]. В качестве металлической матрицы используют технический алюминий или такие алюминиевые сплавы, как АМг6, В95, Д16 и др. До сих пор исследования металломатричных композитов (ММК) были посвящены в основном методам их получения и оценке структуры и свойств. Все больший интерес вызывают работы, посвященные разработке технологических процессов изготовления конкретных деталей из заготовок и рассматривающие закономерности изменения структуры и свойств ММК при холодной или горячей пластической деформации. В этой связи актуальным является исследование температурных зависимостей теплофизических свойств ММК, определяющих способы и режимы горячей технологической обработки заготовок и получения готовых деталей.

Цель исследования заключалась в определении структурного состояния заготовок ММК с содержанием наполнителя 10, 20 и 30 %, оценке влияния количества частиц SiC на температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность композиционных материалов Al/SiC.

Исследования проводили на заготовках, полученных по технологии ВИАМ (г. Москва). В качестве металлической матрицы использован высокопрочный алюминиевый сплав B95 (хим. состав, масс. %: 5 – 7 Zn, 1,8 – 2,8 Mg, 1,4 – 2 Cu, до 0,5 Fe, до 0,5 Si, 0,2 – 0,6 Mn, 0,1 – 0,25 Cr, до 0,05 Ni до 0,05 Ti). В качестве наполнителя использованы дисперсные (средний размер 4 мкм) частицы SiC.

Микроструктуру ММК исследовали на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа NEOPHOT-2 и электронного микроскопа TESCAN VEGA II XMU, оснащенного волнодисперсионной и энергодисперсионной приставками фирмы OXFORD для микрорентгеноспектрального анализа. Измерение тепловых эффектов и температур фазовых переходов материалов выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 409 Netzsch-Geretebau-Gmbh, (Германия). Методом лазерной вспышки на измерителе теплофизических параметров твердых тел Netzsch LFA 457 определены значения теплоемкости и температуропроводности образцов. Рассчитаны значения коэффициента теплопроводности по известному соотношению:

где  $\lambda$  - теплопроводность,  $\alpha$  - коэффициент температуропроводности,  $d$  - плотность,  $c_p$  - теплоемкость.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на вертикальном дилатометре Linsis L75VD1400C с кварцевым толкателем по ASTM E831-14. Использован дифференциальный метод измерения увеличения длины образца двумя датчиками перемещения, один датчик связан с кварцевой рамкой, передающей тепловое расширение образца, а второй индицирует положение узла крепления датчиков относительно кварцевой системы. Абсолютная погрешность прибора  $\pm 4 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Плотность определяли гидростатическим методом по ASTM B311-93 путем взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде плотностью 998 кг/м<sup>3</sup>. Взвешивание проводили на аналитических весах Ohas Pioner PA 214. Вычисление плотности ММК проводили по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{\text{\tiny 6}} \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса образца на воздухе,  $m_2$  – масса образца в воде,  $\rho_{\text{в}}$  – плотность дистиллированной воды. Погрешность составляла не более 0.2 % от измеряемой величины. Средняя погрешность измерений в диапазоне температур 25 – 500 °C составила 2,5% для температуропроводности, 5% для теплоемкости, 1.5% для плотности, для теплопроводности - 5.7%

Исследованные ММК представляли собой гранулы алюминиевого сплава В95, по границам которых расположены частицы наполнителя в виде тонких прослоек или скоплений, ширина которых соизмерима с размерами гранул матрицы (рис. 1). Зафиксированы также единичные частицы наполнителя, внедренные в гранулы алюминиевой матрицы, которые хорошо видны при глубоком электролитическом травлении поверхности шлифа.

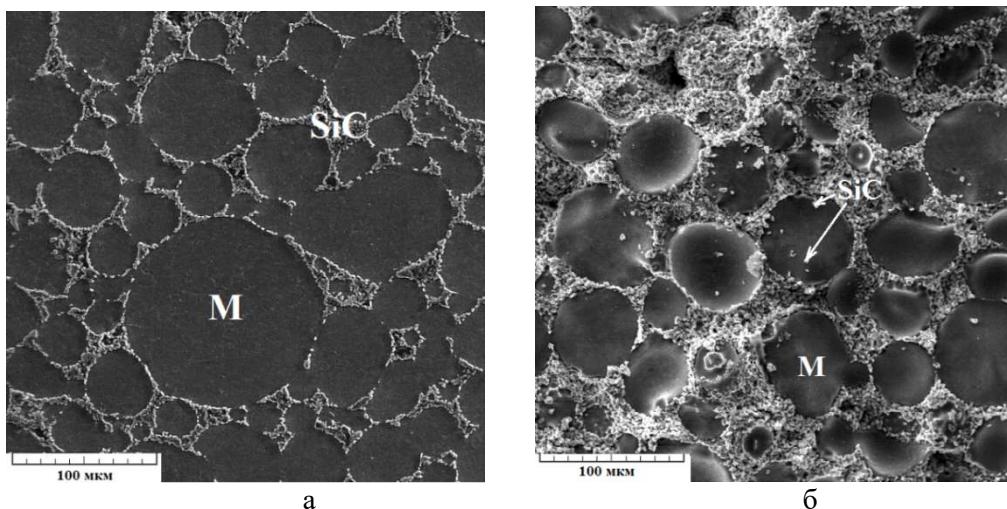


Рис. 1. Микроструктура исследованных композитов: а – распределение наполнителя в матрице композита с 10 % SiC; б – 30 % SiC; изображения во вторичных электронах; М – матрица

Высокопрочный сплав В95 относится к сплавам системы Al-Zn-Mg-Cu, для которой характерно формирование упрочняющих интерметаллидных фаз  $\eta(MgZn_2)$ ,  $T(Mg_3Zn_3Al_2)$ ,  $S(Al_2CuMg)$  в  $\alpha$ -твердом растворе. S-фаза выделяется, как правило, по границам зерен, а  $\eta$ - и  $T$ -фазы равномерно распределены по всему объему сплава, имеют размеры порядка 20 – 50 нм и наблюдаются только при просвечивающей электронной микроскопии. Алюминиевая матрица в исследованных композитах имеет зеренное строение, причем, чем больше размер гранул, тем крупнее зерно в ней. Размер гранул матрицы составляет от 10 до 150 мкм, а размеры  $\alpha$ -зерна в матричной грануле меняются от 0,05 до 5 мкм. По границам зерен при микрорентгеноспектральном анализе зафиксированы частицы интерметаллида  $S(Al_2CuMg)$  размерами до 2 мкм.

Исследования методом ДСК показали, что в металлической матрице исследованных материалов происходит фазовое превращение, сопровождающееся появлением эндотермических пиков при температурах 534, 538 и 542 °С, соответственно для композитов с содержанием наполнителя 10, 20 и 30 % (табл. 1). Наблюдаемые эндотермические пики связаны с локальным оплавлением по границам зерен по реакции  $L \rightarrow \alpha + S(Al_2CuMg)$ . Увеличение объемной доли наполнителя в композите приводит к росту значений температур фазовых превращений (табл. 2).

Таблица 1. Значения температур солидус ( $T_c$ ), ликвидус ( $T_l$ ) и фазового превращения ( $T_1$ ) в исследованных композиционных материалах A/SiC

Содержание наполнителя, об %	$T_c$ , °С	$T_l$ , °С	$T_1$ , °С
10	593,6	635,9	534
20	601,4	644,6	538
30	615,3	654,7	542

Значения ТКЛР и плотности с увеличением количества SiC в композитах возрастают, а значения теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности уменьшаются (табл. 2). С увеличением доли наполнителя повышается степень зависимости этих значений от температуры нагрева, в максимальной степени для

теплоемкости: при нагреве от 25 до 500°C композита с 10 % SiC теплоемкость увеличилась всего на 16 %, для ММК с 20 % SiC - на 19 %, а при 30% SiC – на 36 % (рис. 2). Полученные результаты в дальнейшем будут использованы для выбора режима горячей пластической деформации композитов.

Таблица 2. Термофизические свойства композитов Al/SiC при 25 °C

Свойство	10% SiC	20% SiC	30 % SiC
Коэффициент ТКЛР, $10^{-6}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	9	16,5	18
Теплоемкость, Дж/(г К)	0,81	0,79	0,76
Теплопроводность, Вт/(м К)	106	72	76
Температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$	45,5	33	36
Плотность, г/ $\text{см}^3$	2,74	2,82	2,90

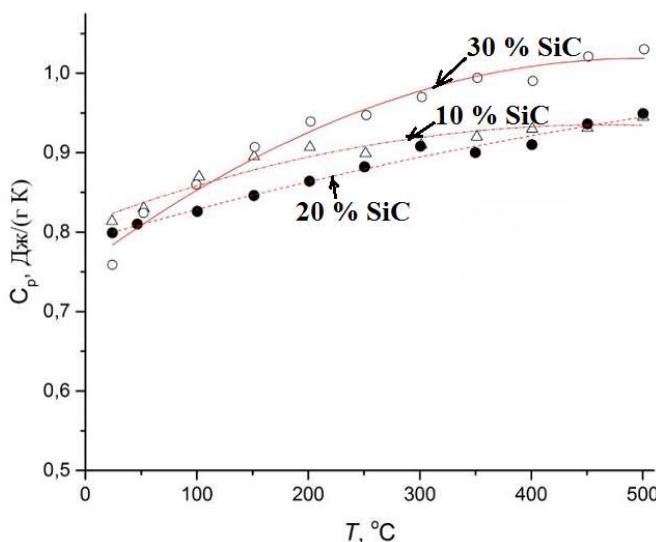


Рис.2 Температурные зависимости теплоемкости исследованных композитов

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №14-19-01358.

1. Крейдер К. Композиционные материалы с металлической матрицей. М.: из-во «Машиностроение», 1978. Т.4. 503 с.
2. Ortega-Celaya F., Pech-Canul M.I., Lopes-Cuevars J., Rendon-Angeles J.C., Pech-Canul M.A. Microstructure and impact behavior of Al/SiC<sub>p</sub> composites fabricated by pressure less infiltration with different types of SiC<sub>p</sub>// Materials Processing Technology. 2007. V.183/2-3. P. 368-373.
3. Пугачева Н.Б., Мичуров Н.С., Быкова Т.М. Структура и свойства композиционного материала Al/SiC// Физика металлов и металловедение. - 2016. - № 6. - С. 456 – 463.

## **REBRIKOVA A.T. DSC STUDY OF POLAR SOLVENTS SORPTION BY GRAPHITE OXIDE**

**Avramenko N.V., Rebrikova A.T., Shilyaeva E.A., Parfenova A.M., Ivanova N.I., Senyavin V.M., Korobov M.V.**

Russia, Moscow, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,  
[natali@td.chem.msu.ru](mailto:natali@td.chem.msu.ru)

*Sorption of polar organic solvents CH<sub>3</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (THF), CH<sub>3</sub>CN, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO (DMF), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS (DMSO), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO (NMP) and water was quantitatively evaluated for Hummers (H-GO) and Brodie (B-GO) graphite oxides at T=298K and at melting temperature (T<sub>m</sub>) of the solvents. H-GO showed stronger sorption compared to B-GO for all studied solvents and the increase of sorption upon lowering temperature was observed for both H-GO and B-GO.*

*Thermodynamic equations allowed to explain earlier reported “maximums” of swelling/sorption in the binary systems H-GO – solvent at T<sub>m</sub>. The specific relation between the values of enthalpies of sorption and melting leads to the change of sign in enthalpies of sorption at T<sub>m</sub> and causes maximal swelling/sorption. The same thermodynamic explanation was given for the “maximum” on the swelling vs. pressure dependence in B-GO and H-GO — H<sub>2</sub>O systems. Notably higher sorption of H<sub>2</sub>O was observed for H-GO compared to H-GO membrane (H-GOm) at high relative humidity (RH), RH>0,75. Experimental sorption isotherm of H-GOm was used to simulate permeation rates of water through H-GOm and to estimate effective diffusion coefficient of water through the membrane.*

## **ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОКСИДОМ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДСК**

**Авраменко Н.В., Ребрикова А.Т., Шиляева Е.А., Парфенова А.М., Иванова Н.И., Сенявин В.М., Коробов М.В.**

Россия, Москва, Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, [natali@td.chem.msu.ru](mailto:natali@td.chem.msu.ru)

*Сорбция полярных органических растворителей CH<sub>3</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (THF), CH<sub>3</sub>CN, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO (DMF), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS (DMSO), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO (NMP) и воды была определена для оксидов графита синтезированных методами Хаммерса (H-GO) и Броди (B-GO) при T=298 K и температуре плавления растворителя (T<sub>m</sub>). Было установлено, что величина сорбции H-GO больше, чем B-GO для всех изученных растворителей и растет при понижении температуры от комнатной до T<sub>m</sub> как для H-GO, так и для B-GO.*

*Термодинамические уравнения позволяют объяснить максимум набухания/сорбции в бинарных системах H-GO - растворитель при T<sub>m</sub>. Специфическая взаимосвязь между значениями энталпии сорбции и плавления приводит к изменению знака энталпии сорбции при T<sub>m</sub>. и к появлению максимума набухания/сорбции. То же самое термодинамическое обоснование предложено для объяснения максимума на кривой зависимости набухания от давления в системах B-GO и H-GO — H<sub>2</sub>O. Была отмечена более высокая сорбция H<sub>2</sub>O для H-GO по сравнению с сорбией мембраной (H-GOm) при относительной влажности (RH), RH>0,75. Экспериментальная изотерма сорбции H-GOm была использована для расчета скорости проникновения воды через мембрану H-GOm и для оценки эффективного коэффициента диффузии воды через мембрану.*

Very strong interest was recently attracted to multilayered graphite oxide (GO) materials obtained by deposition of graphene oxide sheets using water and polar solvent solutions: thin films, papers and membranes.

The values of sorption were measured for several common polar solvents CH<sub>3</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (THF), CH<sub>3</sub>CN, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO (DMF), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS (DMSO), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO (NMP) and water at melting temperature of the solvent and at ambient temperature.

Amount of sorbed solvent was evaluated at the temperature point of solvent melting using Differential Scanning Calorimetry (Mettler DSC), heating traces (5 K/min.). For these experiments GO powder samples are mixed with certain excess of solvent. The amount of bulk solvent decreases due to the intercalation of some solvent into the GO structure; the sorbed solvent does not contribute to the measured melting enthalpy. The amount of solvent sorbed by the GO structure can be calculated using the known melting enthalpy of solvent and measured decrease in melting enthalpy for given amounts of powder and solvent. Sorption measurements at T=298±1 K were performed by isopiestic (ISP) method. Equilibrium of GO with H<sub>2</sub>O and organic solvents vapors persisted until the mass of GO saturated with water became constant (5-10 days).

Hummers (H-GO) and Brodie (B-GO) graphite oxides showed remarkably different sorption properties with H-GO showing higher sorption at ambient temperature for all of studied solvents. It is also general trend that the sorption increases with the decrease of temperature from the ambient down to the melting temperature of the solvent. It was observed for both H-GO and B-GO and for all solvents studied. The only exception is sorption of acetonitrile at low temperatures, however for this solvent the deviation is explained by complete delamination of H-GO structure at low temperatures.

The nonmonotonous gradual type of temperature dependence of the inter-plane distance d (with maximum!) is expected for H-GO swelled in THF, NMP, DMF and DMSO and for B-GO swelled in THF, NMP, DMSO. For B-GO in CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH and DMF instead of the gradual change of d (001) the abrupt decrease of inter-plane distance is found at specific temperature (different for different solvents) between the melting point of the solvent and ambient temperature. In this case the swelled B-GO has to be considered as “solid solvate with the temperature independent composition” rather than “solid solution with variable composition” as in case of H-GO.

The difference between “gradual” and “abrupt” temperature dependence is evident. It is worth noting however that these two types of dependence may be considered as two extreme cases of one and the same phenomenon, namely, as incongruent melting of solid solvates of GO with narrow or wide homogeneity ranges, respectively.

The DSC peaks corresponding to the “incongruent melting of the B-GO solvates” were wider than the peaks of melting of the free solvents (typical first order phase transitions) in the same DSC traces. “Solid solvates” of B-GO definitely are not point compounds and have certain homogeneity ranges. Further expansion of the homogeneity range will lead to the disappearance of the DSC peaks and to the gradual change of d (001) with temperature, i.e. to the case of “solid solution with variable composition”, though the integral sorption properties of GO will not be changed significantly.

For B-GO swelled in CH<sub>3</sub>CN (solid solvate) and in THF (solid solution) e.g. the same amount of solvent desorbs abruptly or gradually on heating from the melting point of the solvent to the ambient temperature, 0,36 and 0,33 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> respectively. Also the enthalpies of “abrupt desorption” (solid solvates) are close to the enthalpies of “gradual desorption” (solid solutions).

For both types of temperature dependence equilibrium swelling/sorption reaches a maximum value at melting temperatures of the solvents. When melting temperature of solvents was close to ambient (H<sub>2</sub>O, DMSO), the values of sorption measured by two different methods (ISP and DSC) were almost equal.

At least for H<sub>2</sub>O and DMSO no additional sorption (no Schreder effect!) was found for the samples in direct contact with liquid solvent (DSC) compared to samples equilibrated with the saturated vapors of the same solvent (ISP). For B-GO the volumetric sorption at ambient

temperature ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) is almost equal for all of the solvents studied. These data can be interpreted as following: polar solvents at ambient temperature occupy the same volume in the inter-plane space of B-GO and stoichiometry of sorption sensitivity to molar proportion (mol/g) is a less important factor. For B-GO intercalated with  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and DMF the first order phase transition was observed below the ambient temperature with the release of  $\sim 0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$  of the solvent and the abrupt decrease of the inter-layer distance on heating.

This transition detected by XRD and DSC may be considered as incongruent melting of swelled B-GO with two volume layers resulting in formation of B-GO with one volume layer of solvent molecules in the inter-plane space. DSC traces didn't show any peaks corresponding to incongruent melting in the systems H-GO-solvent.

The gradual decrease of the inter-plane distances above the melting point on heating was observed by XRD in H-GO saturated with  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{CN}$ . No abrupt changes were detected. The concept of "layers" thus doesn't look useful for the intercalation of polar solvents into H-GO.

The water sorption isotherms were obtained at ambient temperature for H-GO and for H-GOM membrane prepared from H-GO powder. Simple thermodynamic model allows to give interpretation of sorption data along with the XRD values for interlayer distances in swelled GO and to explain the peculiar temperature/pressure dependence of sorption and swelling

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No.15-03-02168).

## **RYUMIN M.A. THERMAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $\text{DyXO}_4$ (X=P, V, NB)**

**Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Gurevich V.M., Gavrichev K.S.**

Russia, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS

E-mail: [ryumin@igic.ras.ru](mailto:ryumin@igic.ras.ru)

*Dysprosium compounds  $\text{DyXO}_4$ (X=P, V, Nb) with different particle size and morphology were obtained. The synthesis conditions for preparation of various dysprosium vanadate modifications were determined. All samples were studied by DSC/TG method. The heat capacities of dysprosium orthovanadate, niobate and tetragonal orthophosphate were measured by adiabatic calorimetry in the range of 5–350 K. The values of thermodynamic functions were calculated.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ СОСТАВА $\text{DyXO}_4$ (X=P, V, Nb)**

**Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Гуревич В.М., Гавричев К.С.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

E-mail: [ryumin@igic.ras.ru](mailto:ryumin@igic.ras.ru)

*Проведено исследование по поиску условий синтеза для получения различных модификаций ортофосфата, а также ортованадата и ортониобата диспрозия. Получены образцы с различной морфологией и размерами. Проведено термическое исследование полученных образцов методом DSC/TG. Методом адиабатической калориметрии определена низкотемпературная теплоемкость и термодинамические характеристики в области 5–350 K.*

Соединения диспрозия находят применение в качестве оптических и магнитных материалов, используются в ядерной энергетике, могут служить катализаторами. В частности, ортованадаты могут использоваться в качестве катализаторов в окислительном дегидрировании пропана[1].

Данная работа посвящена изучению термических и термодинамических свойств, как одних из основополагающих при выборе материалов для их дальнейшего использования. В качестве объектов исследования выбраны вещества, обладающие высокими температурами плавления и сочетающие в себе такие термические и термодинамические особенности, которые привлекают внимание исследователей.

Для ортофосфатов и ортованадатов РЗЭ характерны структурные типы монацита и ксенотима. При этом ортованадат диспрозия имеет только один тип структуры (ксенотит), а ортофосфат – диморфен. Однако достоверно не известен температурный интервал существования моноклинной модификации (монацит), а лишь известно, что выше 900°C стабильна тетрагональная модификация. Синтез ортофосфата диспрозия твердофазным методом может быть осуществлен при температуре 1000°C, ниже этой температуры наблюдается образование промежуточных продуктов реакции. Для ортованадата диспрозия рекомендована та же температура синтеза, хотя образование фазы ортованадата начинается уже при 600°C.

При использовании метода осаждения из водного раствора могут быть получены гидраты ортофосфата и ортованадата диспрозия, которые при прокаливании дают безводные соли пригодные для термодинамического исследования.

Гидротермальным методом может быть получен ортофосфат диспрозия, а ортованадат в чистом виде получить не удается. В результате проведенных экспериментов были получены частицы разных размеров и морфологии (Рис.1.).

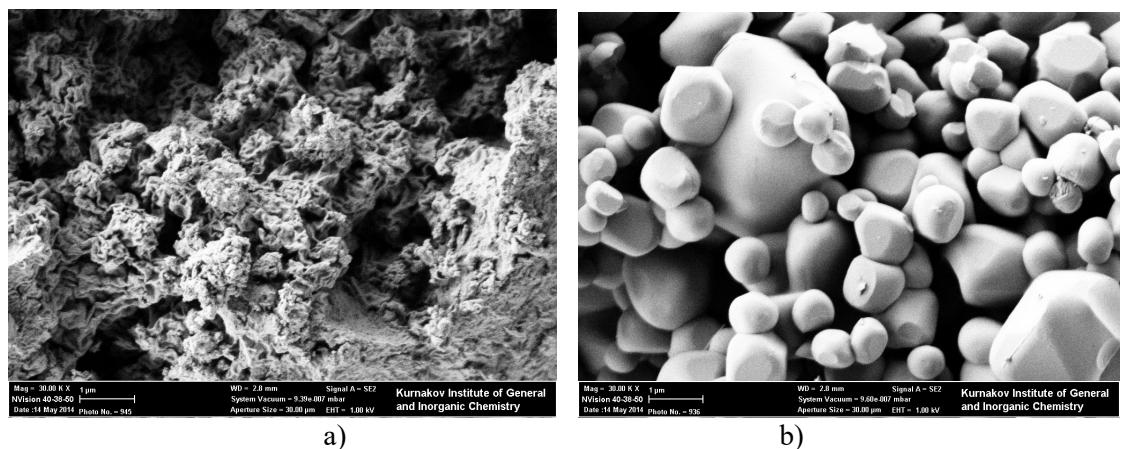


Рис.1. Микрофотографии образцов полученных осаждением из раствора (а) и твердофазным (б) методом

Исследование термического поведения образцов показало, что большинство соединений содержат воду. В частности, в образце DyPO<sub>4</sub>, полученном из раствора, содержится 2 молекулы воды на формульную единицу. При этом вода в веществе может быть как сорбционная так и кристаллогидратная (Рис 2а). При получении ортованадата очень важно учитывать pH раствора, чтобы не получить примесные фазы в виде различных соединений ванадия. (Рис. 2б).

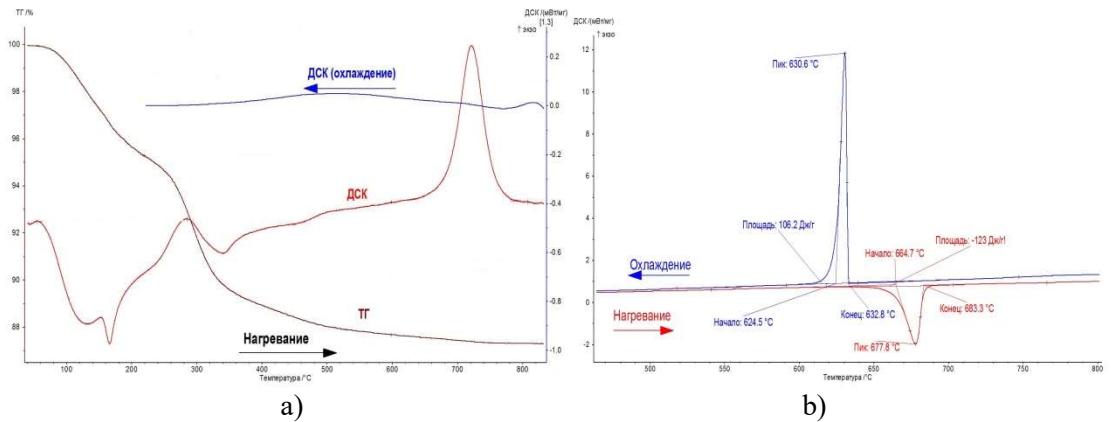


Рис.2. Термограммы  $\text{DyPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{DyVO}_4$  (б).

Исследование теплоемкости в области низких температур показало наличие у ортovanадата диспрозия аномалий, связанных с магнитным и структурным превращением [2, 3] (рис.3). Для ортофосфата диспрозия в однофазном состоянии получена только тетрагональная (тип ксенотим) модификация. Аномалий теплоемкости в изученном нами интервале не обнаружено.

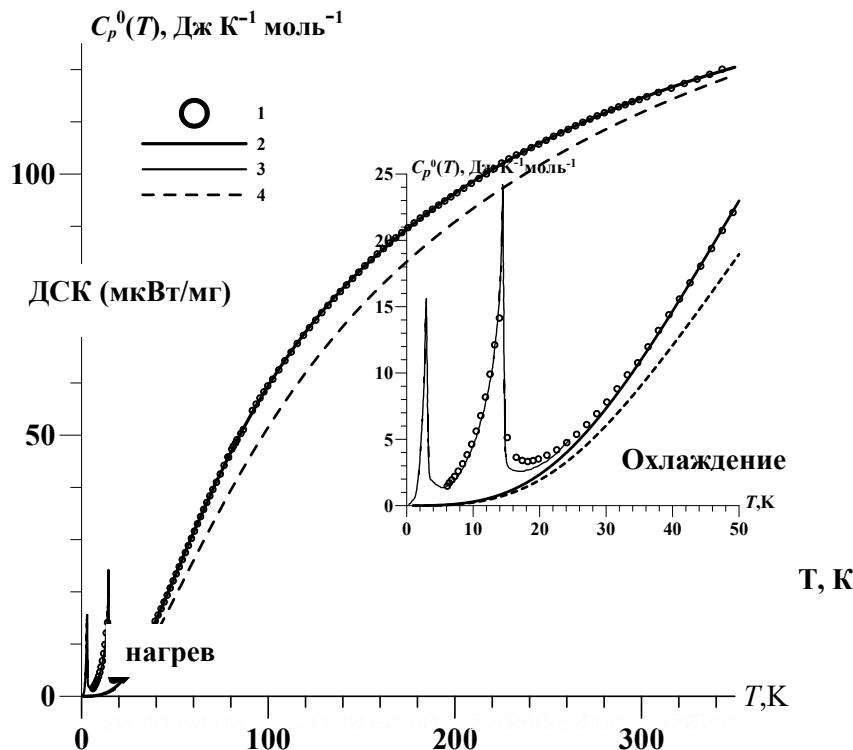


Рис.3. Теплоемкость ортovanадата диспрозия: 1 – экспериментальные точки, полученные адиабатическим методом в области 6.12–343.26 К; 2 – сглаживающая кривая  $C_p^0(T)$  ( $\text{DyVO}_4$ ); 3 – зависимость  $C_p^0(T)$  ( $\text{DyVO}_4$ ) в области 0.32–25 К, полученная работе [2]; 4 – зависимость  $C_p^0(T)$   $\text{LuVO}_4$  [4].

Ортониобат диспрозия получен из оксидов твердофанным методом. Методом адиабатической калориметрии измерена низкотемпературная теплоемкость в области 10–350 К и отмечено отсутствие аномалий на кривой теплоемкости в изученном интервале. Особенностью ортониобатов РЗЭ является обратимое фазовое превращение из структуры фергюсонита в структуру шеелита [5]. Нами исследована область фазового превращения методами ДСК и дроп-калориметрии. Температура фазового превращения 830°C. На кривой ДСК выявлена небольшая аномалия без явного максимума (рис.4).

Для всех полученных соединений рассчитаны значения энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса, а также, используя данные [6, 7] энтальпии образования, рассчитана Энергия Гиббса образования соединений из простых веществ.

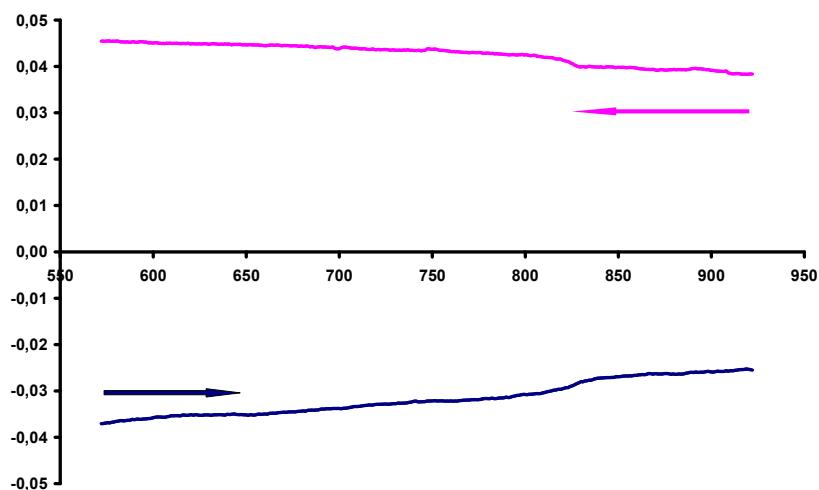


Рис.4. Термограмма  $\text{DyNbO}_4$ .

1. Fang Z.M., Hong Q., Zhou Zh. H., et all // Catal. Lett. 1999. Vol.61. P. 39–44.
2. Daudin B. // Solid State Commun. 1983. Vol.48. No.7. P.639–642.
3. К.С.Гавричев, М.А.Рюмин, В.М.Гуревич, А.В.Тюрин. // Неорган. материалы. 2014. Т.50. №9. С.993-999.
4. Гавричев К.С., Рюмин М.А., Тюрин А.В., Комисарова Л.Н. . // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 867–874.
5. Кондратьева И.А. и др. // Неорган. Материалы 1989. Т.25. №10. с. 1710-1714
6. Dorogova M., Navrotsky A., Boatner L.A.. // J. Solid State Chem. 2007. Vol.180. P. 847–851
7. Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A., and Boatner L.A. // J. Mater. Res. 2001 Vol.16. P.2623

# SAKHNOVA L.Y. THERMAL ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF PROTECTIVE-DECORATIVE COATING

Sakhnova L.Y., Vorontsova O.A.

Russian Federation, Belgorod, Belgorod State National Research University,  
[zamelchukl@yandex.ru](mailto:zamelchukl@yandex.ru)

*This study presents results of thermal stability film-forming of composition of protective-decorative coating. Base of film-former are potassium-sodium liquid glass and acrylic dispersion. DSC curves have well-defined endothermic minimum at 360-385°C due to loss of water and thermal degradation oxygen bond and exothermic effect at 440-525°C, indicating polymer degradation on the aliphatic relations. Exothermic effects are less for samples with more liquid glass containing.*

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИЦИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А.

РФ, г. Белгород, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ БелГУ), [zamelchukl@yandex.ru](mailto:zamelchukl@yandex.ru)

Представлены результаты зависимости термической устойчивости пленкообразователя на основе жидкого калий-натриевого стекла и акриловой дисперсии от состава композиции защитно-декоративного назначения. Кривые имеют хорошо выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C за счет потери воды и термической деструкции кислородсодержащих связей. В интервале 440-525°C, наблюдается экзотермический эффект, указывающий на деструкцию полимера по алифатическим связям, менее выраженный для образцов с большим содержанием жидкого стекла.

Композиция защитно-декоративного покрытия состоит из двух основных компонентов – жидкой фазы, которая представлена пленкообразующими веществами и твердой фазы, которая представлена пигментами, наполнителями, и др. Разрабатываемый пленкообразователь состоит из неорганической и органической составляющей. В качестве неорганической части использовали коллоидный водный раствор калиевого или калий-натриевого жидкого стекла, с силикатным модулем ~3,5. В качестве органической части пленкообразователя использовали дисперсию сополимеров эфиров акриловых и метакриловых кислот, стирола (Новопол-110). Данная дисперсия рекомендована производителем в качестве универсального связующего для лакокрасочных материалов строительного назначения, в которых требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам.

На сегодняшний день рынок ЛКМ представлен органоразбавляемыми, водными ЛКМ, олифами и прочими ЛКМ и продуктами, включая лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки силикатные, растворители, смывки, спиртовые лаки и политуры, масляные краски, а также лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки на эфирах целлюлозы. Доля безопасных и экологически чистых ЛКМ уменьшилась на 0,7% и составила 33,9% от общего объема выпуска, в то время как в наиболее развитых странах доля ЛКМ, не содержащих растворителей, по абсолютной величине приближается уже к 80% от производства ЛКМ в целом [1].

Пленкообразователи для защитно-декоративных покрытий на основе жидкого стекла являются экологически чистыми, нетоксичными как в процессе производства, так и

в процессе нанесения. Проведенные исследования показали, что разрабатываемые покрытия являются атмосферо- и химически стойкими [2]. Покрытия выдерживает до 20 циклов заморозки-оттаивания в водной среде [3]. Исследования по пожаро- и взрывоопасности показали, что данные покрытия согласно ФЗ-123 РФ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», характеризуются минимальным классом пожарной опасности строительных материалов - КМ0 [4]. Экспериментально доказано бактериостатическое действие покрытия в отношении патогенных микроорганизмов (золотистый стафилококк и кишечная палочка), также отмечается резкое повышение бицидных свойств при добавлении микродоз (0,5-1%) пиритиона цинка [5]. Область применения – строительные защитно-декоративные покрытия по минеральным поверхностям, в частности бетон, асбестоцементные изделия, шифер, кирпич, керамическая облицовочная плитка, штукатурка, тротуарная плитка. Покрытие может применяться как в виде фасадной краски, так и для внутренних работ, в том числе в общественных учреждениях с большим наплывом посетителей, в животноводстве, а также на предприятиях по переработке пищевых продуктов.

Изучение влияния состава композиции пленкообразователя на коллоидно-химические свойства (краевой угол смачивания, поверхностное натяжение, работа адгезии и когезии) [6-8] позволяют разработать научные основы рекомендаций к составлению рецептур композиций декоративно-защитного назначения для металлоконструкций и для минеральных поверхностей, в том числе асбесто-цементных, хризотил-цементных изделий, отштукатуренных поверхностей, бетона, керамической и тротуарной плитки.

Цель данной работы – оценка термической устойчивости пленкообразователя защитно-декоративного покрытия на основе калий-натриевого жидкого стекла (ЖС) и латекса. Составы композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы композиций пленкообразователя защитно-декоративного покрытия

Маркировка	Состав композиции пленкообразователя, масс.%		
	Новопол 110	Жидкое стекло	Примечание
40KNa20	60	40	В состав ЖС входит 20масс.% натриевого ЖС
60KNa20	40	60	
40KNa10	60	40	В состав ЖС входит 10масс.% натриевого ЖС
60KNa10	40	60	
40KNa5	60	40	В состав ЖС входит 5масс.% натриевого ЖС
60KNa5	40	60	

Дериватограммы образцов были получены на дериватографе Q-1500-D. Программный нагрев печей осуществлялся электронным термоагревателем от 20 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. Температура (T) измерялась платиновой термопарой с точностью 5 °C. Разность температур (T) между изучаемым веществом и эталоном, пропорциональная тепловому эффекту, записывалась в виде кривой ДТА (чувствительность 500 мкВ). Одновременно с ДТА кривой шла запись кривой потери веса (ТГ) и ее производной (ДТГ) (чувствительность 500 мкВ). Вес проб 150±0,05 мг. Пробоподготовка анализа заключалась в измельчении навески образца в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Типичные кривые ДТА образцов представлены на рисунке 1. Кривые имеют хорошо выраженный эндотермический минимум в температурном интервале 360-385°C, это происходит частично за счет потери воды из жидкого стекла и латекса, и частично за счет термодеструкции полимера латекса по кислородсодержащим связям. В интервале 440-525°C наблюдается экзотермический эффект, указывающий на деструкцию полимера по

алифатическим связям (окисление полимера, образование димеров, триммеров, тетрамеров) [9,10]. Поэтому данный эффект менее выражен для образцов с большим содержанием жидкого стекла (60KNa20, 60KNa10, 60KNa5). Термический анализ позволяет определить температурный интервал устойчивости защитно-декоративного покрытия: покрытия являются устойчивыми при температуре до 300-350°C.

Исследование по данному направлению позволит создать конкурентоспособные пожаровзрывобезопасные термостойкие защитно-декоративные покрытия, и произвести импортозамещение применяемых в настоящее время зарубежных лакокрасочных материалов аналогичного назначения.

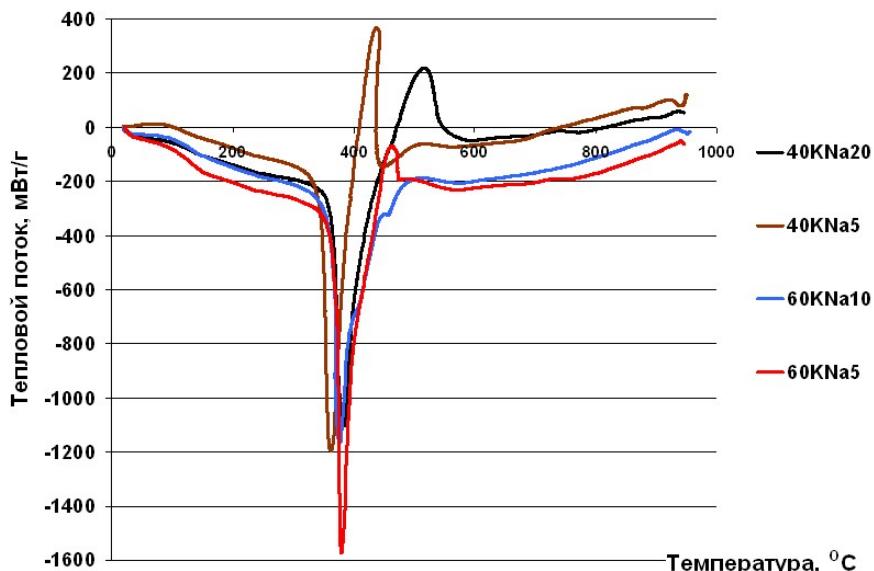


Рисунок 1. Кривые ДТА образцов пленкообразователя защитно-декоративного покрытия

- Бублик Л. С., Полякова М. Н., Листова О. В. Лакокрасочная промышленность России в 2013 году. [www.infrahim.ru/sprav/publications/lkm/paint-industry-in-russia/](http://www.infrahim.ru/sprav/publications/lkm/paint-industry-in-russia/)
- Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А. Влагостойкость и устойчивость отверженной композиции защитно-декоративного назначения к воздействию агрессивных сред // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. 2015. Т. 10-1. С. 35-38.
- Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А., Везенцев А.И. Морозостойкость неотверженной и отверженной композиции защитно-декоративного покрытия. Научные ведомости БелГУ. Серия: Естественные науки. 2015. Т. 32. № 15 (212). С. 141-144.
- Богданов В.Н., Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А. Разработка пожаровзрывобезопасного защитно-декоративного покрытия // X Mezinardni vedecko-prakticka konference «Moderni vymoznenosti vedy-2014». 2014. Т. 31. С. 9-12.
- Богданов В.Н., Буханов В.Д., Везенцев А.И., Воронцова О.А. Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34. № 5. С. 100-105.
- Сахнова Л.Ю., Воронцова О.А. Коллоидно-химические свойства пленкообразователя на основе калий-натриевого жидкого стекла и латекса // Наукоемкие технологии и инновации БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. С.256-259.

7. Боев А.О. Зависимость физико-химических свойств покрытия на основе нанодисперсного силиката калия от концентрации оксида цинка на подложке из тротуарной плитки. // Научный аспект. 2014. Т. 2. № 1. С. 180-182.
8. Богданов В.Н., Воронцова О.А., Везенцев А.И. Коллоидно-химические свойства неотверженной композиции защитно-декоративного покрытия.// Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №1-2. С. 62-65.
9. Кудяков А.И., Турнаева Е.А., Хафизова Э.Н. Наполненные полимерные композиции на основе стирол-акриловых дисперсий для декоративных покрытий строительных изделий / Вестник ТГАСУ. 2010. № 3. С. 182-191.
10. Заболотская А.В. Технология и физико-химические свойства пористых композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов / Автореф. канд.техн. наук: 05.17.11, 02.00.01 – Томск. Тоский политехнический университет. 2003. 21с.

## **SAVCHENKO I.V. THE HEAT CAPACITY OF MAGNETIC MATERIALS BASED ON ND-FE-B COMPOUNDS**

**Savchenko I.V., Samoshkin D.A., Raschektaeva E.P.**

Russian Federation, Novosibirsk, Institute of thermophysics SB RAS, savchenko@itp.nsc.ru

*Measurements results of the heat capacity of magnetic materials brands N35M, N35H, N35SH, in the temperature range from 200 to 800 K are presented. The character of the heat capacity changes near the Curie point has been determined. The critical indices and the critical amplitude have been identified.*

## **ТЕПЛОЕМКОСТЬ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ND-FE-B**

**Савченко И.В., Самошкин Д.А., Расчектаева Е.П.**

Россия, Новосибирск, ИТ СО РАН, [savchenko@itp.nsc.ru](mailto:savchenko@itp.nsc.ru)

*Представлены результаты измерений теплоемкости магнитотвердых материалов марок N35M, N35H, N35SH, в интервале температур от 200 до 800 K. Установлен характер изменений теплоемкости в области точки Кори, определены критические индексы и критические амплитуды.*

Сложно представить современную технику без использования мощных постоянных магнитов. Непрерывно ведется работа по созданию новых магнитожестких материалов с уникальными свойствами. Широкое распространение, в таком качестве, получили разнообразные соединения системы Nd-Fe-B. Особого внимания заслуживают обнаруженные в прошлом столетии магнитотепловые, магнитокристаллические и магнитоупругие эффекты в магнетиках. Надежная экспериментальная информация о связи магнитных свойств с иными характеристиками материала может стать фундаментом для лучшего понимания процессов происходящих в магнетиках, и построения теории предсказывающей их свойства. Тем не менее, немагнитные свойства большинства материалов, используемых для создания постоянных магнитов, изучены достаточно слабо.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное исследование удельной теплоемкости трех марок магнитожестких материалов системы Nd-Fe-B в широком интервале температур твердого состояния, включая область магнитного фазового перехода., а также, выяснение вопроса о влиянии остаточной намагниченности. Опыты проводились на образцах, изготовленных из сплавов марок N35M, N35H, N35SH, это магнитотвердые материалы, содержащие в качестве основного компонента

кристаллическую фазу типа  $Nd_2Fe_{14}B$ . Примерный химический состав исследованных материалов Fe ~ 71%, Nd ~ 24 – 27%, Dy ~ 0.5 – 2.5%, Co ~ 1%, В ~ 1%, по составу различные марки отличались содержанием диспрозия: 0.5, 1 и 2.5 % для марок N35M, N35H, N35SH соответственно. С точки зрения известных физических свойств исследованные марки магнитных соединений отличаются диапазоном рабочих температур и величиной коэрцитивной силы. Для наших составов, чем больше в образце диспрозия, тем выше коэрцитивная сила и верхняя граница разрешенного температурного интервала. Образцы имели форму дисков  $\varnothing 5 \times 3$  мм с плоскопараллельными основаниями, их защитное покрытие из цинка механически удалялось перед началом экспериментов.

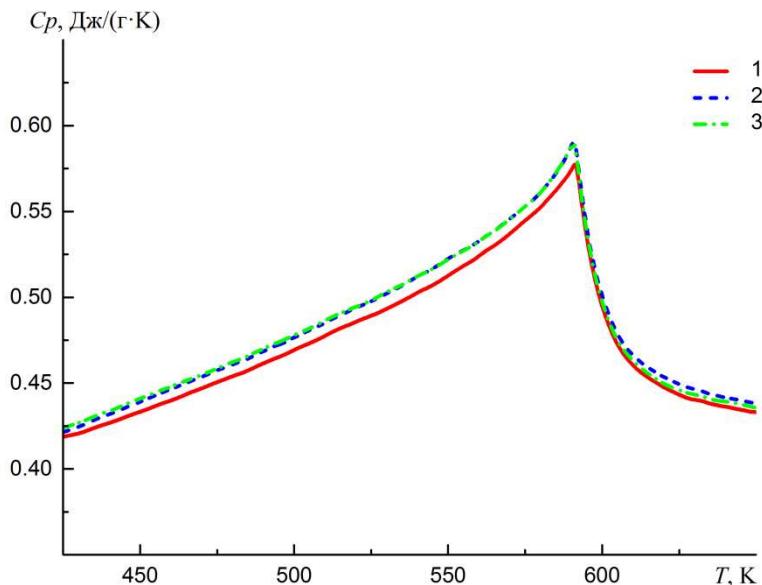
Первоначально для образцов каждой марки были выполнены опыты по определению температурной зависимости остаточной намагниченности и выяснения максимальной рабочей температуры. Максимальная рабочая температура выбирается таким образом, чтобы после нагрева до этой температуры и последующего охлаждения до 293 К в образце не происходило необратимого изменения остаточной намагниченности. Опыты представляли из себя последовательные циклы: нагрев, изотермическая выдержка и охлаждение изначально намагниченного образца в печи калориметра. Для каждого следующего цикла увеличивалась максимальная температура нагрева, магнитное поле образца измерялось в промежутках между циклами. Калориметрические опыты с намагниченными образцами выполнялись при температурах, не превосходящих максимальной рабочей температуры. После чего, образцы размагничивались путем нагрева выше температуры Кюри, и выполнялись измерения теплоемкости во всем исследованном интервале температур.

Основные эксперименты проводились на автоматизированной установке DSC-404 F1 фирмы NETZSCH (Германия). Использовался держатель с термопарой типа K, и платиновые ячейки. Опыты проводились в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин), со скоростью нагрева 2 К/мин в низкотемпературной области (-193–373 К) и 5 К/мин в высокотемпературной (350–800 К). В качестве калибровочных образцов использовались сапфир (массой 112.54 мг) и нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т (массой 160.17 мг) для низкотемпературного и высокотемпературного интервала, соответственно. Для контроля остаточной намагниченности использовался магнитометр Актаком АТЕ-8702.

На рисунке представлены результаты трех последовательных измерений теплоемкости образца, изготовленного из сплава N35M. Магнитное поле на поверхности образца, перед началом опытов составляло ~0.25 Тл.

Видно, что результаты второго и третьего опыта совпадают друг с другом, а данные полученные в первом эксперименте заметно отличаются для ферромагнитной области. Аналогичная картина наблюдалась и для образцов других марок. К сожалению, полученная закономерность не может служить однозначным доказательством связи теплоемкости с остаточной намагниченностью поскольку, отклонения данных первого и последующих опытов не превосходят 1.5 % что значительно ниже суммарной погрешности измерений теплоемкости на установке DSC 404 F1.

Подробно исследовано поведение температурной зависимости удельной теплоемкости в области магнитного фазового перехода (~580 К). Установлен характер ее изменения в окрестности точки Кюри. Определены критические индексы и критические амплитуды для всех исследованных соединений. Разработаны аппроксимационные уравнения и таблицы справочных данных для научного и практического использования.



Результаты измерения теплоемкости сплава N35M. Цифры соответствуют номеру опыта

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-38-20223).

### **SENAEVA E.I. THE FILLER CONTENT INFLUENCE ON HEAT PHYSICAL AND CORROSION PROPERTIES AL-SiC COMPOSITE MATERIAL**

Pugacheva N.B.<sup>1</sup>, Senaeva E.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Russia, Yekaterinburg, Institute of Engineering Science, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

<sup>2</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education "Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin"

*The microstructure, heatphysical properties and corrosion resistance of Al-SiC composites with filler content 10, 30 and 50 % is investigated about. It is shown that with increase in the filler content temperatures of a likvidus and a solidus increase, values of TKLR and heat conductivity decrease, extent of corrosion damages increases. Corrosion of composites happens due to oxidation of an aluminum matrix on a surface of samples and on borders between structural components in their volume.*

### **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-SiC**

Пугачева Н.Б<sup>1</sup>., Сенаева Е.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Екатеринбург, Федеральное государственно бюджетное учреждение Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО "Уральский Федеральный университет первого Президента России Б.Н.Ельцина"  
e-mail: nat@imach.uran.ru

*Исследована микроструктура, теплофизические свойства и коррозионная стойкость композиционных материалов Al-SiC с содержанием наполнителя 10, 30 и*

50 об. %. Показано, что с увеличением содержания наполнителя повышаются температуры ликвидуса и солидуса, значения ТКЛР и теплопроводности уменьшаются, степень коррозионных повреждений увеличивается. Коррозия композитов происходит за счет окисления алюминиевой матрицы на поверхности образцов и по границам между структурными составляющими в их объеме.

Разнообразие композиционных материалов с алюминиевой матрицей позволяет варьировать количество наполнителя, определяющее эксплуатационные свойства [1-3]. В качестве металлической матрицы используют технический алюминий или такие алюминиевые сплавы, как А7, АК7, АМг6, В95, Д16 и др. С точки зрения технологических процессов получения деталей из заготовок важно знать, как меняются теплофизические свойства композитов в зависимости от температуры и содержания наполнителя, который существенно отличается от матрицы. Важным показателем является коррозионная стойкость материалов, изучению которой не придается должного внимания.

Цель исследования заключалась в определении структурного состояния композиционных материалов с содержанием наполнителя 10, 30 и 50 %, оценке влияния количества частиц SiC на температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность, показатели коррозионной стойкости композиционных материалов Al-SiC.

Исследованы композиционные материалы с металлической матрицей из технического алюминия марки А8 химического состава в масс. %: 0,01 Fe, 0,05 Si, 0,01 Ti, 0,007 Cu, 0,01 Zn, Al - остальное, наполнителем служили дисперсные (средний размер 12 мкм) частицы SiC. Микроструктуру ММК исследовали на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа NEOPHOT-21 и электронного микроскопа TESCAN VEGA II XMU, оснащенного волнодисперсионной и энергодисперсионной приставками фирмы OXFORD для микрорентгеноспектрального анализа. Измерение тепловых эффектов и температур материалов выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе STA 409 Netzsch-Geratebau-GmbH, (Германия). Методом лазерной вспышки на измерителе теплофизических параметров твердых тел Netzsch LFA 457 определены значения температуропроводности образцов. Коэффициент теплопроводности рассчитывали по известному соотношению:

$$\lambda = c_p \cdot \alpha \cdot d ,$$

где  $\lambda$  - теплопроводность,  $\alpha$  - коэффициент температуропроводности,  $d$  - плотность,  $c_p$  - теплоемкость.

Средняя погрешность измерений в диапазоне температур 25 – 500 °С составила 2.5% для температуропроводности, 5% для теплоемкости, 5.7% для теплопроводности.

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на вертикальном дилатометре Linsis L75VD1400C с кварцевым толкателем по ASTM E831-14. Использован дифференциальный метод измерения увеличения длины образца двумя датчиками перемещения, один датчик связан с кварцевой рамкой, передающей тепловое расширение образца, а второй индицирует положение узла крепления датчиков относительно кварцевой системы. Абсолютная погрешность прибора  $\pm 4 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$  при доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Плотность определяли гидростатическим методом по ASTM B311-93 путем взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде плотностью 998 кг/м<sup>3</sup>. Взвешивание проводили на аналитических весах Ohas Pioneer PA 214. Вычисление плотности ММК проводили по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_w$$

где  $m_1$  – масса образца на воздухе,  $m_2$  – масса образца в воде,  $\rho_w$  – плотность дистиллированной воды. Погрешность составляла не более 1.5 % от измеряемой величины.

Испытания проводили в соответствие с требованиями ГОСТ 9.913-90 методом полного погружения образцов при температуре 20 – 22 °C в 3 %-ный раствор хлористого натрия с периодическим добавлением 0,1 %-ного раствора перекиси водорода. Раствор заменяли по мере его загрязнения продуктами коррозии (помутнение, выпадение осадка) не реже чем через 5 сут. Через каждые 10 суток вынимали по 1 образцу для контроля глубины коррозии по поперечному резу. Общая длительность испытаний – 90 суток.

Исследованные ММК представляли собой равномерно распределенные частицы наполнителя в алюминиевой матрице (рис. 1). Увеличение объемной доли наполнителя SiC, как и следовало ожидать, приводит к росту значений температур фазовых превращений (табл. 1).

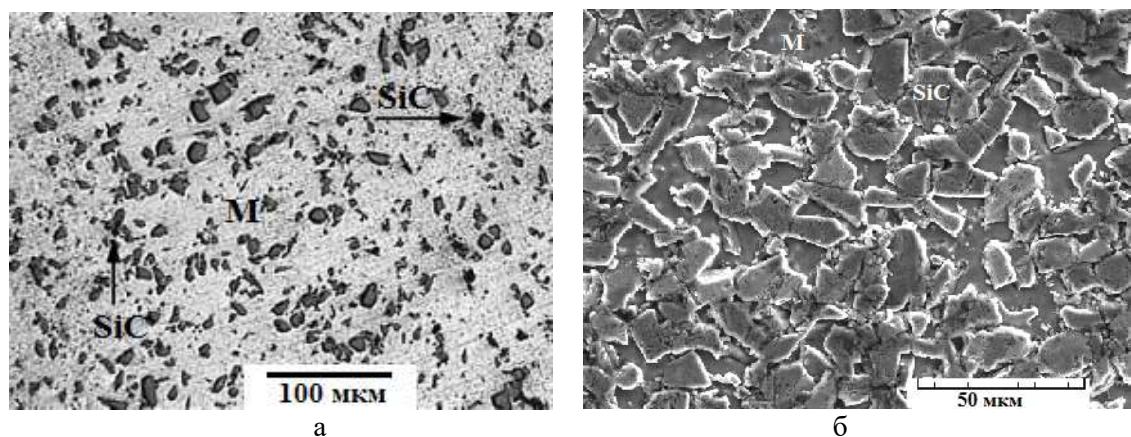


Рис. 1. Микроструктура композитов: а – 10 об. % SiC; б – 50 % SiC; М – матрица.

Таблица 1. Значения температур солидус ( $T_c$ ) , ликвидус ( $T_l$ ) в исследованных композиционных материалах Al-SiC

Содержание наполнителя, об %	$T_c$ , °C	$T_l$ , °C
10	594.4	635.9
30	616.5	644.6
50	638.53	670

Значения ТКЛР и теплоемкости с увеличением количества SiC в композитах уменьшаются, а плотность и теплопроводность увеличиваются (табл. 2). С увеличением температуры в интервале 25 – 500 °C значения ТКЛР и теплоемкость исследованных композитов увеличиваются, а теплопроводность уменьшается.

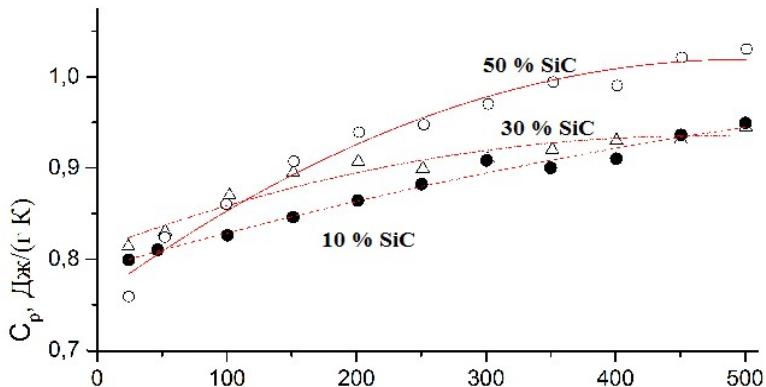


Рис.2 Температурные зависимости теплоемкости композитов

Таблица 2. Техофизические свойства композитов Al-SiC при 25 °C

Свойство	10% SiC	30% SiC	50% SiC
ТКЛР, $10^{-6} (\text{C}^{-1})$	12.5	11.9	11.2
Теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{г К})$	0.81	0.79	0.75
Теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м К})$	106	122	156
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	2,74	2,82	2,90

Коррозионные повреждения во всех исследованных образцах начинаются с поверхности, на которой образуется тонкая пленка оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эта пленка может скальваться, а на месте скола образуется новая. Эти процессы происходят в течение первых 240 часов испытаний. Затем преобладает окисление границ раздела между матрицей и наполнителем, в результате наблюдается подповерхностная коррозия, переходящая с течением времени в язвенную. Уменьшение массы образцов в первые

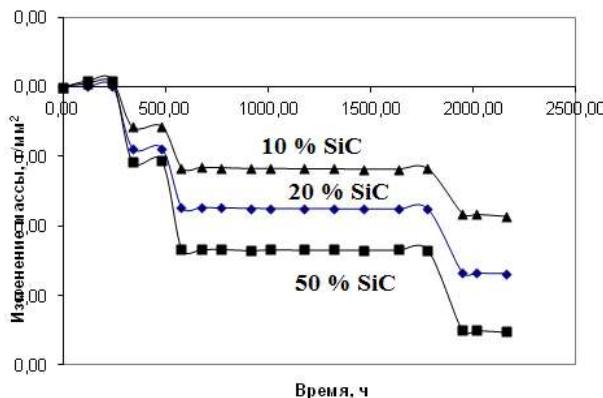


Рис. 3. Изменение массы образцов при коррозионных испытаниях

10 суток испытаний обусловлено отслоением тонкого поврежденного оксидами поверхностного слоя. В дальнейшем происходит стабилизация массы (рис. 3), что соответствует стадии окисления границ раздела между матрицей и наполнителем в подповерхностном слое, причем с увеличением количества SiC толщина этого слоя возрастает.

С увеличением длительности испытаний происходит развитие подповерхностной коррозии границ раздела между матрицей и наполнителем с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В большей степени оказались повреждены образцы с 50 % SiC – линейная коррозия после 90 суток выдержки составила в среднем 1 мм. Выполненные исследования позволят в

далнейшем выбрать режим горячей пластической деформации исследованных композиционных материалов для получения деталей заданных размеров и формы.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №14-19-01358.

1. Ortega-Celaya F., Pech-Canul M.I., Lopes-Cuevars J., Rendon-Angeles J.C., Pech-Canul *M.A.* Microstructure and impact behavior of Al/SiC<sub>p</sub> composites fabricated by pressure less infiltration with different types of SiC<sub>p</sub> // Materials Processing Technology. 2007. V.183/2-3. P. 368-373.
2. Ibrahim A., Monamed F.A., Lavernia E.J. Particulate reinforced metal matrix composites – a review //Journal of materials science/ 1991. № 26. 1137 – 1156 p/
3. Pugacheva N. B., Michurov N. S., Bikova *T. M.* The Structure and Properties of the 30Al-70SiC Metal Matrix Composite Material [Electronic resource] // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. - 2015. - Iss. 6. - P. 6-18 - DOI: 10.17804/2410-9908.2015.6.006-018. URL: [http://dream-journal.org/issues/2015-6/2015-6\\_56.html](http://dream-journal.org/issues/2015-6/2015-6_56.html) (accessed: 16.12.2015).

## **SHARAFAT ALI THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MIXED MODIFIER OXYNITRIDE GLASSES**

**Sharafat Ali and Bo Jonson**

*“School of Engineering, Department of Built Environment and Energy Technology. Linnaeus University, SE-351 95 Växjö, Sweden; sharafat.ali@lnu.se*

*Nitrogen rich oxynitride glasses in Ca-Sr-Si-O-N system were prepared by the novel synthesis route in which the modifier is used as a metal instead of metal oxide. The results show high values of glass transition (912 °C), and crystallization temperatures (1140 °C) and hardness (10.50 GPa). The viscosity increases significantly with the nitrogen content and the apparent viscosity activation energies, ranging from 855 to 2170 kJ/mole. These glasses can be classified as being both very refractory and very fragile.*

Oxynitride glasses have superior mechanical, thermal and optical properties as compared to their oxide glass counter partners. Oxynitride glasses contain mixed-anion system, in which the two-fold coordinated oxygen atoms have been partially substituted by three-fold coordinated nitrogen atoms. Properties of these glasses can be tailored by changes in nitrogen content and additions of various alkaline-earth and or rare-earth elements. Recent studies have shown that M-Si-O-N (M = Mg-Ca-Sr-Ba-La) glasses can be formed over wide compositional ranges by using the electropositive elements in their metallic or metallic hydride state as starting materials. These glasses retain high amounts of the electropositive elements and nitrogen during formation and therefore they exhibit higher values of glass transition temperature, microhardness and refractive index compared to analogues oxide glasses [1-3]. The present Ca-Sr-Si-O-N glasses were prepared by using this synthesis approach.

Studies of mixed modifier containing oxynitride glasses are up till now few and have been directed at the effects of nitrogen substitution for oxygen rather than the effect of mixed cation modifier ratios [4, 5]. An exception is study by Pomeroy *et. al.*, [6] and Sharafat *et. al.*, [7] on the properties of RE glasses and AE glasses, respectively with mixed modifiers and constant Si:(Al):O:N ratios. In the current study, the preparation and properties of silicon oxynitride glasses with mixed AE (Ca-Sr) modifiers were evaluated. The nominal pure Ca glass composition was chosen as Ca<sub>12.90</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>20.93</sub>N<sub>7.98</sub> (containing 39 eq.% or e/o La and 36 e/o N), denoted C (*c.f.* Table 1). The substitution limit of Ca by Sr was determined, as well as the effect of Sr content on

properties such as density, molar volume, glass compactness, glass transition and crystallization temperatures, and hardness was investigated.

Table 1. Glass designation, composition of starting mixture, determined glass composition, and contents of Sr, Ca, Si, O, N in equivalent % (e/o) and atomic % (at%).

Glass ID	Glass composition	e/o					at%				
		Sr	Ca	Si	O	N	Sr	Ca	Si	O	N
C	Ca <sub>12.90</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>20.93</sub> N <sub>7.98</sub>	0	39.2	60.8	63.6	36.4	0	24.9	19.3	40.4	15.4
CS-2	Sr <sub>1.71</sub> Ca <sub>10.35</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>19.81</sub> N <sub>8.1</sub>	5.3	32.3	62.4	61.8	38.2	2.7	20.7	20.0	39.6	16.3
CS-4	Sr <sub>4.21</sub> Ca <sub>9.32</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>19.57</sub> N <sub>9.34</sub>	12.6	27.8	59.7	58.3	41.7	8.0	17.8	19.1	37.3	17.8
CS-5	Sr <sub>5.35</sub> Ca <sub>8.41</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>19.91</sub> N <sub>9.23</sub>	15.6	24.9	59.2	59.0	41.0	10.1	15.9	18.9	37.6	17.5
CS-6	Sr <sub>6.01</sub> Ca <sub>7.14</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>19.70</sub> N <sub>8.94</sub>	18.3	21.5	60.3	59.5	40.5	11.6	13.8	19.3	38.0	17.3

Starting compositions for melting experiments were prepared by thoroughly mixing weighed amounts of Ca and Sr metals (ChemPur GmbH), SiO<sub>2</sub> (Silicon (iv) oxide 99.9 %, ABCR GmbH & Co), and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE, SNE10) powders. The powders were weighed inside the glove box and then pressed into pellets. Syntheses were performed in an atmosphere of nitrogen gas, serving as nitridation source for metals. The mixtures were melted in Nb crucibles at 1750 °C, using a radio frequency furnace. Densities were determined accordingly the Archimedes method. Glass thermal properties e.g. transition temperature and crystallization temperature were measured on crushed pieces of glass, placed in Pt cups, using differential thermal analysis (DTA) up to 1400°C in flowing nitrogen with a NETZSCH STA 409PC instrument. Vickers's hardness (at 300 g) values were measured using a Matsuzawa microhardness tester, Model MXT-a 1 (Akita, Japan), with a pyramid-shaped diamond indenter. Molar volume values were calculated according to the equation given in Ref. [1]

The results of the present study showed that all Ca can be substitute by Sr. The obtained glasses containing up to 41 e/o nitrogen and 39 e/o modifiers (Ca+Sr). The use of pure metals instead of metal oxide additives has the advantage that metals (Ca+Sr) function as a nitrogen source by reacting with the nitrogen atmosphere and thus facilitates the preparation of nitrogen rich compositions. The nominal and determined glass compositions are listed in Table 1. The elemental analyses shows that the prepared glasses have lower contents of nitrogen and silicon than the starting mixtures, and thus the losses of these elements occur at the comparatively high preparation temperatures (1750°C). X-ray powder diffraction confirmed the amorphousness of the glasses. The visual appearance of the glasses suggested that they were chemically homogenous and this fact was confirmed by back-scattered electron SEM images and EDX point analysis. The appearance of the Sr substituted glasses ranged from gray to almost black, with no observed systematic change with Sr content. TEM investigations of selected glasses showed homogeneous microstructures, with no evident substructural features, and selected area electron diffraction patterns confirmed their amorphous nature. A high-resolution electron microscopy image of the Ca-Sr containing glass CS-2 (*c.f.* Table 1) is shown in Fig. 1.

Measured densities and calculated molar volumes for the glasses are given in Table 2. The density and molar volume of the C glass is 3.02 g/cm<sup>3</sup> and 7.95 cm<sup>3</sup>/mol, respectively. The density increases linearly with increasing substitution by Sr, by *ca.* 0.033(2) (g/cm<sup>3</sup>)/(e/o Sr) as shown in Fig. 2a. Observed glass transition temperatures, T<sub>g</sub>, and crystallization temperatures, T<sub>c</sub>, are listed in Table 2, for a selected part of the glasses and shown in Fig 2b. The T<sub>g</sub> values varies only between 875 and 915°C and clear trends are hard to see, but the data suggests that T<sub>g</sub> decreases upon substitution by Sr element. In Fig. 2c, the Vickers hardness is plotted against the contents of the Sr substituents. The substitutions evidently effect significant changes in hardness. Hardness is often related to the CFS since it reflects the strength of the bonds in a material. For

the present glasses, the hardness decreases with decreasing CFS of the element. The hardness decreases markedly with substitution by Sr.

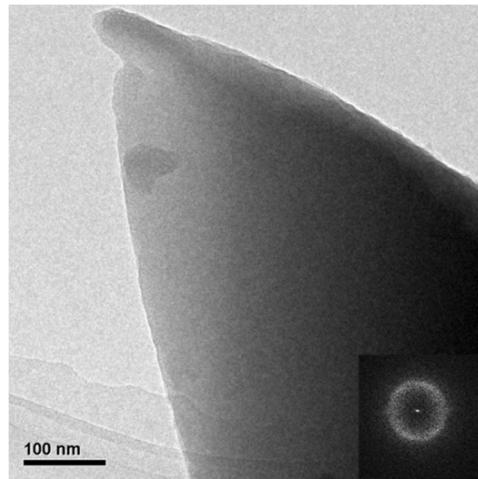


Figure 1. A TEM image with corresponding electron-diffraction pattern (inset) of the Sr-Ca glass CS-2 (composition  $\text{Sr}_{1.71}\text{Ca}_{10.35}\text{Si}_{10}\text{O}_{19.81}\text{N}_{8.15}$ ).

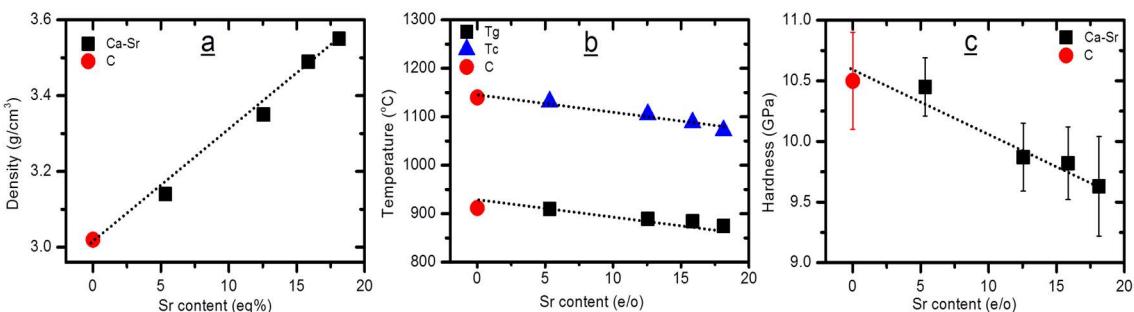


Figure 2. a. Glass density, b. glass transition and crystallization temperatures, c. hardness as a function of amount of Sr for  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1.2}\text{SiO}_{1.9}\text{N}_{0.86}$  glasses.

Table 2. Glass designation, density ( $\rho$ ), molar volume (MV), glass transition temperature ( $T_g$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ) and hardness (Hv).

Glass ID	Density (g/cm³)	MV (cm³/mol)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	Hv (GPa)
C	3.02	7.95	912	1140	10.51
CS-2	3.14	7.48	910	1131	10.45
CS-4	3.35	6.82	890	1105	9.87
CS-5	3.49	6.47	985	1088	9.82
CS-6	3.55	6.26	875	1072	9.63

Generally the Ca-Sr-Si-O-N glasses thermal properties evolve approximately linearly with the nitrogen content. The viscosity increases significantly with the nitrogen content and reaches viscosity values close to reported values for rare-earth silica oxynitride glasses. The apparent viscosity activation energies are very high, ranging from 750 to 2280 kJ/mole. These nitrogen rich glasses can accordingly be classified as being both very refractory and very fragile.

- [1] S. Ali and B. Jonson, *J. Eur. Ceram. Soc.* **31** (2011), p. 611.
- [2] S. Ali, B. Forslund, J. Grins and S. Esmaeilzadeh, *J Mater Sci* **44** (2009), p. 664.
- [3] A. S. Hakeem, J. Grins and S. Esmaeilzadeh, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007), p. 4773.
- [4] P. F. Becher, S. B. Waters, C. G. Westmoreland and L. Riester, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002), p. 897.
- [5] M. Ohashi, K. Nakamura, K. Hirao, S. Kanzaki and S. Hampshire, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995), p. 71.
- [6] M. J. Pomeroy, E. Nestor, R. Ramesh and S. Hampshire, *J. Am. Cer. Soc.* **88** (2005), p. 875.
- [7] S. Ali, J. Grins and S. Esmaeilzadeh, *J. Non-Cryst. Solids.* **355** (2009), p. 1259.

**SHTERTSER N.V. THERMAL DECOMPOSITION OF CU-FE-CR HYDROXYCARBONATE RESULTING IN THE FORMATION OF MIXED OXIDES WITH SPINEL STRUCTURE AND THEIR REDUCTION**

**Shtertser N.V., Plyasova L.M., Simentsova I.I., Minyukova T.P., Yurieva T.M.**  
Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of catalysis SB RAS, [nat@catalysis.ru](mailto:nat@catalysis.ru)

*Detailed study of Cu-Fe-Cr hydroxycarbonates, which transformed to mixed oxides with spinel structure after calcination at temperatures higher than 600°C, has been carried out by the means of thermal analysis. Dependence of spinel crystallization temperature from pretreatment temperature was revealed. Since the samples under study have catalytic activity in the reduced state, their thermal analysis in hydrogen was performed aimed to estimate the reduction degree and effective activation energy.*

**ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ CU-FE-CR С ОБРАЗОВАНИЕМ СОВМЕСТНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЕ**

**Штерцер Н.В., Плясова Л.М., Сименцова И.И., Минюкова Т.П., Юрьева Т.М.**  
Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, [nat@catalysis.ru](mailto:nat@catalysis.ru)

*Методом термического анализа проведено детальное исследование гидроксокарбонатов Cu-Fe-Cr, термическая обработка которых при температурах выше 600°C приводит к образованию совместных оксидов со структурой шпинели. Выявлена зависимость температуры кристаллизации шпинели от температуры предварительной термообработки гидроксокарбоната. Так как изучаемые образцы обладают каталитической активностью в восстановленном состоянии, было проведено исследование образцов методом термического анализа в водороде, установлены степени восстановления и наблюдаемые энергии активации.*

The diverse properties of mixed Cu-Fe-Cr oxides attract the attention due to possible technological applications and are caused with a combination within one (spinel) structure of Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>+3</sup>, and Cr<sup>+3</sup> ions exhibiting distinct competing preference to different configurations of the nearest environment consisting of oxygen ions. Mixed oxides could be obtained by several ways, one of them - thermal decomposition of mixed hydroxycompounds of copper, iron and chromium.

Hydroxycarbonates Cu-Fe-Cr with different chemical compositions (Table 1), obtained by coprecipitation, were dried at temperatures of 70, 150, 200, 220°C. By HREM for dry samples, 10-20 nm particles are observed, which consist of disordered nanosized layered blocks (<2 nm in size). The interblock space can include H<sub>2</sub>O and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and OH<sup>-</sup> groups. On the diffraction pattern

of the dry samples there are two halos with peaks at  $\sim 35.0$ — $35.2^\circ 2\theta$  and  $62.1$ — $62.3^\circ 2\theta$  which, could be assigned to two reflections: 002 ( $d_{\text{aver}} = 2.540 \text{ \AA}$ ) and 110 ( $d_{\text{aver}} = 1.483 \text{ \AA}$ ) characterizing a two-layered hexagonal close packing (hcp) of anions, in which the cations are randomly distributed over octahedral and tetrahedral sites.

Hydroxycarbonate decomposition proceeds in three stages and accompanied by water and  $\text{CO}_2$  release. At the first stage in the temperature range of 150–180°C weakly bound water is removed. The second step in the temperature range of 230–250°C is accompanied by the decomposition of carbonate and hydroxyl groups with  $\text{CO}_2$  and water formation. At high temperatures a complete decomposition of the carbonates takes place in the range of 500–600°C with evolution of  $\text{CO}_2$  and crystallization of spinel structure. In the case of CuFeCr-containing compounds the crystallization of spinel structure is accompanied by exothermic effect.

Table 1. Chemical composition (at. portion of the sum of cations) and a specific BET surface area of the samples (600°C).

	Chemical composition, at. portion			$S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$
	Cu	Fe	Cr	
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0.327	0.673	-	26
$\text{CuFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	0.334	0.502	0.164	-
$\text{CuFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$	0.333	0.342	0.325	32
$\text{CuFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	0.346	0.166	0.487	44
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	0.47	-	0.53	22

The unexpected result obtained by thermal analysis was the effect of pretreatment temperature on the spinel phase crystallization temperature and weight loss in the process.

Figure 1 shows DTG curves obtained for  $\text{CuFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$  sample in argon after pretreatment at varied temperatures. Removal of weakly bound water at 150°C results in decrease of spinel crystallization temperature maximum per 42°C. Partial elimination of hydroxyl and carbonate groups at 200°C shifts exothermic maximum further per 17° as compared with the sample, dried at 150°C. Thus, the total shift of crystallization temperature maximum is about 60°C towards the low temperatures range. At the same time further increase of pretreatment temperature up to 220°C does not change the shape of DTG curve and does not shift the exothermic effect.

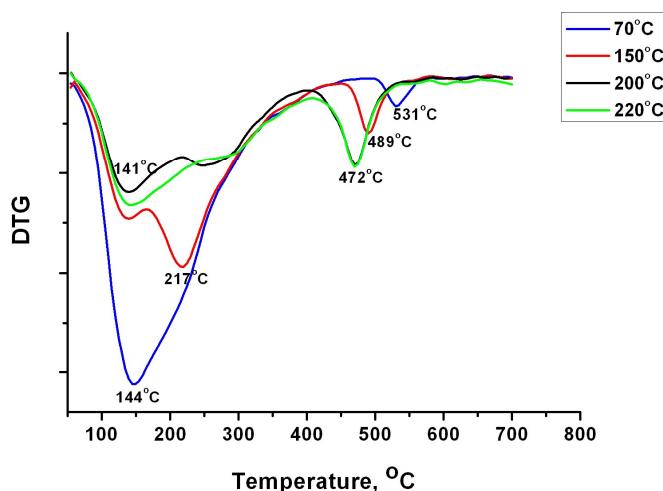


Figure 1. DTG curves for the  $\text{CuFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$  sample, pretreated at temperatures of 70, 150, 200 and 220°C, obtained in argon at a heating rate  $10^\circ/\text{min}$

As for the weight loss values, it was observed that all samples except copper ferrite contain about 6-7% of weakly bound water, while the amount of  $\text{CO}_3^{2-}$  groups depends on the composition and increases from 1 to 13% with increasing chromium content.

Cu-Fe-Cr compounds are highly catalytically active in the low-temperature water-gas shift reaction after reductive activation. For the catalytic applications it is important to have samples with highly developed specific surface, so the heat treatment was performed at 600°C. For structural studies all of the samples were calcined at 900°C. The reduction process was studied using a method of thermal analysis in hydrogen. It should be noted that the profiles of DTA curves of copper reduction from structure of mixed oxide differ significantly for the samples annealed at temperatures of 600°C and 900°C moreover, calcination at 900°C leads to increasing of reduction temperature. The degree of reduction of copper ions for the samples calcined at 600°C ranges from 10 to 75%. After calcination at 900°C the degree of copper ions reduction increases to 72-100%.

Estimation of effective activation energies of copper ions reduction from the structures of mixed spinels was carried out using DSC data and Kissinger method. The lowest value of the effective activation energy was determined for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sample, the highest - for  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (Table 2). For mixed spinels values are close enough to each other and not depend on the composition, they are in the range between  $E_a$  values for  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Higher calcination temperature leads to a decrease of the effective activation energy of copper ions redaction.

Table 2. Weight loss and effective activation energy of copper ions reduction process from the Cu-Fe-Cr mixed oxides with a spinel structure, determined by the method of thermal analysis in hydrogen.

	Weight loss, %		$E_a$ , kJ/mol	
	600°C	900°C	600°C	900°C
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	-	7,0%	-	49±1
$\text{CuFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	5,0%	6,1%	71±1	-
$\text{CuFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$	1,9%	4,9%	78±2	61±1
$\text{CuFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	0,7%	6,3%	74±3	-
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	-	6,5%	-	99±5

Thus, a detailed study of Cu-Fe-Cr hydroxycarbonates, which transformed to mixed oxides with spinel structure after calcination at temperatures higher than 600°C, has been carried out by the means of thermal analysis. Dependence of spinel crystallization temperature from pretreatment temperature was revealed. Since the samples under study have catalytic activity in the reduced state, they were investigated by thermal analysis in hydrogen in order to find the degree of reduction and effective activation energy.

This work was supported by Russian Academy of Sciences and Federal Agency of Scientific Organizations (project V.45.3.6). The authors are thankful to Dr. V.I.Zaikovskii for EM studies.

<sup>1</sup> L.M. Plyasova, V.I. Zaikovskii, G.N. Kustova, T.P. Minyukova, I.Yu. Molina, N.V. Shtertser, T.M. Yurieva // Journal of Structural Chemistry, 56 (2015) 642-649;

<sup>1</sup> M. J. L. Gines and C. R. Apesteguia // Journal of Thermal Analysis, 50 (1997) 745-756;

<sup>1</sup> P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Prochniak, R. Bicki, P. Wiercioch // Applied Catalysis A: General, 452 (2013) 139– 146;

<sup>1</sup> T.P. Minyukova, N.A. Baronskaya, M.P. Demeshkina, L.M. Plyasova, T.M. Yurieva // Kinetics and Catalysis, 57 (2016) 224-228;

<sup>1</sup> H. Kissinger // Analytical Chemistry, 29 (1957) 1702

**SOBOL O.V. DISCREPANCY OF THERMAL EFFECTS AT AQUECTS SOLUTIONS**  
**CRISTALLIZATION IN  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  SYSTEM**

**Sobol O.V., Sobolev A.Yu.**

**Department of Physics and Physical material science**

**SI HPE «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture»**

cluck@mail.ru

*By method of differential thermal analysis the fusion and crystallization processes of solution in  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  system have been studied. The "autonomic" character of exothermal effects at crystallization in temperatures interval from liquidus  $T_L$  to solidus  $T_S$  has been found that shows the independent character of crystal hydrate  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  and eutectics forming.*

**РАСХОЖДЕНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ  
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ**



**Соболь О.В., Соболев А.Ю.**

кафедра «Физики и физического материаловедения»

ГУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

286123, Донецкая обл., г Макеевка, ул. Державина, 2,

cluck@mail.ru

*Методом ДТА исследованы процессы плавления и кристаллизации растворов в системе  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Установлен «автономный» характер экзо-эффектов кристаллизации в интервале от температуры ликвидуса  $T_L$  до температуры солидуса  $T_S$ , свидетельствующий о «самостоятельном» характере формирования кристаллогидрата  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  и эвтектики.*

Известно, что плавление в бинарных системах начинается при температуре солидуса  $T_S$  и заканчивается при температуре ликвидуса  $T_L$ . Кристаллизация же, наоборот, начинается при  $T_L$  и заканчивается при  $T_S$ . Причем эти процессы происходят непрерывно от  $T_L$  к  $T_S$  или от  $T_S$  к  $T_L$  [1-3]. Соответственно поглощение теплоты фазового превращения и ее выделение должно происходить непрерывно от  $T_S$  до  $T_L$ , либо от  $T_L$  до  $T_S$ . Вместе с тем имеются данные о различном характере тепловыделения либо поглощения вблизи температур ликвидуса и солидуса в некоторых системах [4, 5].

Данная работа посвящена изучению закономерностей проявления эндо- и экзоэффектов плавления и кристаллизации растворов в системе вода – пентагидрат тиосульфата натрия (TCH-5) методом ДТА в зависимости от концентрации  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в воде. Ранее в наших работах методами термического анализа была построена и проанализирована диаграмма состояния вода – TCH-5. Эвтектика соответствует составу вода+47,8 вес.% TCH-5 и  $T_E = -11^\circ C$ .

На рис. 1 представлены экспериментальные ДТА-граммы образцов в системе  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Из ДТА-грамм следует, что тепловыделение при кристаллизации эвтектических растворов, наблюдается не непрерывно от температуры ликвидуса  $T_L$  до температуры солидуса  $T_S$ , а автономно – первый вблизи  $T_L$ , второй вблизи  $T_S$ . Это

свидетельствует о том, что вначале (вблизи  $T_L$ ) кристаллизуется основной компонент: в эвтектической области –  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , а при  $T_E$  – эвтектика.

Наличие двух экзо-пиков на кривых ДТА можно увязать с кристаллизацией в два этапа. При этом наблюдается устойчивая закономерность: с увеличением концентрации тиосульфата натрия как эндо- так и экзо-эффекты уменьшаются относительно эвтектической температуры и увеличиваются относительно температур ликвидуса.

Для эвтектического состава фиксируется один экзотермический эффект при  $T_E$ . Если экзотермический эффект фиксируется в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, то это указывает на неравновесно-взрывной характер превращения. Методом ДТА были измерены энталпии плавления  $\Delta H_{LS}$  и кристаллизации  $\Delta H_{SL}$ . Суммарное значение энталпий  $\Delta H_L$  и  $\Delta H_S$  приблизительно равно общей энталпии кристаллизации, т.е.  $\Delta H_L + \Delta H_S \approx \Delta H_{SL}$ . Однако, оказалось, что для всех образцов энталпия неравновесной кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  была всегда ниже на 2-3% энталпии плавления  $\Delta H_{LS}$ .

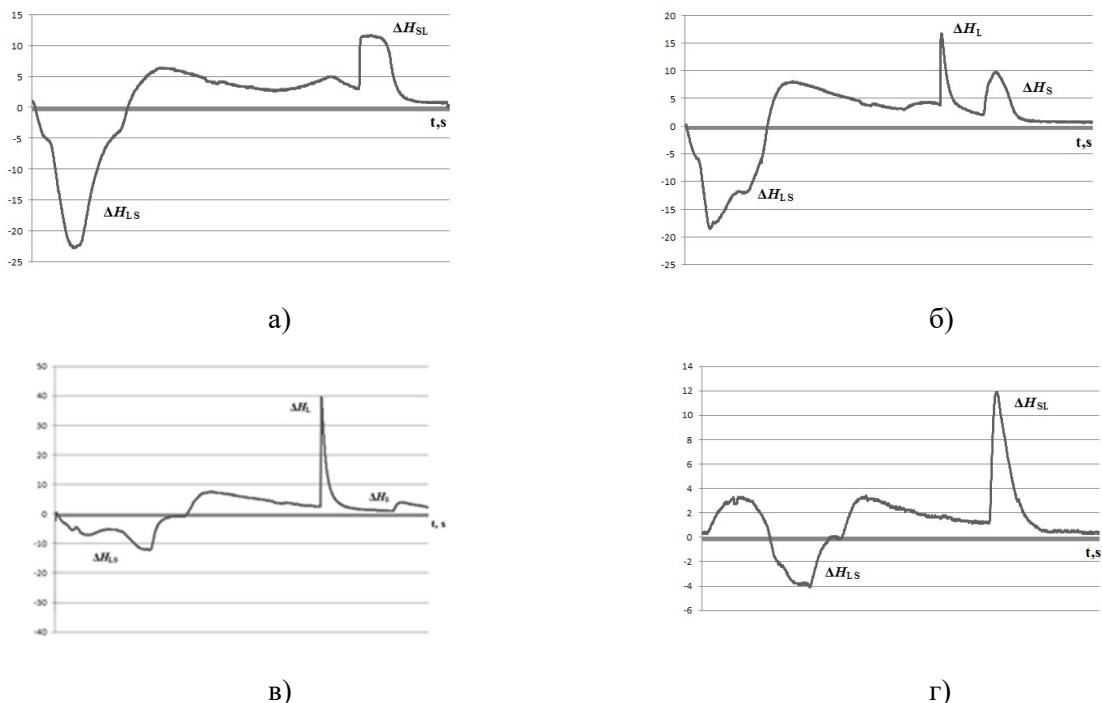


Рис. 1. Экспериментальные ДТА-граммы образцов в системе  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .  
а) эвтектический состав, б) 60% ТЧН-5+40% вода, в) 80% ТЧН-5+20% вода,  
г)  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Для трактовки результатов, получаемых при кристаллизации из жидкой фазы, следует иметь в виду строение и свойства самой жидкости. По нашему мнению, наиболее полно поставленной задаче отвечает т.н. кластерная модель строения жидкости (особенно вблизи температуры плавления). Кластерно-коагуляционная модель кристаллизации предполагает существование в жидкой фазе хаотически расположенных молекул и кластеров различной конфигурации. При приближении температуры раствора к температуре плавления  $T_L$  начинают формироваться кристаллоподобные кластеры. Если

охлаждение происходит достаточно медленно, то кристаллизация может начаться на готовых «затравках» в виде этих частиц, а по мере продвижения фронта кристаллизации процесс затвердевания будет происходить за счёт присоединения к фронту других молекул и кластеров. Если же при относительно быстрых скоростях охлаждения при температуре  $T_L$  кристаллизация не начинается, то это может говорить о том, что кристаллоподобные кластеры и зародыши в жидкой фазе не успели сформироваться. По мере охлаждения ниже температуры плавления в метастабильной переохлаждённой области должны формироваться кристаллоподобные кластеры и зародыши за определённый инкубационный период времени  $\tau_1$ . Достигнув в некоторой области расплава критической концентрации, эти частицы начинают коагулировать друг с другом, образуя первичный твёрдый остов за время  $\tau_2$ . Далее, от него фронт кристаллизации будет продвигаться за счёт присоединения к нему оставшейся части молекул, кластеров и зародышей за время  $\tau_3$ . С энергетической точки зрения за инкубационный период  $\tau_1$  при образовании кристаллоподобных частиц должно происходить медленное тепловыделение за счёт восстановления некоторых кристаллохимических связей. Имеется немало работ, свидетельствующих о том, что в переохлаждённом расплаве флуктуационно возникают единичные зародыши кристаллов. Однако теплота, выделяемая при этом настолько мала, что практически не может быть зарегистрирована измерительной аппаратурой, тем более, что скорость теплоотвода в окружающую среду намного больше скорости подобного тепловыделения за время  $\tau_1$ . Теплота  $Q_1$  за инкубационный период может выделяться при образовании  $N_3$  зародышей. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера  $l_k$  совершается работа  $A_k$ , то очевидно

$$Q \approx A_k N_3 \quad (1)$$

При образовании, например, критического зародыша кубической формы с длиной ребра  $l_k$ :

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; A_k = -\Delta q_V \cdot l_k^3 + 6\sigma l_k^2 = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2 \quad (2)$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия.

Число «критических» зародышей  $N_k$  можно определить отношением объема тела  $V$  к объему  $V_{\text{зар}}$  одного зародыша в случае, если все зародыши полностью заполняют объем тела, т.е. суммарный объем всех зародышей равен объему тела  $N_k = V / V_{\text{зар}} = V / l_k^3 = \Delta q_V^3 V / 64\sigma^3$  (принимаем, что все зародыши имеют одинаковый размер).

Следовательно, получаем  $Q_1 = A_k N_k = \Delta q_V V / 2$ . Окончательно:

$$Q_1 = m \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L \quad (3)$$

Введем понятие энталпии зародышеобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$  и свяжем ее с теплотой  $\Delta H_{LS}$ , т.е.

$$Q_1 = m \Delta H_{\text{зар}} \quad (4)$$

Сравнивая выражения (3) и (4), получим связь между  $\Delta H_{зар}$  и энталпией плавления  $\Delta H_{LS}$ .

$$\Delta H_{зар} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L \quad (5)$$

За инкубационный период  $\tau_1$  в переохлажденном растворе накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В реальном метастабильном растворе распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом  $V_x$  (массой  $m_x$ ) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения  $\eta_k$

$$\eta_k = V_x / V = m_x / m \quad (6)$$

Близость этих надмолекулярных структур способствует их коагуляции за время  $\tau_2$  с образованием первичной твердой массы  $m_x$ . При этом выделяется теплота  $Q_2 = m_x \Delta H_{LS}$ , которая затрачивается на прогрев всего образца. Скорость подъема температуры за время  $\tau_2$  значительно превышает скорость теплоотвода. Это позволяет пренебречь теплопотерями в окружающую среду и приравнять  $m_x \Delta H_{LS} \approx c_p m \Delta T$ , откуда можно рассчитать долю  $\eta_k$  первоначально закристаллизованной части раствора

$$\eta_k = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}, \quad (7)$$

С учетом формул (1), (2) и (7), получим выражение для теплоты  $Q'_1$ , выделяющейся за время  $\tau_1$

$$Q'_1 = m c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L \quad (8)$$

Если записать формулу (4) в виде  $Q = \Delta H_{зар}$ , то получаем из (8) зависимость  $\Delta H_{зар}$  от переохлаждения в виде:  $\Delta H_{зар} = c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L \quad (9)$

Объединяя все виды тепловыделения при неравновесной кристаллизации за промежутки времени  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  можно записать, что

$$\Delta H_{SL} = \Delta H_{зар} + \Delta H_{коаг} + \Delta H_{ок}, \quad (10)$$

где  $\Delta H_{коаг} = \eta_k c_p \Delta T^-$  – энталпия коагуляции зародышей-кластеров,  $\Delta H_{ок} = (1 - \eta_k) \Delta H_{SL}$  – энталпия изотермической докристаллизации оставшейся части  $(1 - \eta_k)$  расплава.

1. Физическое металловедение. 1-3 Т. Под ред. Р. Кана. – М.: Мир, 1967. – 234 с.
2. Флеминг М. Процессы затвердевания. –М.: Мир.,1977. – 424 с.
3. Жуховицкий А.А., Швариман Л.А. Физическая химия. – М.: Мет., 1987. – 688 с.
4. Hohne G., Zhao J. Methods for Phase Diagrams Determination. GE Global Research., 2007. – Р. 505.
5. Александров В.Д., Щебетовская Н.В. Расхождение экзотермических эффектов при кристаллизации расплавов бинарных углеводородов. – Расплавы: Москва, № 1., 2014. – С 2-5.

**SYSOEV S.V. VOLATILE HETEROBIMETALLIC BETA-DIKETONATES: STUDY OF VAPORIZATION PROCESS**

**Sysoev S.V., Krisyuk V.V., Semitut E.Y., Morozova N.B.**

Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
[tv@niic.nsc.ru](mailto:tv@niic.nsc.ru)

*Vapor phase density was measured at sublimation of bimetallic complex CuL<sub>2</sub>\*PdL<sub>2</sub> (L=2-methoxy-2,6,6-trimethylheptane-3,5-dionate; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCHCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) and its constituting monometallic complexes. Volatility of the heterometallic complex was shown to follow the vapor phase composition presented by binuclear molecules and there was no decomposition into monometallic complexes within the temperature range studied. Temperature dependences of the saturated vapor pressure were obtained and thermodynamic parameters of sublimation processes were computed for these three compounds.*

**ЛЕТУЧИЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТЫ МЕТАЛЛОВ:**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАРООБРАЗОВАНИЯ**

**Сысоев С.В., Крисюк В.В., Семитут Е.Ю., Морозова Н.Б.**

Россия, Новосибирск, Институт Неорганической Химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
[tv@niic.nsc.ru](mailto:tv@niic.nsc.ru)

*Методом потока измерена плотность пара при сублимации биметаллического комплекса CuL<sub>2</sub>\*PdL<sub>2</sub> (L=2-метокси-2,6,6- trimethylheptane-3,5-дион; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCHCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) и для монометальных комплексов его составляющих. Показано, что состав паровой фазы при сублимации гетерометаллического комплекса, может быть представлен биядерными молекулами и в измеренном диапазоне температур не наблюдается разложения на монометальные комплексы. Получены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации для этих трех соединений.*

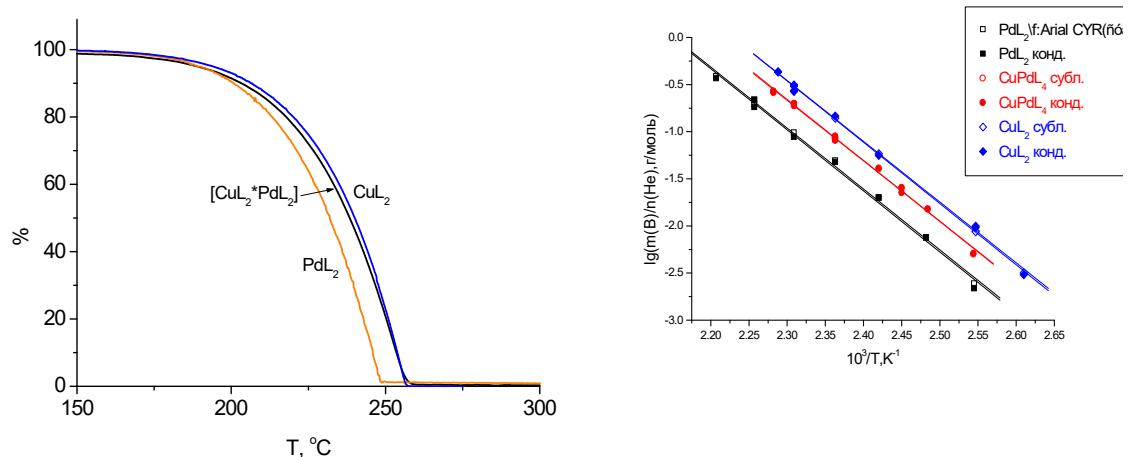
Летучие гетерометаллические комплексы в основном применяются в газофазных процессах (CVD) получения неорганических пленок и покрытий. При этом во многих случаях гораздо предпочтительней использовать один прекурсор для получения многокомпонентного материала заданного состава. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при получении пленок смешанных оксидов металлов, а также имеются сообщения о получении соответствующих оксофторидов и фторидов [1]. Создание летучего полиядерного комплекса с органическими лигандами представляет собой сложную задачу в современной супрамолекулярной химии и связано с рассмотрением взаимосвязи структуры получаемых соединений с их свойствами. Ключевыми свойствами гетерометаллических комплексов в этом случае является летучесть как способность переходить в газовую фазу без разложения и термическая устойчивость. Для оценки летучести комплекса часто используют термогравиметрический метод (ТГ/ДТГ), сопровождаемый DTA. Для количественного описания используют измерения давления насыщенного пара.

Летучих гетерометаллических комплексов известно немного и большинство из них содержат бета-дикетонатные лиганды. Бета-дикетонаты металлов являются известным и хорошо изученным классом летучих комплексов с органическими лигандами. Для них накоплен достаточно обширный материал по летучести и термической устойчивости в зависимости от природы центрального атома и заместителей в лигандах. Данные соединения давно зарекомендовали себя в качестве CVD прекурсоров. Гетерометаллические

комплексы на основе бета-дикетонов и алкоксидов в основном применяются в газофазных или золь-гель методах получения смешанных оксидов металлов [2]. Нами было впервые показана возможность использования гетерометаллического комплекса на основе бета-дикетонатов меди (II) и палладия (II) для получения пленок биметаллических сплавов [3]. Было показано, что гетерометаллический комплекс  $\text{CuL}_2^*\text{PdL}_2$ , можно использовать для получения пленок Cu-Pd сплавов с варьируемым соотношением металлов. Такой подход является крайне удачным для получения мембранных материалов для выделения чистого водорода из газовых смесей, поскольку наилучшей водородной проводимостью в этом случае является сплав  $\text{Pd}_{47}\text{Cu}_{53}$ . Сами по себе  $\text{Pd}/\text{Cu}$  мембранны являются дешевой альтернативой палладиевым и палладий-благородный металлы мембранным. Эффективное управление соотношением металлов в биметаллической пленке, получаемой методом CVD, предполагает знание термических свойств исходного соединения (прекурсора) - летучести и термической устойчивости. В данном сообщении мы обсуждаем данные о термическом поведении вышеуказанного соединения  $\text{CuL}_2^*\text{PdL}_2$  ( $\text{L}=2\text{-methoxy-2,6,6-trimethylheptane-3,5-dionate}$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COCHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ ), в конденсированной и газовой фазе, включая исследование процессов парообразования гетерометаллического соединения и исходных монометальных комплексов.

Сублимационные тесты в градиентной печи позволили качественно оценить летучесть и устойчивость соединений. Гетерометаллический комплекс при  $140^\circ\text{C}$  сублимирует количественно и конденсируется в одной зоне. Данные РФА указывают, что сублимат и исходное соединение имеют одинаковую структуру. Это косвенно указывает на способность смешанного комплекса переходить в газовую фазу без разложения на монометальные комплексы.

Согласно ТГА гетерокомплекс и исходные монометаллические комплексы меди и палладия, полностью сублимируют в одну стадию, демонстрируя гладкие кривые потери массы, что подтверждает их летучесть (Рис. 1). По данным масс-спектрометрии паров монометальные комплексы переходят в газовую фазу в мономолекулярной форме. С помощью масс-спектрометрии паров не удалось зарегистрировать в газовой фазе биядерных частиц, поскольку гетерокомплекс разрушается при ионизации электронным ударом. Однако данные по переносу вещества, измерение плотности паров веществ, результаты получения пленок требуемого состава и данные квантовохимических расчетов (DFT) косвенно указывают на возможность сублимирования этого соединения в виде биядерного комплекса.



**Рисунок 1.** Данные термического анализа (термовесы TG 209 F1 Iris® NETZSCH, поток гелия 30–40 мл/мин, открытые тигли, скорость нагрева 10°C/мин).

Измерение плотности насыщенного пара изучаемых соединений методом потока (переноса) в квазиравновесных условиях с использованием инертного газа-носителя ( $\text{He}$ ) помогло подтвердить это предположение. Этот метод, главным образом благодаря диапазону определяемых давлений ( $10^{-3}$ – $100$  Торр), весьма удобен для характеристизации такого рода соединений [4, 5]. Результаты в виде зависимости логарифма величины плотности пара ( $m(\text{B})/n(\text{He})$ , г/моль), т.е. отношения массы перешедшего в газовую фазу или сконденсированного в холодной зоне вещества, от обратной температуры приведены на Рис. 2. Видно, что плотность пара над биметаллическим комплексом, занимает промежуточное положение. Летучесть медного комплекса в несколько раз выше, чем палладиевого. В случае диссоциации гетерокомплекса на монометаллические комплексы в исследуемом интервале температур плотность пара для гетерокомплекса была бы выше, чем для наиболее летучего монометаллического комплекса  $\text{CuL}_2$ . Сопоставление данных термического анализа и количественных тензиметрических результатов свидетельствует в пользу того, что гетерокомплекс сублимирует в основном в виде биядерного соединения. Хорошее согласие данных по убыли массы при сублимации и массе конденсата показывает (Рис. 2), что все три вещества термически стабильны в исследованных интервалах температур и не разлагаются на более мелкие летучие фрагменты.

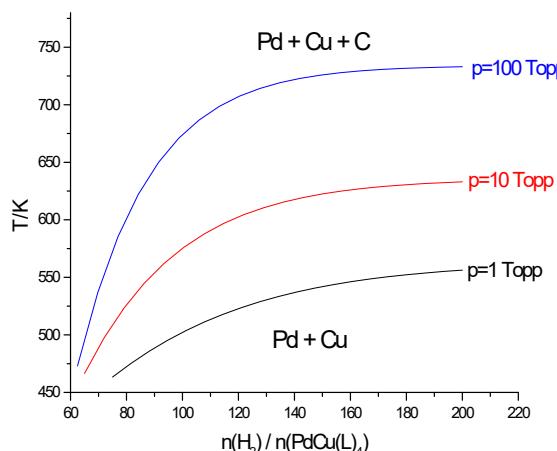
Зная молярные массы веществ в газовой фазе можно рассчитать давление насыщенного пара, используя соотношение:  $P(\text{B})=P_{\text{общ}}(n(\text{B})/n(\text{B})+n(\text{He}))$ . В таблице представлены температурные зависимости давления насыщенного пара в виде  $\ln P(\text{атм})=A-B/T$  и рассчитанные из этих данных термодинамические характеристики сублимации для средней температуры исследованного интервала. Как видно, гетерокомплекс и исходный медный комплекс имеют близкие значения энталпии сублимации. Соединения  $\text{CuL}_2$  и  $[\text{CuL}_2*\text{PdL}_2]$  близки по структуре, молекулы связаны в цепочки посредством мостиковых связей между атомом меди и кислорода метокси-группы соседнего комплекса. Наличие однотипного межмолекулярного взаимодействия в кристаллах может обуславливать близкие значения энталпии сублимации в данном случае. Это может говорить о том, что энергии кристаллической решетки в этих соединениях также близки.

**Рисунок 2.** Температурные зависимости плотности пара гетерометаллического и монометаллических комплексов.

**Таблица.** Температурные зависимости давления насыщенного пара и термодинамические параметры сублимации, полученные в результате обработки экспериментальных данных.

Compound	Temperature range, K	$\ln P(\text{atm}) = A - B/T$	$\Delta H_{\text{sub}}(T)$ , kJ/mol	$\Delta S_{\text{sub}}(T)$ , J/mol/K
		A	B	
CuL <sub>2</sub>	413-437	27.05	14895.5	$123.8 \pm 1.4$
PdL <sub>2</sub>	423-433	24.16	14177.5	$117.8 \pm 1.7$
CuPdL <sub>4</sub>	413-438	25.78	14862.8	$123.6 \pm 1.5$

С целью выбора оптимальных условий осаждения металлических и оксидных покрытий с использованием синтезированных и исследованных соединений проведено термодинамическое моделирование процессов в среде водорода и кислорода. Построены CVD-диаграммы, показывающие фазовые границы в зависимости от условий проведения процесса (температура, давление, соотношение входных газовых потоков). Из CVD-диаграммы на Рис. 3, показывающей температурные границы фазовых областей, следует, что металлическую пленку без примеси углерода можно получить при невысоких температурах. С ростом общего давления температурные границы повышаются.



**Рисунок 3.** CVD-диаграмма системы CuL<sub>2</sub>\*PdL<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>.

Обычно при дизайне единичного прекурсора ставится задача обеспечить стехиометрию материала через стехиометрию прекурсора. В данном случае методом CVD были получены пленки медно-палладиевых сплавов со средним соотношением Cu/Pd=55/45 при температурах осаждения 200-350С [3]. Полученный состав пленок также свидетельствует в пользу летучести гетерометаллического комплекса, в противном случае должен быть большой избыток меди. Пленки являются поликристаллическими с преобладающей фазой bcc-упорядоченный интерметаллид.

1. S. Mishra, S. Daniele. // Chem. Rev. 115 (2015) 8379-8448.
2. Hubert-Pfalzgraf, L. G., Guillon, H. // Applied Organometallic Chem. V. 12 (1998) 221–236.
3. V. Krisyuk, I. Baidina, A. Turgambaeva, V. Nadolinny, S. Kozlova, I. Korolkov, T. Duguet, C. Vahlas, I. Igumenov. // Chempluschem, 80(9) (2015) 1457–1464.
4. Syssoev S.V., Cheremisina T.N., Zelenina L.N., Tkachev S.V., Zherikova K.V., Morozova N.B., Kuratieva N.V. // J Therm Anal Calorim. 101 (2010) 41-44.
5. Zharkova. G.I., Syssoev S.V., Turgambaeva A.E., Igumenov I.K. // Thermochim. Acta 560 (2013) 7-11.

**TENISHEV A.V. FEATURES OF URANIUM DIOXIDE NONSTOICHIOMETRY**  
**MEASUREMENTS BY THERMOGRAVIMETRY**

**Tenishev A.V., Kuzmin R.S., Mikhalkchik V.V., Shornikov D.P.**

Russia, Moscow, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

[avtenishev@mephi.ru](mailto:avtenishev@mephi.ru)

*Thermogravimetric methods for determining of the uranium dioxide non-stoichiometry were reviewed. The specific features of oxidation in air at different temperatures were shown. Main parameters affecting on the accuracy of the results were estimated. Oxidation modes with an accuracy of determining the oxygen to metal ratio  $\pm 0.002$  by using  $\sim 3$  g samples were proposed for pure uranium dioxide and with gadolinium oxide additives.*

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ НЕСТИХИОМЕТРИИ ДИОКСИДА УРАНА  
МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ**

**Тенишев А.В., Кузьмин Р.С., Михальчик В.В., Шорников Д.П.**

Россия, Москва, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ

[avtenishev@mephi.ru](mailto:avtenishev@mephi.ru)

*Проведен обзор термогравиметрических методик определения нестехиометрии диоксида урана. Рассмотрены режимы окисления на воздухе при различных температурах. Проведена оценка основных параметров, которые влияют на точность получаемых результатов. Предложены режимы окисления, как чистого диоксида урана, так и с добавками оксида гадолиния, позволяющие определять отношение кислород/металл с точностью не хуже  $\pm 0.002$  на навесках массой около 3 г.*

В современных ядерных реакторах широко используют диоксид урана в качестве ядерного топлива. Система уран-кислород является одной из наиболее сложных. Она содержит, по крайней мере, десять оксидных фаз, многие из которых имеют несколько полиморфных модификаций. Поэтому важной задачей является изучение фаз, образующихся в процессе окисления  $\text{UO}_2$ , а также анализ влияния внешних условий на их образование. Задача становится особенно сложной, когда в топливных таблетках присутствуют легирующие добавки, например, выгорающие поглотители нейтронов. Добавки выгорающих поглотителей нейтронов используются для подавления избыточной реактивности в ядерном реакторе на начальном этапе работы топлива.

Отношение кислород-металл ( $\text{O/M}$ ) является важным параметром в технологии оксидного ядерного топлива. Оно имеет непосредственное отношение к химической активности топлива по отношению к материалу оболочки, в которой оно размещается, и продуктам деления, образующимся в результате выгорания ядерного топлива. Отношение  $\text{O/M}$  также влияет на изменение физических свойств, таких как теплопроводность, пластичность, температура плавления и т. д. Таким образом, определение отношения  $\text{O/M}$  ядерного топлива важно для разработки и эксплуатации современных энергетических ядерных реакторов.

Методы термогравиметрии являются наиболее универсальными и точными, поскольку позволяют проводить измерения в широком диапазоне нестехиометрии. Прямой расчет и, как следствие, отсутствие необходимости в градуировке являются их несомненным преимуществом. Корректное применение методов позволяет использовать малые навески в любом состоянии – будь то целая таблетка оксидного ядерного топлива или порошковый образец.

Температурная зависимость окисления диоксида урана имеет сложный характер, так как промежуточные изотермические выдержки и конечная температура оказывают влияние как на скорость окисления, так и на длительность инкубационного периода. Зависимость кинетики окисления от скорости нагрева образца незначительна, однако, с увеличением скорости нагрева отмечается сокращение инкубационного периода. Скорость окисления очень сильно зависит от плотности образцов – плотные образцы окисляются труднее ввиду меньшей доли открытой пористости и худшего доступа кислорода. Также существенное влияние на окисление оксидного ядерного топлива оказывает площадь удельной поверхности порошков и размер зерна для таблеток. Чем больше площадь и меньше зерно, тем быстрее идет процесс. Отсутствует однозначно выявленная закономерность влияния парциального давления кислорода на кинетику окисления. Гадолиний и растворимые добавки в целом стабилизируют фазу флюорита, что затрудняет процесс окисления. Таким образом, возникает необходимость в подборе оптимальных температурных режимов для изучения состава образцов термогравиметрическим способом.

Для термогравиметрических исследований образцов оксидного ядерного топлива использовали установку STA 409 CD (Netzsch, Германия), оборудованную системой контроля парциального давления кислорода во внутреннем газовом пространстве Zirconia-M (ООО «Исследовательские технологии», г. Екатеринбург). Для независимой оценки кислородных потенциалов и нестехиометрии получаемых образцов в работе использовалась установка с твердоэлектролитной гальванической ячейкой (ТГЯ). Измерение массы образцов диоксида урана проводили с помощью электронных весов CPA225D (Sartorius, Германия). Для анализа структуры и фазового состава образцов использовали растровый электронный микроскоп JSM – 6610LV (JEOL, Япония) с волновым и энергодисперсионным спектрометрами и дифрактометр высокого разрешения D8 Discover (Bruker, Германия).

Образцы диоксида урана были изготовлены из порошка  $\text{UO}_2$ , полученного по АДУ-технологии, с добавкой 0,018 ат.% алюминия в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Прессовки изготовлены по шашечной технологии с водным раствором поливинилового спирта (ПВС) в качестве связки. Спекание прессовок проводилось в статической атмосфере  $\text{Ar}-8\%\text{H}_2$  при температуре 1350 °C в течение 8 часов. Конечная плотность образцов составила около 90 % от теоретической. Рентгеновский фазовый анализ показал присутствие единственной фазы на основе  $\text{UO}_2$ . Параметр решетки  $\text{UO}_2$  составил  $547,11 \pm 0,04$ , что соответствует стехиометрическому составу. Дополнительно с помощью ТГЯ определен кислородный потенциал при  $T = 1000$  °C, который составил  $-447 \pm 3$  кДж/моль и отношение  $\text{O/M} = 2,0010 \pm 0,0005$ .

Как известно окисление  $\text{UO}_2$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  происходит в две стадии, через образование оксида  $\text{U}_4\text{O}_9$  или  $\text{U}_3\text{O}_7$  в зависимости от режимов термической обработки [1]. Поэтому, сначала провели измерения в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) совмещенном с термогравиметрией (ТГ). Нагрев проводился со скоростью 10°C/мин до температуры 800 °C в потоке осущененного воздуха 50 мл/мин. При окислении отмечено наличие двух пиков, и завершение процесса окисления при 450 °C. Для пиков найдены температуры начала и конца реакции, которые составили 248 и 290°C для первого пика, и 379 и 394°C для второго.

В дальнейшем окисление образцов проводились в керамическом тигле из ВеO в потоке осущененного воздуха 50 мл/мин. Для измерений таблетка измельчалась до гранул размером 1-2 мм, что обеспечивает большую развитость поверхности, вступающую в контакт с атмосферой печи. Нагрев образца проводился со скоростью 10°C/мин. Температурная программа включала две изотермические выдержки - 1200°C и 1000°C. Масса образца составляла около 3 г. Отмечено, что при 700°C изменение массы

прекращается. Кривая выходит на плато до 900°C, а при дальнейшем нагреве до 1200°C происходит потеря массы. Из диаграммы состояния уран-кислород [2] следует, что уже при температурах выше 800°C,  $U_3O_8$  начинает заметно отклоняться от своего стехиометрического состава. Анализ дифрактограмм продукта окисления показал наличие фазы  $\alpha$ - $U_3O_8$  и присутствие следов  $\beta$ - $U_3O_8$ . Следовательно, потеря массы при высоких температурах связана с изменением равновесного состава  $U_3O_{8-x}$ .

Таким образом, для определения отношения O/M был выбран режим окисления с нагревом до 800°C со скоростью 10°C/мин в потоке осущененного воздуха 50 мл/мин. Расчет начального O/M образца исходя из привеса при окислении до стехиометрического  $U_3O_8$  проводили согласно ASTM C1453 [3]. Среднее значение O/M для пяти измерений составило  $2,0017 \pm 0,0003$ , что соответствует значениям полученным по данным рентгеновского анализа и с помощью ТГЯ. В дальнейшем, исходя из полученных рентгеновских, а также термогравиметрических данных, температурная программа для окисления была модифицирована путем добавления промежуточной изотермической выдержки при 600 °C.

Для проверки предложенной методики получены образцы застехиометрического состава как с помощью задания кислородного потенциала атмосферы печи, так и путем контролируемого окисления на воздухе. Для этих образцов отношения O/M определенные методом ТГЯ составили  $2,010 \pm 0,003$ ,  $2,020 \pm 0,003$  и  $2,050 \pm 0,005$ . С помощью термогравиметрии получены следующие отношения O/M  $2,011 \pm 0,001$ ,  $2,019 \pm 0,001$  и  $2,054 \pm 0,001$ . Таким образом, получено хорошее совпадение результатов, полученных разными методами, что говорит о достаточной эффективности методики для застехиометрических образцов нелегированного диоксида урана.

Образцы, содержащие 8% масс  $Gd_2O_3$ , изготовлены по технологии с сухим связующим – стеаратом алюминия (расчетное количество Al составляет 0,023 ат. %). Спекание проводили в дилатометре с выдержкой порядка 8 часов при максимальной температуре 1600 °C в среде Ar-8% H<sub>2</sub>. Конечная плотность составила около  $10,3 \pm 0,1$  г/см<sup>3</sup> (96% ТП). Проведенный рентгеновский анализ показал наличие единственной фазы  $(U_{1-x}Gd_x)O_{2+z}$ , с параметром решетки  $545,97 \pm 0,04$  пм.

В работах посвященных окислению диоксида урана, легированного редкоземельными металлами [4-6] отмечена повышенная стабильность структуры типа флюорита по отношению к  $U_3O_8$  (при концентрации легирующего элемента от 4 до 10 мас.%). В работах [7,8] показано, что окислением при температуре выше 350 °C на воздухе можно получить нестабильную фазу  $(U,Gd)_3O_8$ . В интервале 350-450°C в образце могут присутствовать фазы  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ , а также сильно застехиометрический  $UO_{2+x}$  с растворенным в них Gd, а при температуре 450 °C и выше наблюдается только твердый раствор гадолиния в  $U_3O_8$ . При температуре выше 950°C по данным [7, 9] происходит разделение фаз на чистый  $U_3O_8$  и  $(U,Gd)O_x$ .

Для детального исследования кинетики окисления проведено измерение по температурной программе с нагревом со скоростью 10°C/мин до 1200 °C. Интенсивный рост массы завершился уже при 590°C, при этом наблюдается изменение скорости окисления при температуре около 450 °C. Далее происходит незначительный рост массы до 856°C, а затем она начинается снижаться вплоть до 1200°C. Потеря массы, по-видимому, связана с расслоением твердого раствора  $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$ . Интересно, что в ASTM C968 [10] рекомендованная максимальная температура окисления составляет 900°C, что достаточно близко к температуре, соответствующей началу потери массы. Таким образом, основной задачей при выборе режима окисления образцов с гадолинием является обеспечение конечного состава  $(U,Gd)_3O_8$ , т.к. расчет отношения O/M согласно [10] ведется именно в этом предположении.

Дальнейшие эксперименты в сочетании с рентгеновским фазовым анализом продуктов окисления показали, что оптимальным режимом является нагрев до 475°C со скоростью 20°C/мин, выдержка 4 часа и охлаждение с печью. После этого единственной фазой в конечном продукте является  $(U,Gd)_3O_8$ . Начальное отношение O/M образцов  $(U_{1-y}Gd_y)O_{2\pm x}$  является дистехиометрическим и составляет  $1,988 \pm 0,002$ , что соответствует условиям спекания в водородсодержащих средах. Основными составляющими погрешности в определении отношения O/M в данном случае являются выбор необходимой массы навески для точного определения привеса, а также выбор режима окисления обеспечивающего получение в качестве конечного продукта  $(U_{1-x}Gd_x)_3O_8$  стехиометрического состава.

Таким образом, в результате проведения исследований предложены температурные программы для термогравиметрических измерений нестехиометрии образцов чистого и легированного гадолинием диоксида урана. Проведена проверка полученных режимов на образцах с известным содержанием кислорода, измеренном другими методами. Показана хорошая точность и воспроизводимость получаемых данных. Для выбранных условий проведения измерений погрешность определения O/M не превышает  $\pm 0,002$ .

1. F. Valdivieso, V. Francon, F. Byasson, M. Pijolat, A. Feugier, V. Peres. Oxidation behavior of unirradiated sintered  $UO_2$  pellets and powder at different oxygen partial pressures, above 350 °C // Journal of Nuclear Materials. – 2006. – Vol. 354. – P. 85-93.
2. A. Caneiro, J.P. Abriata. Equilibrium oxygen partial pressure and phase diagram of the uranium-oxygen system in the composition range  $2.61 < O/U < 2.67$  between 844 and 1371 K // Journal of Nuclear Materials. – 1984. Vol. 126. – P. 255–267.
3. ASTM C1453-00. Standard Test Method for the Determination of Uranium by Ignition and the Oxygen to Uranium (O/U) Atomic Ratio of Nuclear Grade Uranium Dioxide Powders and Pellets.
4. B.D. Hanson (1998). The burnup dependence of light water reactor spent fuel oxidation. PNNL-11929 Report, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington 1998.
5. L.E. Thomas, R.E. Einziger and H.C. Buchanan (1993). Effect of fission products on air-oxidation of LWR spent fuel. Journal of Nuclear Materials 201 (1993) 310-319.
6. T.K. Campbell, E.R. Gilbert, G.D. White, G.F. Piepel and B. Wrona (1989). Oxidation behavior of non-irradiated  $UO_2$ . Nuclear Technology 85 (1989) 160-171.
7. R.J. McEachern, P. Taylor A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C Journal of Nuclear Materials Volume 254, Issues 2–3, April 1998, Pages 87–121
8. Gil-Sung You, Keon-Sik Kim, Duck-Kee Min, Seung-Gy Ro. Oxidation kinetic changes of  $UO_2$  by additive addition and irradiation. Journal of Nuclear Materials, Volume 277, Issues 2–3, February 2000, Pages 325-332.
9. .H. Yang, K.W. Kang, K.S. Kim, K.W. Song, J.H. Kim, The high temperature oxidation behavior of 10wt.% doped  $UO_2$  – Journal of Korean Nuclear Society, volume 33, (2001) p. 307.
10. ASTM Designation C968-99 Standard Test Methods for Analysis of Sintered Gadolinium Oxide-Uranium Dioxide Pellets.

**TOLOCHKO O.V. LOW TEMPERATURE CRYSTALLIZATION AND  
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF METALLIC GLASSES AND SUPERCOOLED  
LIQUIDS**

**Tolochko O.V., Larionova T.V.**

Russia, Saint Petersburg, Peter the Great State Polytechnic University, Materials Science  
Department, 29 Polytechnicheskaya St., [tolochko\\_ov@spbstu.ru](mailto:tolochko_ov@spbstu.ru)

*The enthalpy relaxation and crystallization processes of metallic glasses in the wide temperature interval, including temperatures significantly lower than the glass transition, had been studied by differential scanning calorimetry with supporting of X-ray diffraction and transmission electron microscopy methods. Enthalpy and heat capacity of the iron-based amorphous alloy were studied as a function of annealing time and temperature. The activation energy of relaxation and crystallization process was experimentally determined. It was shown that thermodynamic properties behavior and crystallization regularities have strong temperature dependence.*

It is common way to approximate the driving force of crystallization to be proportional to the undercooling. As the undercooling increases, this approximation becomes less reliable because the real driving force is lower than that predicted by proportionality. The main reason for the nonlinear behavior is the structural changes of the liquid upon cooling, whereby the entropy of the liquid decreases faster than that of the crystalline phase. These changes are revealed in a pronounced increase of the heat capacity of the liquid upon cooling. If the crystallization can be avoided, the structural changes continue until glass transition, below which the structure freezes due to sluggish kinetics. If then this glass is heat-treated below the glass transition temperature, the liquid would approach a state of internal equilibrium, (if the annealing time is sufficient for further structural changes). Thus, the difference in Gibbs energy between the nonequilibrium glass and the undercooled liquid in internal equilibrium state is the driving force for structural relaxation.

The problem of low temperature behavior of thermodynamic properties of the undercooled liquid was overviewed for a long time, especially for the glass forming liquids. In general, it is difficult to study experimentally the properties of highly undercooled liquid metals because the crystallization is very rapid. However, valuable information may be obtained from the properties of rapidly quenched amorphous metallic materials. The peculiar properties of rapidly quenched metallic glasses allow one to carry out the low temperature experiments and to study thermodynamic properties even below the interval of glass transition. This is, for example, low temperatures of glass formation in metallic systems, which occurs at an undercooling of several hundred degrees below the melting point; extremely wide range for the glass transition compared to traditional glasses; high instability of structure caused by rapid solidification, which results in a secondary structural relaxation at temperatures considerably below the glass transition interval.

The purpose of the present paper is to analyze interrelations between low-temperature thermodynamic properties of iron-based metallic glasses, undercooled glass forming liquids and crystalline state. Thermodynamics characteristics of metastable liquid and stable crystalline state obtained by differential scanning calorimetry will be discussed.

Amorphous  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  (at.%) alloy ribbons were prepared by the melt spinning technique under an Ar atmosphere on the outside of a rotating cooper disk with a diameter of 300 mm. The resulting ribbons were close to 50mkm thick and 40mm wide. The cooling rate of amorphous ribbons was roughly estimated as  $10^5$ - $10^6$  K/s. Amorphous structure of the specimens was confirmed by X-ray diffraction test.

The samples were isothermally annealed in the temperature range 423-700K in a laboratory resistance furnace and in a measuring cell of a calorimeter with the accuracy of the temperature regulation of 1°C. Heat capacity and heat effects of crystallization were measured during isothermal heat treatment using differential scanning calorimeter DSM-2M. The sample weight was 80 mg. The measurements were carried out at the heating rate 16 K/min after quenching and annealing. Experimental curves are the result of averaging six measurements.

X-ray diffraction analysis was performed on a DRON-2.0 diffractometer using  $\text{FeK}\alpha$  monochromatic radiation. Microstructure of the specimens after annealing was observed by

transmission electron microscopy (TEM). Foils for TEM examination were prepared by ion beam thinning technique.

Preliminary investigation of crystallisation was carried out by DSC method at linear heating and under isothermal condition. There are three exothermal peaks observed on the DSC curve during the heating before the completion of the crystallisation. The first peak corresponds to the crystallisation of the amorphous state (the first stage of crystallisation). This process begins with the precipitation of bcc Fe-based solid solution. The formation of 60% crystalline phase for  $\text{Fe}_{58}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$  alloy completes the first stage. During the second crystallisation stage the amorphous phase disappears and metastable boride forms. The further annealing (at 923K for 1h) results in a transition to the stable structure. So, the transformation under heating may be depicted by the following reactions:  $\text{A} \rightarrow \text{A}' + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Ni}_3\text{B} \rightarrow \gamma\text{-(Fe,Ni)} + \text{Fe}_2\text{B}$ , where A and A' – amorphous phase of different composition.

Enthalpy of relaxation was investigated by DSC method during the heating after quenching and isothermal annealing. After every heat treatment the structural state of the material was controlled by XRD, as the condition of subsequent heat capacity measurement was X-ray amorphous state of the material. Just after the rapid quenching the glass transition temperature ( $T_g$ ) is equal 685 K. An increase of the time of the isothermal annealing leads to the decreasing of  $T_g$ . The function  $T_g=f(T_a)$  has a saturation tendency, where  $T_a$  – annealing temperature. Temperature dependencies of enthalpy show that enthalpy of amorphous state is always higher than enthalpy of amorphous-crystalline state after the first stage of crystallisation at least by 20 kJ/g. At certain temperature  $T_0$  the heat capacity of equilibrium glass state becomes close to the heat capacity of the glass or crystal state. For the present alloy  $T_0$  lays in the vicinity of 520 K and  $T_g$  is no less than 590 K.

The crystallization kinetics of the amorphous alloy was studied as a function of annealing temperature in wide temperature range by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and transmission electron microscopy methods. Description of crystallization kinetics by Johnson-Mehl-Avrami equation shows that crystallization regularities have a strong temperature dependence. The sharp change in Avrami exponent ( $n$ ) value with temperature has been observed: “high temperature” region, which corresponds to Avrami exponent higher than 2.5, and “low temperature” ones with Avrami exponent close to 1.0. It should be noted that no changes were observed in crystal phase composition. TEM study of samples after “high-” and “low temperature” isothermal crystallization with approximately equal degree of transformation shows that microstructure in both the cases consists of BCC-Fe-based crystals and amorphous matrix; the particles possess dendrite morphology with sizes not more 500 nm after “high temperature” treatment and 300-800 nm - in “low temperature” case.

To explain these results a kinetic reason can be suggested. At the “high temperature” the cooperative movement of metal and metalloid atoms leads to a homogenous nucleation of crystal phase. However, the kinetic possibility for cooperative movement of the atoms in the “low temperature” region is minimal. Therefore the nucleation can occur only in an initial period of crystallization, when viscosity of the amorphous matrix is minimal. Then, with the growth of viscosity of the matrix caused by structural relaxation, nucleation rate decreases to zero. However, if some nucleuses already exist, each moving atom can be accepted by the new phase due to big differences in the Gibbs energy between old amorphous and new crystalline phases. This results in that the crystals growth dominates at the “low temperature” interval of crystallization.

Finally we can conclude that in the present paper it was shown that the features of rapidly quenched metallic glasses could be used for getting an experimental data on low temperature behavior of their thermodynamic properties and low temperature crystallization regularities that are associated with decreasing of activation energy of heat capacity relaxation and crystallization process at certain temperature interval with the stabilization of driving force value. It leads to

significant decrease of structure stability of rapidly quenched metallic glasses at the temperatures below glass transition interval.

## TSYRENOVA G.D. DISTORTIVE PHASE TRANSITIONS AND PROPERTIES OF SOME DOUBLE MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF UNI- AND BIVALENT METALS

Tsyrenova G.D.<sup>1</sup>, Pavlova E.T.<sup>2</sup>, Kadyrova Y.M.<sup>1</sup>, Solodovnikov C.F.<sup>3,4</sup>,  
Solodovnikova Z.A.<sup>3</sup>, Lazoryak B.I.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Russia, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS

e-mail: gtsyr@mail.ru

<sup>2</sup>Russia, Buryat State University

<sup>3</sup>Russia, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS

<sup>4</sup>Russia, Novosibirsk National Research State University

<sup>5</sup>Russia, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University

*Distortive phase transitions in double molybdates and tungstates of uni- and bivalent metals belonging to structural families of palmierite  $M_2^+A^{2+}(\mathcal{E}O_4)_2$ ,  $M_4^+A^{2+}(\mathcal{E}O_4)_3$  and langbeinite  $M_2^+A_2^{2+}(\mathcal{E}O_4)_3$  ( $M^+ = K, Rb, Tl, Cs; A^{2+} = Sr, Pb, Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Mg; \mathcal{E} = Mo, W$ ) were studied. Such transitions originate ferroelastic and ferroelectric properties of some compounds, a number of molybdates and tungstates have modulated phases or noticeable ionic conductivity. Application of ferroelastics is connected with controllable switching crystal domain orientations, through small mechanical or thermal deformations. The crystals of double molybdates and tungstates of the above mentioned families can be used as elements of memory, switches of laser radiation or other devices.*

## ДИСТОРСИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цыренова Г.Д.<sup>1</sup>, Павлова Э.Т.<sup>2</sup>, Кадырова Ю.М.<sup>1</sup>, Солодовников С.Ф.<sup>3,4</sup>,  
Солодовникова З.А.<sup>3</sup>, Лазоряк Б.И.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Россия, Байкальский институт природопользования СО РАН,

e-mail: gtsyr@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, Бурятский государственный университет

<sup>3</sup>Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

<sup>4</sup>Россия, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

<sup>5</sup>Россия, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

*Исследованы дисторсионные фазовые превращения в двойных молибдатах и вольфраматах одно- и двухвалентных металлов, принадлежащих к структурным семействам пальмиерита  $M_2^+A^{2+}(\mathcal{E}O_4)_2$ ,  $M_4^+A^{2+}(\mathcal{E}O_4)_3$  и лангбейнита  $M_2^+A_2^{2+}(\mathcal{E}O_4)_3$  ( $M^+ = K, Rb, Tl, Cs; A^{2+} = Sr, Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Mn, Mg; \mathcal{E} = Mo, W$ ). Такие переходы обусловливают сегнетоэластические и сегнетоэлектрические свойства ряда соединений, в некоторых двойных молибдатах и вольфраматах найдены модулированные фазы или заметная ионная проводимость. Применение сегнетоэластиков связано с контролируемым переключением ориентаций доменов кристалла посредством небольших механических или термических деформаций. Кристаллы двойных молибдатов и вольфраматов названных семейств могут быть использованы в качестве элементов памяти, переключателей лазерного излучения и других устройств.*

Двойные молибдаты и вольфраматы одно- и двухвалентных металлов синтезировали отжигом стехиометрических смесей  $M_2^+CO_3$ ,  $A^{2+}O$  и  $MoO_3$  ( $WO_3$ ) в области температур 573–923 К. Некоторые кристаллы  $M_2^+A^{2+}(EO_4)_2$ ,  $M_2^+A_2^{2+}(EO_4)_3$  и  $M_4^+A^{2+}(EO_4)_3$  ( $M = K, Rb, Tl, Cs; A = Sr, Pb, Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Mg; E = Mo, W$ ), выращены методом спонтанной растворорасплавной кристаллизации. Порошкообразные и кристаллические образцы охарактеризованы методами РФА, РСА, ДСК, тестами на ГВГ, электрофизическими измерениями. Выращенные кристаллы изучены с помощью кристаллооптического анализа с видеосъемкой в поляризационном микроскопе с нагревательным столиком.

Эти методы позволили определить температуры дисторсионных фазовых переходов в двойных молибдатах и вольфраматах (табл. 1), изучить их динамику в зависимости от температуры и времени. В кристаллах ряда двойных молибдатов и вольфраматов одно- и двухвалентных металлов обнаружены доменные структуры. Небольшие механические или термические деформации образцов приводят к изменениям ориентаций доменов в кристалле и их движению, что представляет интерес для разработки материалов, применяемых в акустоэлектронных приборах, оптических затворах и ключах, элементах логики и памяти, дисплеях и др.

Таблица 1. Дисторсионные фазовые переходы некоторых двойных молибдатов и вольфраматов одно- и двухвалентных металлов

Соединение	Изменение симметрии	Температуры переходов, К
$K_2Sr(MoO_4)_2$	$C2/c \rightarrow$ монокл. $\rightarrow R\bar{3}m$	421, 744
$K_2Pb(MoO_4)_2$	$C2/m \rightarrow R\bar{3}m$	501
$Rb_2Pb(MoO_4)_2$	$C2/m \rightarrow R\bar{3}m$	488–493
$Cs_2Pb(MoO_4)_2$	$C2/m \rightarrow R\bar{3}m$	613
$K_2Pb(WO_4)_2$	$C2/m \rightarrow R\bar{3}m$	473
$Rb_2Pb(WO_4)_2$	$C2/m \rightarrow R\bar{3}m$	508
$K_4Cu(MoO_4)_3$	монокл. $\rightarrow Pmn$ b $\rightarrow$ гексаг.	348–358
$Rb_4Cu(MoO_4)_3$	монокл. $\rightarrow Pmn$ b $\rightarrow$ гексаг.	388–403
$K_4Zn(MoO_4)_3$	$P2_1 \rightarrow P2_12_12_1 \rightarrow$ гексаг.	638
$Rb_4Zn(MoO_4)_3$	$Pbn2_1 \rightarrow$ гексаг.	623
$Tl_4Zn(MoO_4)_3$	$Pnna \rightarrow$ гексаг.	473
$Rb_4Zn(WO_4)_3$	монокл. $\rightarrow$ гексаг.	803
$Rb_4Cu(WO_4)_3$	монокл. $\rightarrow$ ромбич. $\rightarrow$ гексаг.	398, 423
$Tl_4Cu(MoO_4)_3$	монокл. $\rightarrow$ гексаг.	308–311
$Cs_2Zn(MoO_4)_2$	монокл. $\rightarrow$ тетраг.	393–473
$Ag_2Mg_2(MoO_4)_3$	$P\bar{1} \rightarrow P\bar{1}$	553, 673
$Rb_2Mn_2(MoO_4)_3$	$P2_12_12_1 \rightarrow P2_13$	285
$Rb_2Cd_2(MoO_4)_3$	$P2_12_12_1 \rightarrow P2_13$	463

На рис. 1 показана ДСК-кривая и антифазная доменная структура  $K_2Sr(MoO_4)_2$ . Фрагменты РФА порошкообразного образца  $K_4Cu(MoO_4)_3$  в области  $2\theta=16^\circ$ – $31^\circ$  представлены при разных температурах на рис. 2.

Проведенные структурные исследования ряда двойных молибдатов и вольфраматов одно- и двухвалентных металлов семейств пальмиерита и  $M_4^+A^{2+}(EO_4)_3$  показывают, что

дисторсионные фазовые превращения в них обусловлены поворотами тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и сдвигами катионов  $M^+$  и  $A^{2+}$  с тройных осей в структурах парапаф.

Низкотемпературные модификации изученных соединений этого семейства следует рассматривать как несобственные сегнетоэластики с различными типами моноклинных или ромбических сверхструктур по отношению к структурам-родоначальникам. Выше температур фазовых переходов проводимость  $K_2A^{2+}(\text{MoO}_4)_2$  ( $A^{2+} = \text{Sr}, \text{Pb}$ ) достигает значений  $10^{-4}\text{--}10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , что связано с переходом к двумерному характеру подвижности ионов калия.

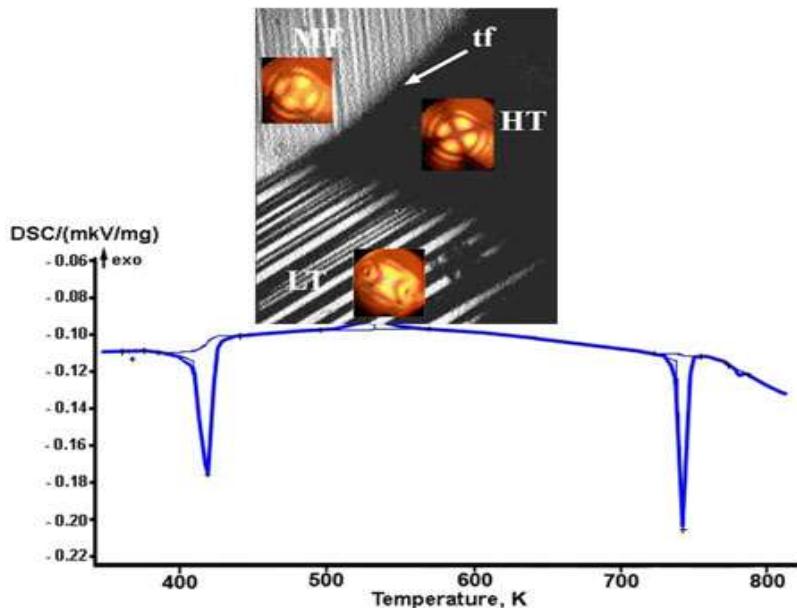


Рисунок 1. ДСК-кривая и изменение доменной структуры кристалла  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$  при переходах парапафаза (HT)  $\rightarrow$  промежуточная фаза (MT)  $\rightarrow$  низкотемпературная сегнетоэластическая фаза (LT)

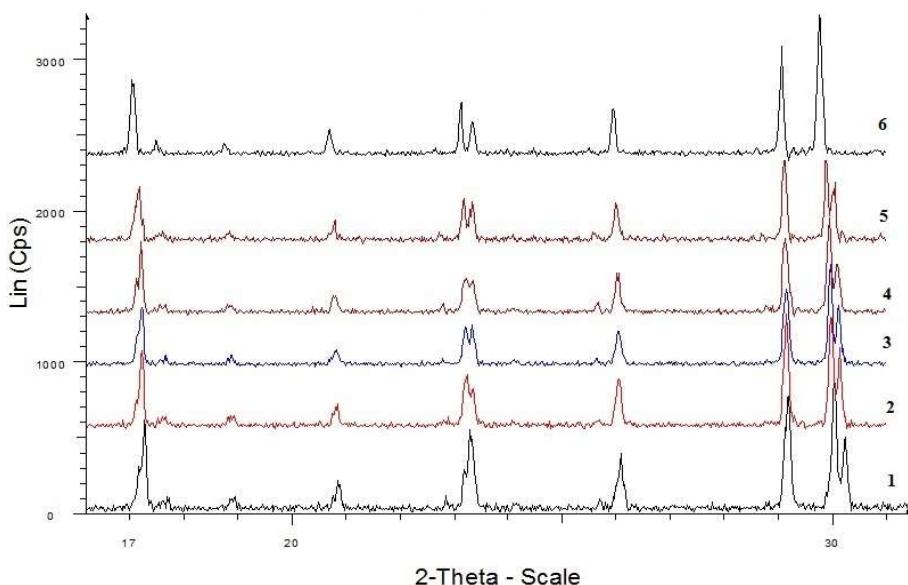


Рисунок 2. Фрагменты дифрактограмм  $K_4Cu(MoO_4)_3$ , снятых при температурах (К): (1) 298; (2) 343; (3) 353; (4) 373; (5) 423; (6) 573

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 13-03-01020, 16-03-00510).

**VASYOHA M.V. THE THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE SULFITES OF  
NONFERROUS METALS SYNTHESIZED ON THE BASE OF CHEVREUL`S SALT**

**Tatarenko E.A., Vasyoha M.V.**

Russia, Murmansk, Federal State Educational Institution of Higher Professional Education  
«Murmansk State Technical University», E-mail: [Vasyoha@rambler.ru](mailto:Vasyoha@rambler.ru)

*Double sulfites with general formula Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·MSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O were precipitated from water solutions. The synthesized compounds were investigated by thermogravimetry and thermo-X-ray analysis in air atmospheres. The course of the thermal decomposition of mixed-valence sulfites in the oxidising atmosphere was detected.*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ СМЕШАНОВАЛЕНТНЫХ СУЛЬФИТОВ  
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ СОЛИ ШЕВРЕЛЯ**

**Татаренко Е.А., Васёха М.В.**

Россия, г. Мурманск, ФГБОУ ВПО «Мурманский государственный технический  
университет», E-mail: [Vasyoha@rambler.ru](mailto:Vasyoha@rambler.ru)

*Из водных растворов выделены двойные сульфиты меди(I)-меди(II), меди(I)-железа(II), меди(I)-никеля(II), меди(I)-кобальта(II). Выполнен термический, терморентгенографический и рентгенофазовый анализ выделенных двойных сульфитов на воздухе. Определены пути термического разрушения смешанновалентных солей в окислительной атмосфере.*

Теоретический и практический интерес к изоморфному ряду двойных солей – смешанновалентных сульфитов – обусловлен специфическими областями их применения. Соль Шевреля (двойной сульфит меди (I, II)) используется в гидрометаллургии в качестве восстановителя, а также при приготовлении электролитов меднения, для получения медного купороса окислением и основной углекислой меди. Наметилась перспектива использования смешанновалентных сульфитов состава Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·MSO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O в области производства ИК-детекторов и материалов для их изготовления, способных ввиду низкой стоимости и доступности исходного сырья заменить существующие более дорогие аналоги [1]. Соли изоморфной серии, синтезированные на основе соли Шевреля, интересны в качестве прекурсоров для получения двойных оксидов и соединений со структурой делафоссита состава CuMeO<sub>2</sub> [2]. Целью нашей работы является поиск пути получения и условий синтеза данных соединений из смешанновалентных сульфитов.

Смешанновалентные соли были синтезированы на основе соли Шевреля из насыщенных сернистым газом сернокислых растворов цветных металлов. Были получены двойные сульфиты: Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·CuSO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·FeSO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·NiSO<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·CoSO<sub>3</sub>, два последних синтезированы впервые. Для подтверждения замещения двухвалентной меди в составе соли Шевреля на ионы других двухвалентных металлов были сняты рентгенограммы полученных соединений и сравнены с рентгенограммой соли Шевреля, имеющейся в картотеке международной базы дифракционных данных (ICDD) PDF. По идентичности структур и незначительному смещению межплоскостных расстояний сделан вывод об успешности проведенных синтезов.

Для более полного понимания свойств и перспектив использования описываемых соединений необходимо детальное изучение их структуры. Информативными в данном плане являются классический термический анализ и относительно молодой метод исследования – терморентгенография. Путь термического разрушения данных веществ указывает на способ координации сульфит-иона [3,4] (Рис.1). В соединениях, в которых

атом металла связан с атомом серы через кислород, сульфит-ион легче окисляется в сульфат, нежели в тех, в которых металл связан с атомом серы напрямую. Для первых характерно образование  $M^{II}SO_4$  и  $Cu_2O$  в начале термического разрушения.



Рис. 1 Способы координации атомов металлов в сульфитах

Термический анализ был проведен на дериватографе TGA/SDTA 851e (Mettler Toledo). Термограммы сняты для образца соли Шевреля и образцов вновь синтезированных смешанных солей: двойных сульфитов меди(I)-никеля(II) и меди(I)-кобальта(II) в окислительной атмосфере.

Терморентгенографический анализ был проведен на базе Санкт-Петербургского государственного университета на многоканальном дифрактометре высокого разрешения Rigaku «Ultima IV», оснащенном отпаянной рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом (CoKa). Рентгенограммы образцов снимались с шагом по температуре в  $25^\circ$  в воздушной среде для четырех двойных сульфитов: меди(I)-меди(II), меди(I)-железа(II), меди(I)-никеля(II) и меди(I)-кобальта(II). Определение фазового состава смеси в процессе разложения проводилось на этапах, когда новые фазы наиболее чисты, поэтому температуры, при которых был определен фазовый состав, как правило, не совпадают с температурами начала фазовых переходов (с температурами переходов на термограммах).

Проведенные исследования не противоречат друг другу. Из полученных термограмм (Рис.2) видно, что разложение двойных сульфитов цветных металлов протекает стадийно. Анализ показывает, что соединения стабильны до  $200^\circ\text{C}$ . При нагревании до этих температур начинается потеря  $SO_2$ .

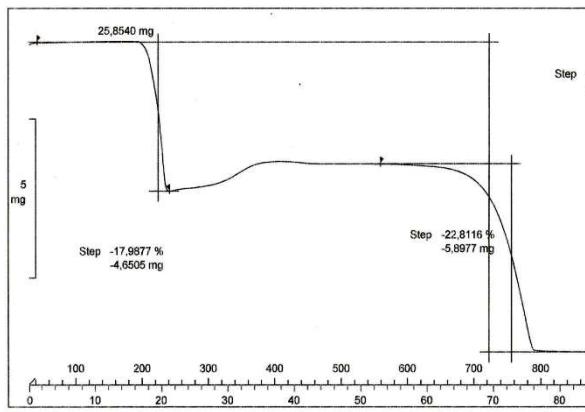


Рис. 2а. Дериватограмма соли Шевреля  
(на воздухе)

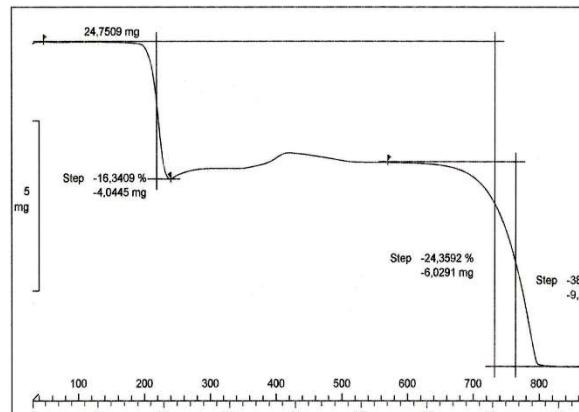


Рис. 2б. Дериватограмма двойного  
сульфита меди(I)-никеля(II)  $NiSO_3 \cdot Cu_2SO_3$  (на воздухе)

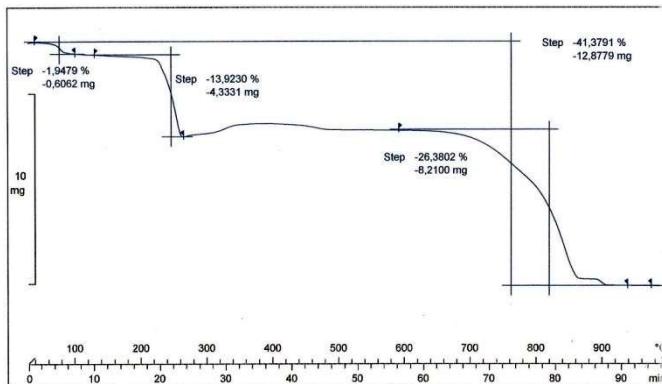


Рис. 2в. Дериватограмма двойного сульфита меди(I)-кобальта(II)  $\text{CoSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3$  (на воздухе)

Как показано группой ученых [3, 4], для всех двойных сульфитов характерно увеличение веса во втором шаге разрушения соли в окислительной атмосферах, что мы можем достоверно наблюдать на снятых термограммах. Этот эффект исчезает при нагревании солей в восстановительной атмосфере ( $\text{N}_2/\text{Ar}$ ) [3,4]. Увеличение веса приписывается этими авторами окислению  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{CuO}$  и (или)  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_3$  в  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$ , которое происходит в самогенерированной атмосфере, состоящей из летучих продуктов, выпущенных на первой стадии. Проведенные исследования подтверждают эту особенность. Для соли Шевреля результаты терморентгенографического анализа показывают наличие чистой фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  и её дальнейший переход в  $\text{CuO}$  что подтверждает данный факт. Терморентгенографический анализ является менее селективным и не позволяет определить наличие сульфит-иона в сульфатной матрице (что связано с отсутствием сульфитов металлов в картотеке базы данных ICDD PDF).

Однако чистые сульфаты металлов определяются с помощью этого метода для всех соединений уже при температурах порядка  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с результатами ТГА и дает основания предполагать, что в синтезированной нами соли Шевреля атомы металла связаны с атомами серы именно через кислородный мостик. В случае же остальных солей ситуация осложнена тем, что чистая фаза  $\text{Cu}_2\text{O}$  на рентгенограммах не определена. Однако, сходная тенденция двойных сульфитов меди(I)-железа(II) и меди(I)-никеля(II) разлагаться через образование фазы  $\text{Cu}_2\text{OSO}_4$  и определение сульфатов при близких температурах позволяет судить об идентичности строения этих соединений и соли Шевреля. В случае  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4$  результаты терморентгенографии не достоверны и требуют уточнения.

Следующим шагом в процессе разложения двойных сульфитов является дальнейшее отщепление  $\text{SO}_2$  и, как следствие, образование оксидов металлов. Из термограмм видно, что этот процесс начинается при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образование чистых оксидов подтверждается терморентгенографическим анализом при температурах не ниже  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  для всех исследованных солей. В случае  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$  по результатам терморентгенографии мы можем наблюдать переходы оксидов железа из чистого гематита в магнетит. Образующиеся после охлаждения камеры фазы представляют собой купрошпинель  $\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  и оксид меди (II). Эти фазы полностью идентичны финальным продуктам разложения схемы, предложенной группой ученых [3,4] в воздушной атмосфере.

1. Luciana A. Silva, Marcos A. de Araujo, Jailson B. de Andrade, Kelly A. Silva, Denis G.F. David, Antonio Ferreira da Silva, Iuri Pepe Optical properties of the new potential infrared-

- detectors  $\text{Cu(I)2SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Fe, Mn, and Cd}$ ) series and the influence of M(II) exchange Chemical Physics Letters 442 (2007) 84–88
2. R.D. Shannox, D.B. Rogers, C.T. Prewitt Chemistry of Noble Metal Oxides. I. Syntheses and Properties of  $\text{ABO}_2$  Delafossite Compounds // Inorganic Chemistry, Vol. 10, No. 4, 1971
  3. Isomorphic Series of Double Sulfites of the  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Fe, Mn, and Cd}$ ) Type – A Review Luciana A. da Silva and Jailson B. de Andrade J. Braz. Chem. Soc., Vol. 15, No. 2, 170-177, 2004
  4. Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites like  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cu, Fe, Mn or Cd}$ ) L.A. Silva, J.R. Matos, J.B. de Andrade, Thermochimica Acta 360 (2000) 17-27

## **VORONTSOVA O.A. TGA-DSC AND IR ANALYSES OF DOUBLE LAYERED HYDROXIDES**

**Vorontsova O.A., Lebedeva O.E.**  
Belgorod State University

*Mg-Al-, Fe-Mg-Al-, Fe-Al-, Sc-Mg-Al- и Sc-Al-containing layered double hydroxides have been synthesized. Layered structure was confirmed by XRD. DSA-TG and IR- were also used for characterization of the samples. DTA-curves have two endothermic minimums. Temperature of both endothermic effects decreased with increase of Fe or Sc content*

## **ТГ-ДСК И ИК АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ** **Воронцова О.А., Лебедева О.Е.**

Белгородский государственный национальный исследовательский университет  
(НИУ БелГУ)

*Синтезированы слоистые двойные гидроксиды: Mg-Al-, Fe-Mg-Al-, Fe-Al-, Sc-Mg-Al- и Sc-Al-содержащие. Формирование слоистой структуры подтверждено с помощью рентгенофазового анализа. Образцы были подвергнуты термогравиметрическому, дифференциально-термическому и ИК-спектроскопическому анализу. Кривые ДСК имеют два минимума, которые соответствуют эндотермическим эффектам. Для Fe- и Sc-содержащих слоистых гидроксидов с увеличением доли Fe или Sc наблюдается уменьшение температуры как первого, так и второго из наблюдаемых эффектов.*

Double layered hydroxides (DLH) are known as hydrotalcite-like materials or anionic clays - natural minerals and synthetic compounds, consist of positive hydroxide hydrotalcite-like layers and anions in the interlayer space. In this work we prepared and studied two set of DLH: Fe-containing with general formula  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Al}_{(x-y)}(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and Sc-containing with general formula  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Sc}_y\text{Al}_{(x-y)}(\text{OH})_2(\text{CO}_2)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where  $y < x$  и  $0 < x < 0.4$ . For the sake of comparison, we also synthesized Mg-Al-DLH. A synthesis included successive steps: co-precipitation at room temperature, ageing at 96-98°C and exchange for carbonate-anions, washing and drying at 99-105°C [1, 2].

X-ray diffraction analysis was performed with the DRON-3 diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$  radiation,  $2\theta$  step of  $0.5^\circ$ ). The X-ray diffraction patterns of the samples are typical of double layered hydroxides: they have five peaks set, which appropriate basal reflections (003), (006), (009/012), (015), (018), in the increasing order of diffraction angles  $2\theta$ . Space between peaks is component dependent, peaks intensively decreased with increase of diffraction angle. About  $56^\circ$

diffraction angle the X-ray diffraction patterns have duplet appropriate basal reflections (110) and (113). The duplet is also included in characteristic X-ray diffraction pattern. Their unit cell parameters were calculated from X-ray diffraction data [3, 4].

Special attention we focused at behavior of the double layered hydroxides upon heating. All simples were used for characterization by TGA-DSC. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry measurements were performed with the SDT Q600 derivatograph, the sample was heated in air at the rate of 10 deg/min. The DSC curves showed two well-defined endothermic minimums. The first one (220–250°C) was well correlated with the weight loss data and was assigned to the loss of interlayer water. The second one was observed at 350–420°C; the temperature corresponded to collapse of the layered structure. Formation of the oxides mixture was confirmed by XRD.

Chemical formulas of DLH simples have been calculated on atomic absorption spectrometry and thermogravimetric analysis.

IR spectra were recorded using the Equinox 55 spectrometer in diffuse reflection mode. IR spectra of the samples were measured at room temperature, at 100°C, 250°C and 400°C. IR spectroscopy and thermal analysis have concordant results, elucidating temperature range of stability of the double layered hydroxides and conditions of their transition into the oxides mixture.

1. Vorontsova O.A., Lebedeva O.E. Hydrotalcite-like compounds and its syntheses. Patent RU 2330812. 10.08.2008
2. Vorontsova O.A., Lebedeva O.E. Syntheses of hydrotalcite-like compounds. Patent RU 2361814. 20.07.2009.
3. Vorontsova O.A., Lebedeva O.E. Mg-Al-Fe-containing layered hydroxides // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84. № 8. P. 1463-1467.
4. Vorontsova O.A., Saenko R.N., Lebedeva O.E. Scandium-Containing Layered Hydroxides // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 52. № 11. P. 1662-1665.

## **ZLOMANOV V.P. THERMODYNAMICS AND KINETICS OF THE SUBSTANCE TRANSFORMATION**

**V.P. Zlomanov**

Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: zlomanov1@mail.ru

*Technological progress involves the engineering of novel substances. A substance is an assemblage of interacting particles, which is characterized by their composition, structure, the type of chemical bonding and particle size. Thermodynamics and kinetics of targeted synthesis are also here under consideration.*

## **ВЕЩЕСТВО. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ.**

**В.П.Зломанов**

Химический факультет Московского государственного университета

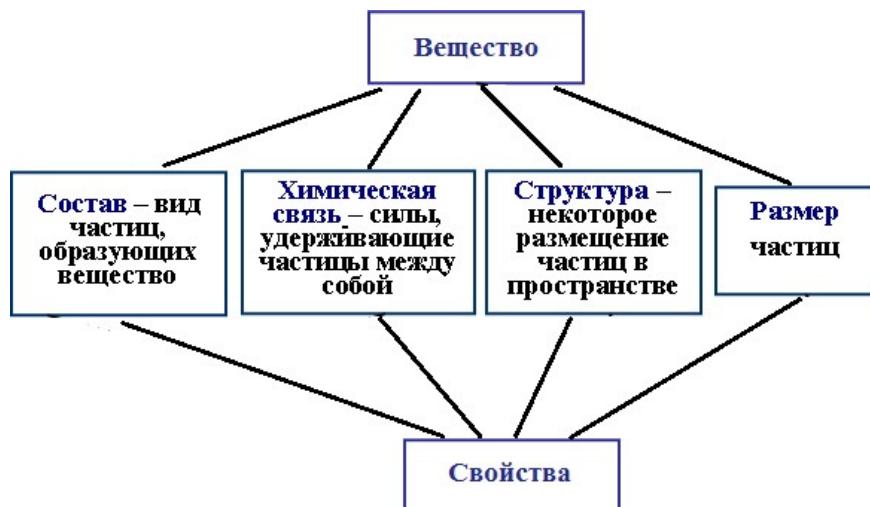
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: zlomanov1@mail.ru

*Технологический прогресс связан с разработкой новых материалов. Вещество – совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется составом, структурой, особенностями химической связи между ними, а также размером частиц.*

Рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты направленного синтеза материалов для различных областей техники.

Химия – наука о превращении веществ. Вещество – это совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется четырьмя признаками: составом, типом химической связи, структурой, и размером частиц.



*Состав* – это виды частиц, из которых построено вещество. В характеристику состава сложных веществ необходимо включать не только стехиометрию и содержание примесей, но и связанные с ними концентрации собственных и примесных дефектов. В связи с этим рассмотрены классификация дефектов, процессы их образования, методы управления дефектным составом. Распределение собственных и примесных дефектов в веществе является случайным. В связи с этим рассмотрены статистические критерии однородности состава чистого вещества. *Химическая связь* – это те силы, которые определяют взаимодействие между частицами, составляющими вещество. *Структура* – некоторое упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. *Размер частиц* влияет на энергию взаимодействия частиц. Уменьшение размеров частиц до 1–100 нм приводит к тому, что энергии поверхности и объема оказываются близкими по величине. При этом, размеры частиц становятся сопоставимыми с длиной волны де Броиля электронов, что приводит к «квантовым размерным эффектам» и возможности синтеза «квантовых кристаллитов» с нулевой («квантовые точки»), одно - (нанопровода) или двухмерной (нанодиски) размерностью. При уменьшении размеров частиц спектры поглощения наночастиц существенно сдвигаются в голубую сторону (в сторону уменьшения длины волны). Полупроводниковые наночастицы используют для создания лазеров, возобновляемых источников энергии, биосенсоров и фотоприемников, что позволит создать новые бесконтактные методы диагностики и лечения различных болезней.

*Превращение вещества* – это процесс изменения одного или нескольких его признаков.

В соответствии с первым законом термодинамики оно сопровождается изменением энергии ( $dU$ ) в форме передачи теплоты ( $\square Q$ ) и совершения работы ( $\square A$ ):

$$dU = \square Q - \square A, \quad (1)$$

$$\text{где } \delta A = \delta A_{\text{тепловая}} + \delta A_{\text{механическая}} + \delta A_{\text{химическая}} = TdS + PdV + \sum_i^k \mu_i dn_i.$$

*Направленный синтез* – способ управления превращением вещества. Управление превращением вещества (синтезом) определяется термодинамикой и кинетикой соответствующих процессов. *Термодинамика* позволяет установить возможность протекания процессов, равновесный состав и выход конечных продуктов. Но она не дает информации о механизме и факторах, определяющих скорости протекания процессов. На эти вопросы позволяет ответить *кинетика*. Кинетика процессов связана с вопросами массо- и теплопереноса, скоростью реакций на границе раздела фаз. Как пример использования термодинамических и кинетических представлений в докладе рассмотрен новый метод синтеза бездефектных пленок карбида кремния на кремневой подложке [1]. Их получают с помощью гетерогенной химической реакции  $2\text{Si(тв)} + \text{CO(газ)} = \text{SiC(тв)} + \text{SiO(газ)}$ . Образование SiC(тв) и удаление SiO(газ) приводит к появлению вакансий и пор в Si, которые уменьшают упругие напряжения и улучшают структурное качество слоев SiC. Развитая технология открывает новые перспективы для развития микро-, нано- и оптоэлектроники. В частности, этот процесс перспективен для производства дешевых структур для светоизлучающих диодов, лазеров и транзисторов нового поколения.

1. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V 47. 313001. 41 pp.

# POSTER PRESENTATIONS

## ADACH A. COMPARISON OF THERMAL PROPERTIES OF CO(II) AND NI(II) COMPLEXES CONTAINING N-SCORPIONATE-LIKE LIGANDS FORMED *IN SITU*

A Adach, K. Woźnica

*Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University of Humanities and Sciences, 15G Świętokrzyska Str., 25-406 Kielce, Poland*

*In situ synthesis, X-ray structures and thermal investigations of Co(II) and Ni(II) complexes formed from zerovalent metals have been reported. The products isolated in one pot synthesis contain different N-scorpionate-like ligands: N,N,N-tris(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amine ( $L^1$ ) and N,N-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amine ( $L^2$ ) which are results from various reactions taking place in the system containing zerovalent metals ( $Co^0$  or  $Ni^0$ ) and 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole as starting materials. The crystal structures, infrared (FT-IR) spectra and thermal properties of the isolated complexes have been analysed and discussed. Special attention was paid to relationship between the structural characteristics and their thermal data.*

Cobalt and nickel have played an important role in the development of modern coordination chemistry. Apart from biological significance of their compounds, they have been used as components in a lot of orthopedic and dental implants. Our interest has been concentrated on the models for implants corrosion. In an attempt to understand the process of cobalt and nickel oxidation in the presence of biologically important ligand we have tried to investigate of solid products obtained from the system contained zerovalent cobalt or nickel as one of the substrates. Taking into consideration that the pyrazole ring is one of the most flexible N-donor heterocyclic structure, its incorporation into large polydentate ligands, 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole ( $L$ ) has been utilized for our purpose.

We report the preparation and structural and spectroscopic characterization of the neutral  $[M^{II}L^1(NCS)_2]$  Solv and cationic-anionic  $[CoL^1X]_2[CdX_4]$  Solv complexes ( $M = Co^0/Ni^0$ ,  $X = Cl, Br$ ) created from 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole ( $L$ ) and zerovalent powdered cobalt (or nickel). These complexes contained a new scorpionate-type ligand N,N,N-tris(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amine ( $L^1$ ), created *in situ* from 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole ( $L$ ).

The obtained complexes have been characterized by elemental analysis, infrared spectra, single-crystal X-ray diffraction and thermal analysis. The thermal stability and mechanisms of the decomposition were proposed using the thermogravimetric data (TG, DTG, SDTA).

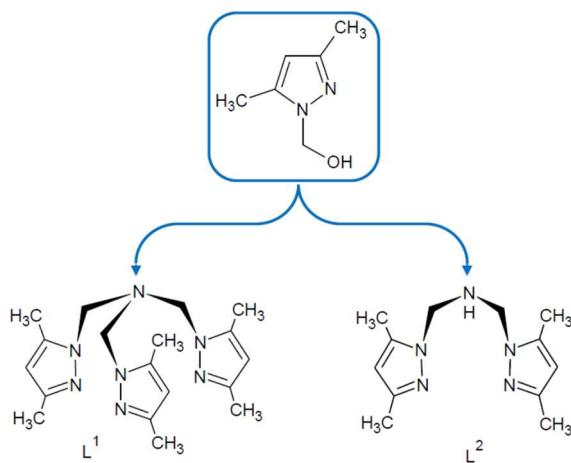
Special attention was paid to relationship between the structural characteristics and the thermal data.

The results were compared to obtained earlier Co(II) and Ni(II) complexes containing N,N-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amine ( $L^2$ ) [1-2].

For more deeply investigating the thermal behavior and the cause of pyrolysis complexes containing N-multipodal pyrazole ligands ( $L^1$  and  $L^2$ ) have been analysed, compared and discussed.

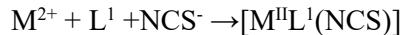
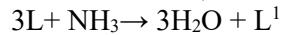
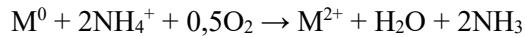
Studies of the system  $[M^0\text{-}1\text{-hydroxymethyl}\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}\text{-}NH_4SCS\text{-}ZnCl_2]$  shown, that the oxidation of  $M^0$  ( $Co^0/Ni^0$ ) with atmospheric oxygen in the presence of  $NH_4^+$  cations leads to Co(II) and Ni(II) complexes contained scorpionate ligands ( $L^1$ ), which are

products of an *in situ* condensation of NH<sub>3</sub> with 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole (L) (Scheme 1) [3].



Scheme 1. Precursor **L** and N-scorpionate-like ligands **L**<sup>1</sup> and **L**<sup>2</sup>.

Below, we present proposed reaction taking place during the isolation of solid products from this system:



Using MoO<sub>3</sub> instead of ZnCl<sub>2</sub> we obtained complexes with N,N-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)amine, type of [Co<sup>II</sup>L<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>] [2] and [Ni<sup>II</sup>L<sup>1</sup>(NCS)<sub>2</sub>·Solv] [1]. It was found that ZnCl<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> play probably catalytic role [1, 2].

In the presence of CdCl<sub>2</sub> or CdBr<sub>2</sub> as a source of accompanying M<sup>n+</sup> ion, the isostructural, cationic-anionic complexes [CoL<sup>1</sup>X]<sub>2</sub>[CdX<sub>4</sub>]·Solv were formed.

The results show that structures of isolated complexes were confirmed by spectroscopic methods and thermal analysis. To examine the thermal stability and structure of similarities and differences of isolated complexes, thermogravimetric analysis has been carried out in *ca.*30-1000 °C, using TG, DTG and SDTA curves. Thermogravimetric analyses shown that all isolated complexes are stable up to *ca.*100-180 °C. The cationic-anionic complexes type of [CoL<sup>1</sup>X]<sub>2</sub>[CdX<sub>4</sub>]·Solv are thermally more stable than neutral Co(II) complexes.

The decomposition of all isolated complexes proceeds in multi-stages (Figure 1). The first step in TG curve of complexes crystallized with solvent corresponds to the release of solvent molecules. After that NCS ions were release and a partial degradation of organic ligand (L<sup>1</sup> or L<sup>2</sup>) occurs with a simultaneous exothermic process. Future heating of Ni(II) compound, leads to the formation of NiO as a final product and was confirmed by XRD patterns. Final products of decomposition Co(II) complexes were mixture of oxides.

The results of thermal decompositions are in line with the X-ray structural analysis, and shown that molecules weaker bonded to central ions Ni(II) or Co(II) were decomposed at the earliest stage.

The series of thermal stability in neutral complexes are following: Solvent < NCS < L<sup>1</sup>.

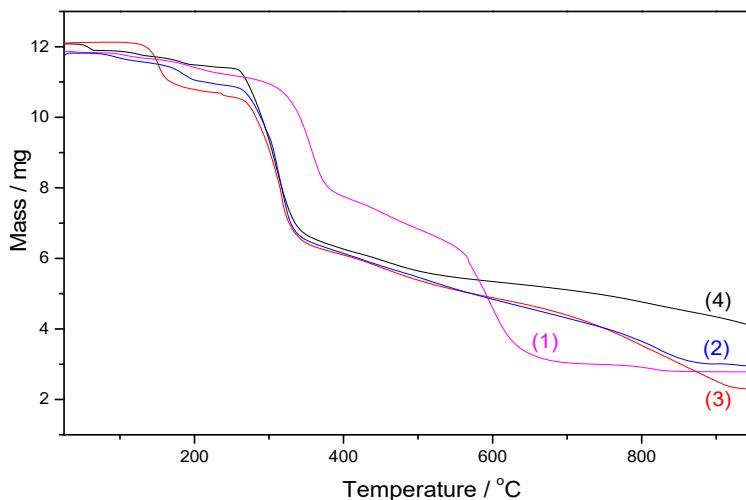


Figure 1. Thermogravimetric curves (TG) of complexes:  $[\text{NiL}^1(\text{NCS})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$  (1),  $[\text{CoL}^1(\text{NCS})_2]$  (2),  $[\text{CoL}^2(\text{NCS})_2]$  (3),  $[\text{NiL}^2(\text{NCS})_2(\text{DMF})] \cdot (4)$

1. A. Adach; M. Cieślak-Golonka, M. Daszkiewicz, T. Misiaszek, D. Grabka, *Polyhedron* 78 (2014), 31–39;
2. A. Adach, M. Daszkiewicz, B. Barszcz, *Polyhedron*, 95 (2015) 60–68.
3. A. Adach, M. Daszkiewicz, M. Tyczka-Czochara, B. Barszcz, *RSC Adv.*, 6 (2016) 44070 – 44079.

**BABICH A.V. THERMAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED  
THERMOELECTRIC MATERIALS FOR THE APPLICATION IN MULTISECTIONAL  
LEGS OF THERMOELECTRIC ELEMENTS**

Shtern Yu.I., Sherchenkov A.A., Babich A.V., Rogachev M.S.

Russian Federation, Moscow, National Research University of Electronic Technology,  
[drent@yandex.ru](mailto:drent@yandex.ru)

Investigations of thermal properties of nanostructured thermoelectric materials ( $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0.94}\text{Bi}_{0.03}\text{Pb}_{0.03}\text{Te}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ ) were carried out. The behavior of these materials during thermal treatment was estimated, nature of thermal effects was identified. Working temperature ranges for devices on the basis of investigation materials was determined. In addition, the temperature dependences of the electrical conductivity, thermoelectric power and ZT were obtained.

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В  
МНОГОСЕКЦИОННЫХ ВЕТВЯХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**  
Штерн Ю.И., Шерченков А.А., Бабич А.В., Рогачев М.С.

Россия, Москва, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», [drent@yandex.ru](mailto:drent@yandex.ru)

В работе были исследованы термические свойства наноструктурированных термоэлектрических материалов:  $\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0.94}\text{Bi}_{0.03}\text{Pb}_{0.03}\text{Te}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0.4}\text{Si}_{0.6}$ . Оценено поведение данных материалов при термических обработках, показана природа

*возникающих тепловых эффектов. Определен температурный диапазон работы приборов на основе исследуемых материалов. Кроме того, исследованы температурные зависимости электропроводности, термоЭДС. Оценена температурная зависимость ZT.*

В последнее время широкое распространение получили термоэлектрические преобразователи энергии, в частности, термоэлектрические генераторы как альтернативные источники энергии. Для повышения их эффективности необходимо увеличивать безразмерную термоэлектрическую добротность (ZT), определяющую качество термоэлектрического материала. Однако, несмотря на то, что в настоящее время разработаны материалы с высоким значением ZT, их применение ограничено определенным диапазоном температур, так как за его пределами ZT, а следовательно, и эффективность генераторов может существенно понижаться. Выходом из этой ситуации может служить создание многосекционного генератора, ветви которого состоят из различных материалов, имеющих высокую ZT в определенных соседних интервалах температур. Однако такая задача является технически трудно исполнимой, так как используемые материалы будут подвергаться термоциклированию и испытывать высокие градиенты температуры. Это требует тщательного подбора материалов с определенными термическими и электрофизическими характеристиками. В частности, перспективными для применения в термоэлектрических устройствах являются наноструктурированные термоэлектрические материалы, обладающие высоким потенциалом увеличения ZT. Однако термические, электрофизические и термоэлектрические свойства таких материалов, а также влияние на них нагрева остаются недостаточно изученными.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы было исследование термических свойств наноструктурированных термоэлектрических материалов  $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ ,  $\text{Ge}_{0,94}\text{Bi}_{0,03}\text{Pb}_{0,03}\text{Te}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$ , которые являются перспективными для использования в низко- и среднетемпературном диапазоне многосекционных ветвей термоэлектрического генератора.

Синтез  $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$  (р-тип) проводился прямым сплавлением при температуре 950 °C в кварцевых ампулах. После синтеза материала производили его измельчение сначала в щековой дробилке, а потом в мельнице ножевого типа. Далее проводился рассев порошка до среднего размера частиц не более 500 мкм и измельчение в планетарной шаровой мельнице до среднего размера частиц 80-120 нм. В заключение проводилось горячее прессование.

Синтез  $\text{Ge}_{0,94}\text{Bi}_{0,03}\text{Pb}_{0,03}\text{Te}$  (р-тип) осуществлялся прямым сплавлением компонентов при температуре 950 °C. Затем проводилось измельчение синтезированного материала в щековой дробилке и измельчение порошка в мельнице ножевого типа до среднего размера частиц не более 250 мкм. Рассеивание порошка осуществлялось в виброприводе с установленными ситами. Затем осуществлялось измельчение в планетарной шаровой мельнице до среднего размера частиц 80-120 нм и горячее прессование порошка.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$  получали прямым сплавлением компонентов в индукционной печи (температура 1200 °C) с последующим отжигом в течение недели при температуре 650 °C. Синтезированный слиток измельчили в щековой дробилке и производили измельчение порошка в мельнице ножевого типа до среднего размера частиц не более 250 мкм. Рассеивание порошка осуществлялось в виброприводе с установленными ситами. Затем осуществлялось измельчение в планетарной шаровой мельнице в течение 30 мин. при скорости 350 об/мин до среднего размера частиц порядка 80-120 нм. Далее проводилось горячее прессование.

Таким образом, были получены наноструктурированные материалы, что позволило снизить фоновую составляющую теплопроводности.

Для исследования термических свойств использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC-50 (Shimadzu). Проводилось не менее 3 последовательных измерений каждого образца до 500-600 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин в атмосфере азота. Масса навесок составляла порядка нескольких миллиграмм. В случае накладывающихся пиков на ДСК кривых проводилось их разделение с помощью суперпозиции гауссианов. Определены параметры наблюдавшихся тепловых эффектов. Для исследования электрофизических параметров использовались разработанные ранее методика и измерительный комплекс [1].

При первом измерении образца  $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$  (рисунок 1) наблюдается несколько пиков: эндотермический пик при температуре 267 °C (1-й пик) и два экзотермических пика при более высоких температурах (2-й и 3-й пики). Последующие измерения показали, что первый эндотермический пик уменьшается вплоть до полного исчезновения на третьем измерении, однако, появляются еще два расположенных близко друг к другу эндопика при температурах 398 и 400 °C (4-й и 5-й пики), которые продолжают увеличиваться. Экзотермические пики (2-й и 3-й пики) пропадают после первого измерения. Причину появления эндотермических пиков в районе 400 °C можно объяснить эвтектической реакцией  $\text{SnTe} + \text{Te} \leftrightarrow \text{Ж}$  [2]. Природа остальных пиков на данный момент не ясна, однако их наличие может говорить о том, что материал не является термически стабильным выше 250 °C, что может отрицательно сказаться на работе приборов на его основе.

На ДСК сканах для первого измерения  $\text{Ge}_{0,94}\text{Bi}_{0,03}\text{Pb}_{0,03}\text{Te}$  (рисунок 2) явных тепловых эффектов не наблюдается. Однако при дальнейших измерениях появляется эндопик при температуре 342 °C, который увеличивается при дальнейших измерениях. Согласно работе [3], высокотемпературная модификация  $\gamma\text{GeTe}$  эвтектоидно распадается при 356 °C на  $\alpha\text{GeTe}$  и  $\beta\text{GeTe}$ , что может объяснять появление теплового эффекта. Результаты исследований свидетельствуют о том, что данный материал пригоден для использования при температурах до 300 °C.

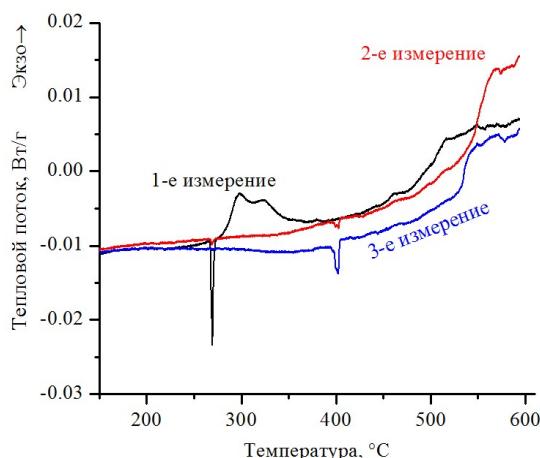


Рисунок 1. ДСК кривые для  $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$

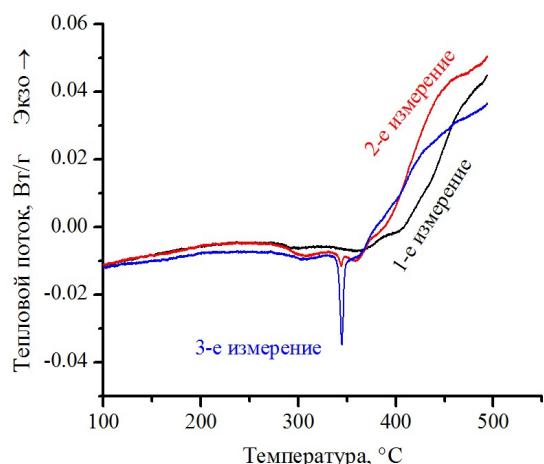


Рисунок 2. ДСК кривые для  $\text{Ge}_{0,94}\text{Bi}_{0,03}\text{Pb}_{0,03}\text{Te}$

На ДСК скане первого измерения  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$  (рисунок 3) наблюдаются 2 широких эндотермических пика при температурах 200 и 310 °C и экзотермический пик при температуре 479 °C. Первый эндотермический пик можно объяснить плавлением эвтектического состава  $\text{Mg}_2\text{Sn}+\text{Sn}$ , которое по различным данным [4, 5] происходит при 200-203,5 °C. На последующих измерениях первый эндопик смещается в сторону меньших температур, а второй эндопик и экзопик при 479 °C не наблюдаются. Необходимо также

отметить появление небольшого эндопика при 231 °С на втором и третьем измерениях, происхождение которого может быть связано с выделением фазы Sn и ее плавлением. На основании высказанных можно отметить, что данный материал пригоден для использования при температурах до 200°С.

Полученные температурные зависимости электропроводности, термоЭДС и теплопроводности использовались для нахождения температурных зависимостей ZT (рисунок 4). Как видно из рисунка, исследованныеnanoструктурированные материалы имеют высокие значения  $ZT \geq 1$ , большие, чем объемные материалы и в связи с этим являются перспективными для использования в многосекционных термоэлектрических генераторах.

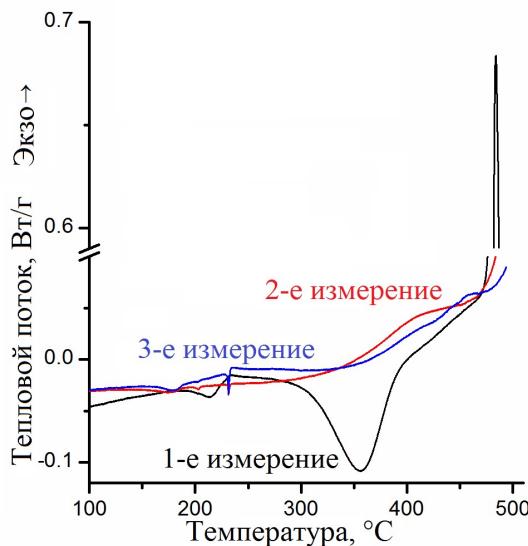


Рисунок 3. ДСК кривые для  $Mg_2Sn_{0.4}Si_{0.6}$

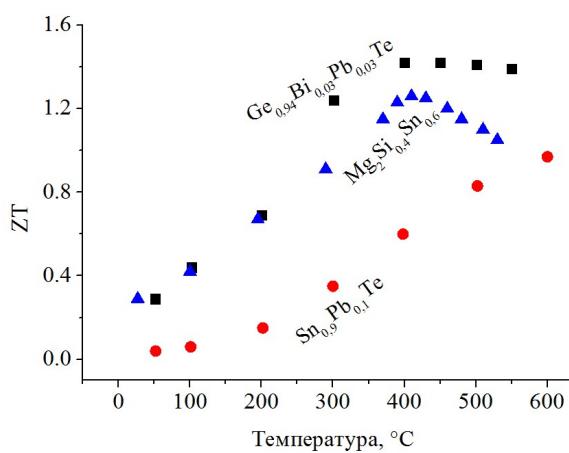


Рисунок 4. Температурные зависимости ZT для исследованных материалов

Таким образом, в данной работе были исследованы термические свойства материалов  $Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te$ ,  $Ge_{0.94}Bi_{0.05}Pb_{0.03}Te$ ,  $Mg_2Sn_{0.4}Si_{0.6}$ , которые являются перспективными с точки зрения применения в многосекционных ветвях термоэлектрических генераторов. Определены рабочие диапазоны применения материалов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках прикладных научных исследований по Соглашению № 14.578.21.0038 (уникальный идентификатор RFMEFI57814X0038).

1 Shtern Yu.I. A procedure to study thermo- and electrophysical properties of materials. Inorganic Materials, 2008, V. 45, № 14., P. 1631-1634.

2 Kurosava S., Nakamura Y., Shimoji M. // J. Less-Common Met. – 1980. – Vol. 70 (1). – P. 119-121.

3 Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Коржуев М.А. // Изв. СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13 (12). – С. 2160-2164.

4 Nayeb-Hashemi A.A., Clark J.B. // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1984. – Vol. 5 (5). – P. 486-489.

5 Steiner A., Miller E., Komarek K.L. // Trans. AIME. – 1964. – Vol. 230. P. 1361-1367.

**BABITSKII N.A. METASTABLE PHASE FORMATION IN THERMOCYCLING EXPERIMENTS WITH  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$  SYSTEM**

**Babitskii N.A., Zhereb V.P.**

Russian Federarion, Krasnoyarsk, Siberian federal University, babickiy86@mail.ru

*Processes of metastable phase formation in thermocycling experiments were studied in DSC experiments for  $62.5Bi_2O_3$   $37.5B_2O_3$  and  $50Bi_2O_3$   $50B_2O_3$  compositions. It was established that with growth of the number of cycles the tendency to metastable phase formation and verification in the course of melt cooling are growth. The explanation of observed phenomena on the base of two-order-parameter model of liquids is suggested.*

**МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ В СИСТЕМЕ  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$**

**Бабицкий Н.А., Жереб В.П.**

Россия, Красноярск, Сибирский федеральный университет, babickiy86@mail.ru

*В работе на основе ДСК экспериментов исследованы процессы метастабильного фазообразования при термоциклизации составов  $62.5Bi_2O_3$   $37.5B_2O_3$  и  $50Bi_2O_3$   $50B_2O_3$ . Установлено, что с увеличением числа циклов возрастает склонность к метастабильному фазообразованию и стеклованию при охлаждении расплавов. Предложено объяснение наблюдаемых явлений на основе двухпараметрической модели расплавов.*

В настоящее время методами термодинамики, статистической физики, квантовой химии и кристаллофизики возможно полное описание свойств кристаллических тел, описание газов также не вызывает существенных проблем. Тем не менее для аморфного состояния проблема связи структура-свойства не разрешена. Это связано в первую очередь с тем, что исследование структуры жидкости или стекла прямыми методами практически невозможно, а экспериментальные данные могут быть интерпретированы по-разному в рамках различных моделей. Таким образом, получение новых данных о структуре жидкого состояния, и различных особенностях поведения аморфных систем представляется важной задачей.

Метод термического анализа ДСК, разумеется не может дать ответ о структуре вещества, однако позволяет измерять структурно-чувствительные свойства: теплоемкость  $C_p$ , температуру и теплоту фазового перехода. Таким образом, метод ДСК может косвенно подтвердить изменения в структуре аморфного состояния, а руководствуясь теми или иными модельными представлениями, можно интерпретировать полученные данные. Именно это и было сделано в настоящей работе.

Выбранная система боратов висмута представляет интерес в связи с образованием в ней стекол и кристаллов перспективных для лазерной оптики. В связи с этим детальные исследования процессов фазообразования в этой системе представляют фундаментальный и прикладной интерес.

Проведенный эксперимент состоял в термоциклировании образцов боратов висмута в виде порошков закаленных стекол в приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C. Некоторые полученные кривые нагревания и охлаждения представлены на рис. 1. По мере увеличения количества циклов вид термограмм постепенно менялся. На кривой первого нагревания образца наблюдались эффекты перехода стекло-переохлажденный расплав, кристаллизации (по сути распада метастабильного состояния), плавления кристаллических фаз. Последующие кривые нагревания содержат экзотермические эффекты распада метастабильных состояний и эндотермические

эффекты плавления. При охлаждении наблюдали один или несколько экзоэффектов кристаллизации, а для состава 50Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> еще и эффект полиморфного превращения в твердой фазе. Температура и величина тепловых эффектов на кривых охлаждения постепенно уменьшалась. В то же время кривые охлаждения демонстрировали смену возможных путей распада метастабильных состояний.

В рамках двухпараметрической модели расплава [1] (рассматривается упорядочение по плотности и по направленным химическим связям) подобные изменения могут быть объяснены накоплением локально избранных структур (ЛИС), играющих роль структурной примеси в расплавах, стеклах и кристаллах.

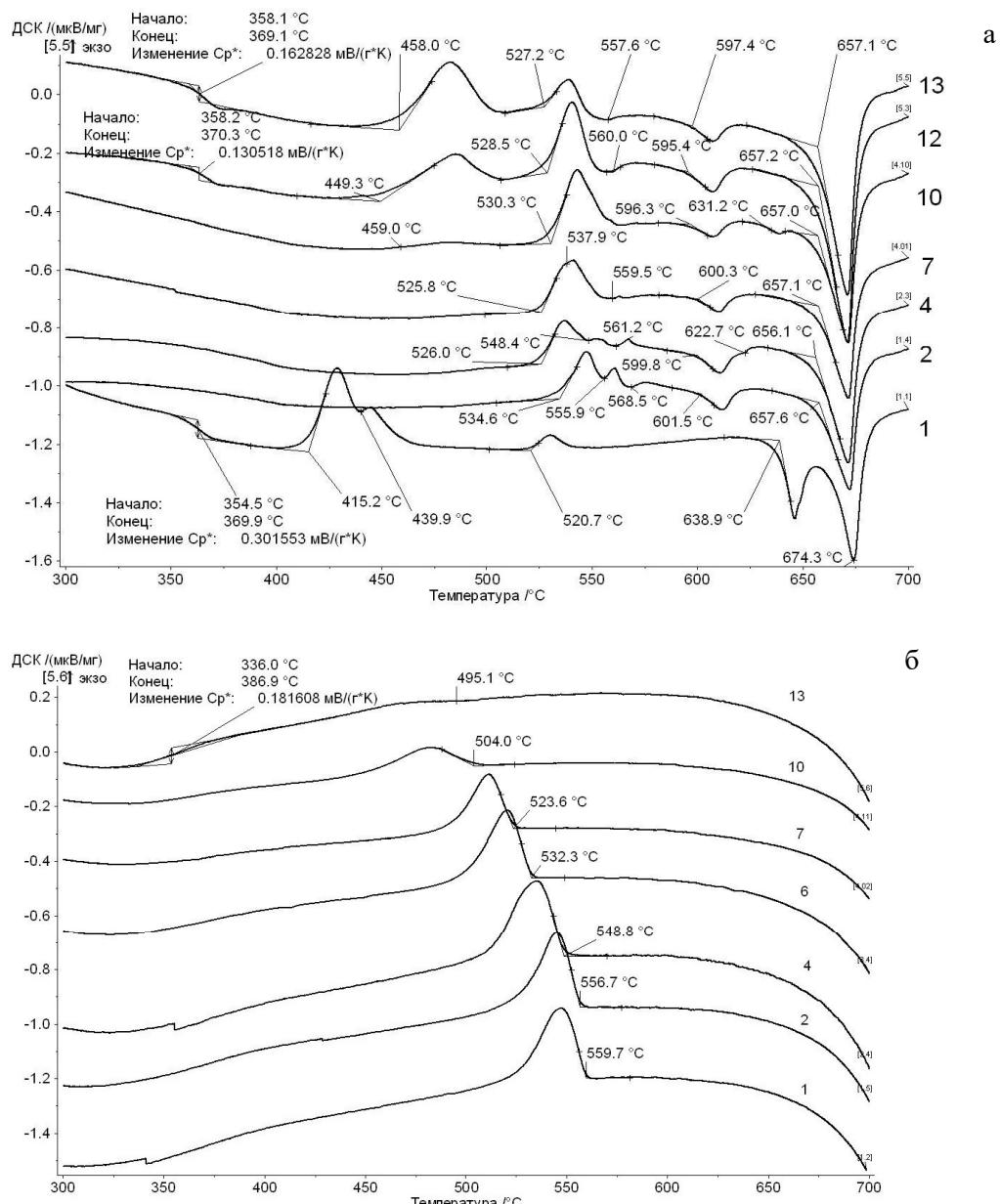


Рисунок 1. Термограммы нагревания (а) и охлаждения (б) образца состава 62.5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 37.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при циклическом нагревании/охлаждении.  $T_{\text{н.о.}}=730$  °C. Справа указан номер цикла

Зависимость равновесной концентрации ЛИС от температуры запишем в виде

$$\bar{S} = \frac{g_s \exp(E_s/RT)}{g_s \exp(E_s/RT) + g_\rho \exp(E_\rho/RT)}, \quad (1)$$

где  $g_i$  – весовой фактор  $i$ -го типа структуры, индексы  $s$  и  $\rho$  соответствуют упорядочению по химическим связям и по плотности.

Учитывая замедленность релаксационных процессов, введем максвелловский релаксатор для  $S$ . Время релаксации зависит от температуры также экспоненциально. Основываясь на таких исходных тезисах, запишем для нагревания температурную зависимость  $S$

$$dS = -\frac{1}{\tau_0} \int_0^t \frac{\exp\left[-\frac{t}{\tau_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)}\right]}{\exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)} dt. \quad (2)$$

где  $S$  – концентрация структурной примеси в момент времени  $t$ ,  $S_0$  – исходная концентрация,  $\tau$  – время релаксации,  $E_\eta$  – энергия активации вязкого течения. В начале охлаждения концентрация структурной примеси будет равна  $S_{ho}$ , это значение будет зависеть от соотношения констант в (2) и от скорости нагревания  $U = dT/dt$ . Из тех же соображений запишем для периода охлаждения

$$S_{oxl} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) (S_{ho} - \bar{S}) + \bar{S}. \quad (3)$$

При малых значениях  $S$  (как это принято в [1]) ее связь с температурой кристаллизации может быть выражена уравнением Шредера. Значит, кристаллизация при охлаждении расплава будет наблюдаться при большем переохлаждении с увеличением  $S$ . В эксперименте мы наблюдали снижение температуры кристаллизации при увеличении времени пребывания в расплаве (рис 2, а). На основе этих данных можно показать, что при одном и том же времени пребывания в расплаве температура кристаллизации будет зависеть от максимальной температуры расплава немонотонно (рис 2, б).

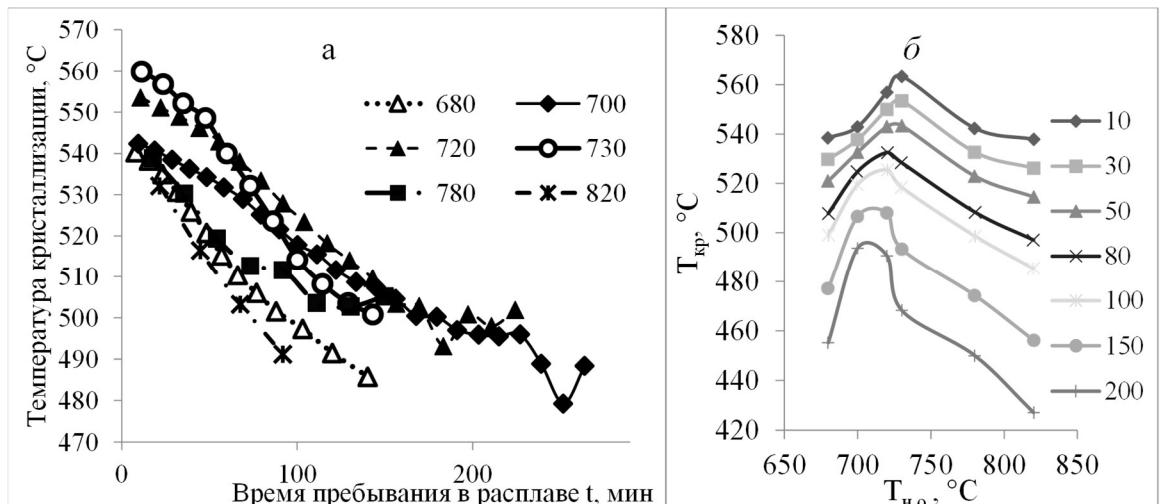


Рисунок 2. Зависимость температуры кристаллизации от времени пребывания в расплаве (а) и от температуры расплава (б)

1. Tanaka H. Bond orientational order in liquids: towards a unified description of water-like anomalies, liquid-liquid transition, glass transition, and crystallization // Eur. Phys. J. E. 2012. V. 35: 113

## **BABITSKII N.A. MULTIPLE CROSSOVER EFFECT IN GLASSES OF $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM**

**Babitskii N.A., Zhereb V.P.**

Russian Federarion, Krasnoyarsk, Siberian federal University, babickiy86@mail.ru

*Multiple crossover effect in bismuth borate and germanate glasses was found in DSC experiments. The ability of effective temperatures determination of several structural parameters was shown on the bases of measuring of various parameters of glasses.*

## **МНОЖЕСТВЕННЫЙ КРОССОВЕР-ЭФФЕКТ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$**

**Бабицкий Н.А., Жереб В.П.**

Россия, Красноярск, Сибирский федеральный университет, babickiy86@mail.ru

*В работе на основе ДСК экспериментов обнаружен множественный кроссовер-эффект в стеклах боратов и германатов висмута. Показана возможность определения эффективных температур различных структурных параметров на основе измерения различных параметров стекол.*

При термической обработке закаленных стекол наблюдается немонотонный характер изменения свойств, т.н. кроссовер-эффект (эффект Ковакса). Внешнее проявление такого эффекта сводится к наличию экстремума на временной зависимости какого-либо свойства (удельного объема, коэффициента преломления, энтальпии и т.д.). Природа этого явления объясняется с несколько разных позиций [1-3]. В доступной нам литературе мы не обнаружили упоминаний о наличии нескольких экстремумов на зависимости свойство-время. Тем не менее, в эксперименте мы наблюдали несколько экстремумов на зависимостях температуры стеклования и  $\Delta C_p$  от времени отжига стекол боратов и германатов висмута.

Полученные для исследования материалы были приготовлены сплавлением оксидов висмута, бора и германия и последующей закалкой между массивными медными пластинами. Сплавление проводили в платиновых тиглях. Все реактивы имели квалификацию Ос.Ч. и предварительно просушивались. Термический анализ был проведен с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449C в платиновых тиглях.

Структурная релаксация, протекающая в стеклах при отжиге их вблизи температуры стеклования  $T_g$ , приводит к изменению температуры стеклования и величины скачка теплопроводности при переходе стекло – переохлажденный расплав  $\Delta C_p$  (рис 1-3). При этом изменения носят немонотонный характер. Достоверно можно выделить область, где значения  $T_g$  и  $\Delta C_p$  носят квазипериодический характер.

Достоверность полученных данных подтверждается воспроизведимостью результатов для стекол различного состава. После завершения «колебательного» периода наступает период монотонного изменения свойства. Важно заметить, что колебания различных измеренных параметров протекают не синхронно, что явно указывает на различия в стеклах, прошедших различную термическую обработку. Интерпретировать полученные данные можно как множественный эффект Ковакса.

ДСК, усл.ед.

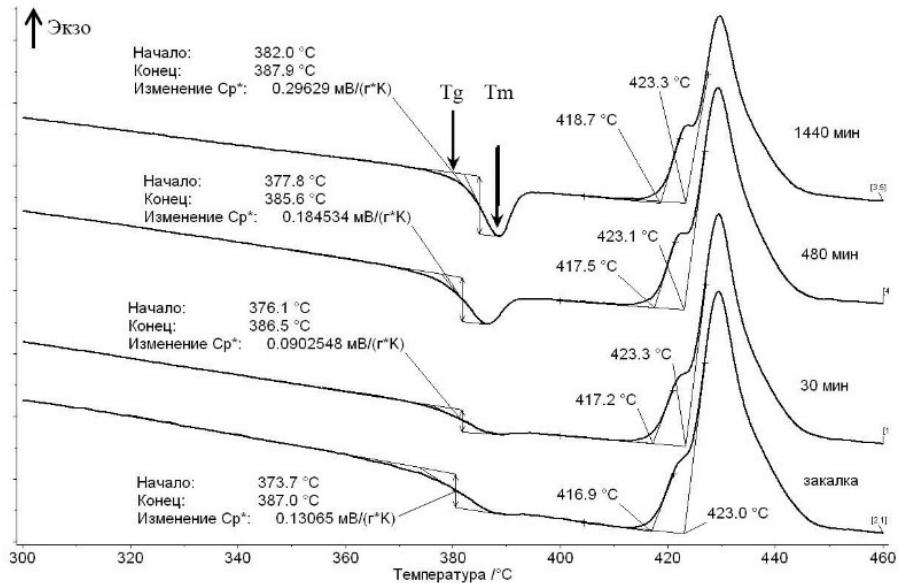


Рисунок 1. Кривые ДСК нагревания стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3\ 45\text{B}_2\text{O}_3$

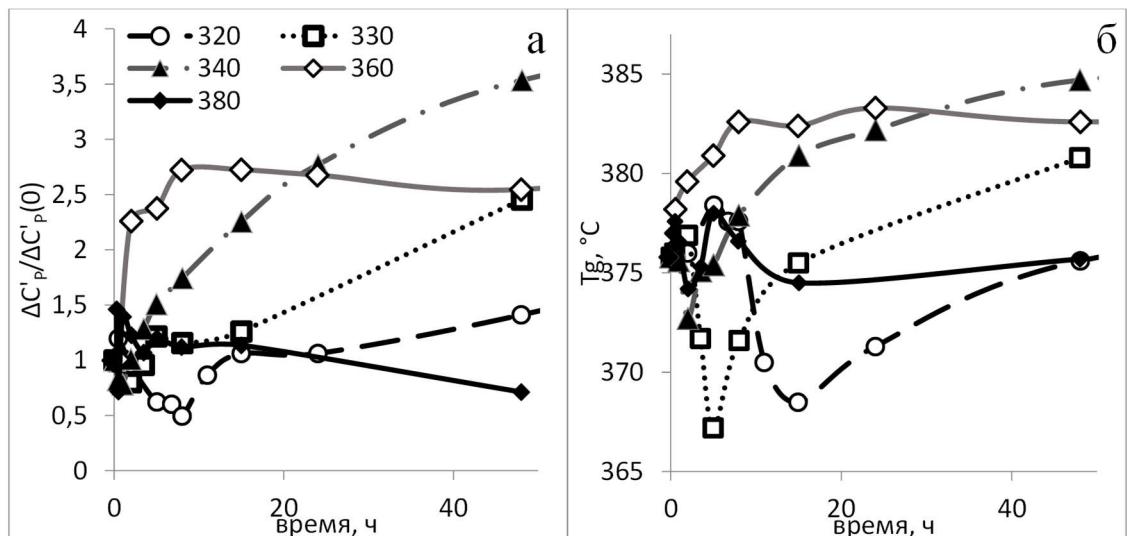


Рисунок 2. Изменение  $\Delta C_p' / \Delta C_p'(0)$  (а) и  $T_g$  (б) при термической релаксации стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3\ 45\text{B}_2\text{O}_3$ . В легенде указана температура, °C

Немонотонный характер изменения свойств наблюдается в течение некоторого времени  $\tau_0$ , а далее происходит монотонное изменение значений  $\Delta C_p$  и  $T_g$ . Построив график в координатах  $\ln[\Delta C_p'(\tau) / \Delta C_p'(0)] - \ln[\tau]$  мы получим прямую для участка «нормальной» релаксации (рис. 3-а). Значение  $\tau_0$  мы определяли, как пересечение прямых, построенных в логарифмических координатах с осью абсцисс. Следующим шагом может быть определение зависимости времени  $\tau_0$  от температуры. Исходя из Аррениусовской зависимости скорости процесса от температуры, построим график в координатах  $\ln[1/\tau_0] -$

$1/T$  (рис. 3-б). Аппроксимировав эту зависимость прямой, мы увидим, что пересечение с осью абсцисс соответствует температуре  $379^{\circ}\text{C}$ , которая удивительно близка к  $T_g$  закаленного стекла. Проведение аналогичных операций для зависимостей  $T_g$  от времени отжига позволило получить значение температуры  $373^{\circ}\text{C}$ . Таким образом мы, вероятно, определяем значения эффективной температуры для различных параметров порядка.

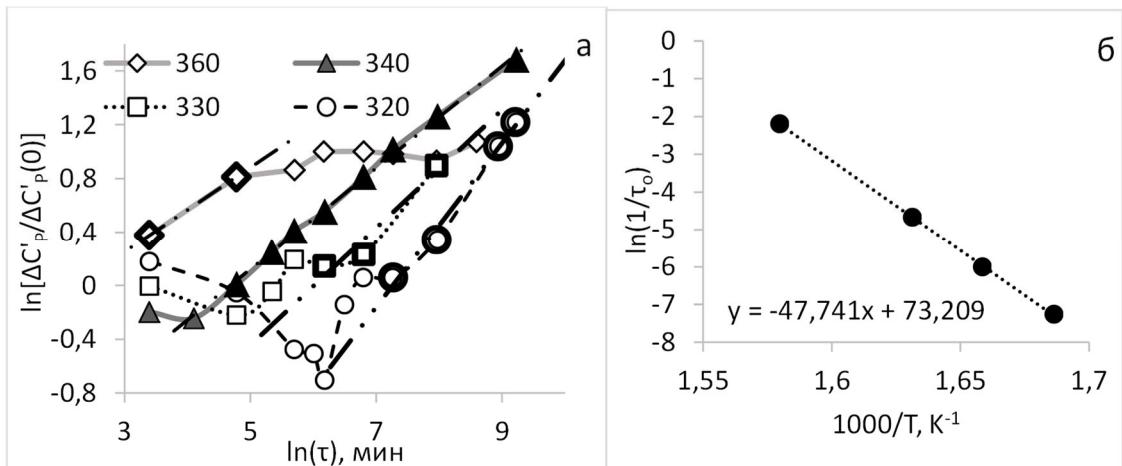


Рисунок 3. Временные зависимости  $\Delta C'_p / \Delta C'_p(0)$  в логарифмических координатах (а) (точки, по которым проведена аппроксимация, выделены отдельно) и температурная зависимость  $1/\tau_o$  в Аррениусовских координатах (б)

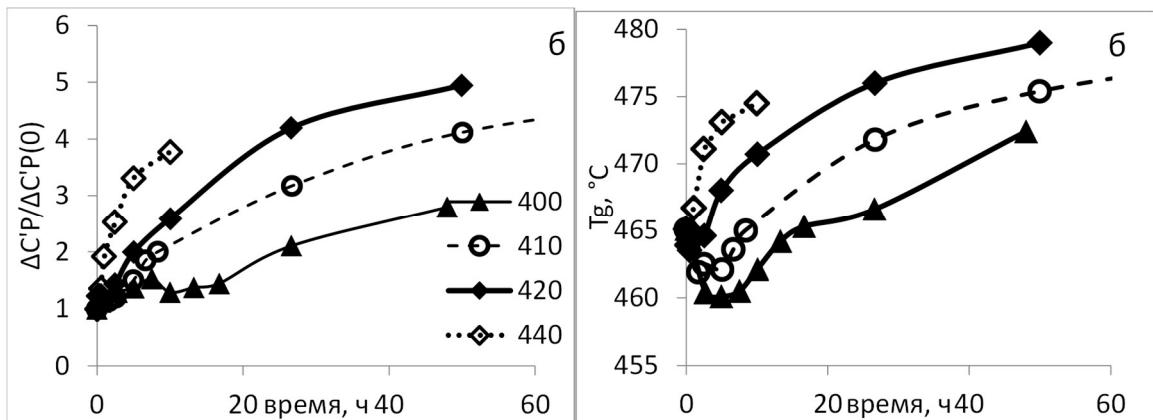


Рисунок 4. Изменение  $\Delta C'_p / \Delta C'_p(0)$  (а) и  $T_g$  (б) при термической релаксации стекла состава  $55\text{Bi}_2\text{O}_3\ 45\text{B}_2\text{O}_3$ . В легенде указана температура, °C

Поскольку эксперимент с одним составом нельзя считать надежным и показательным для подтверждения возможности такого поведения, нами было выбрано стекло другого состава  $20\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot80\text{GeO}_2$ . Зависимости изменения теплоемкости и температуры стеклования для него представлены на рис. 4. Значения эффективных температур, полученных из аппроксимаций данных  $\Delta C_p$  и  $T_g$  равны соответственно  $468$  и  $482^{\circ}\text{C}$ .

- Немилов С.В. Оптическое материаловедение: Термодинамические и релаксационные свойства стеклообразующих расплавов и стекол. Учебное пособие // ИТМО, С-Пб. 125 С.

- Mossa, S. Crossover (or Kovacs) Effect in an Aging Molecular Liquid // Physical review letters. 2004. V. 92. №. 4. 045504
- Bouchbinder, E. Nonequilibrium thermodynamics of the Kovacs effect // **Soft Matter**. 2010. V. **6**. P. 3065-3073

## **BLOKHINA A.G. THERMAL ANALYSIS OF COMPOUNDS WITH THE STRUCTURE OF THE MINERAL PYROCHLORE**

**Blokhina A.G, Bulanov E.N., Moreva Zh.A., Knyazev A.V.**

Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [Allona.rom@yandex.ru](mailto:Allona.rom@yandex.ru)

*The temperature dependences of heat capacity of compounds with the structure of the mineral pyrochlore have been measured for the first time in the range from 6 to 330 K by precision adiabatic vacuum calorimetry. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions, namely the heat capacity, enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and Gibbs function  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , for the range from 0 to 330 K. Additional X-ray and spectroscopic studies were carried out to study the nature of the phase transitions.*

*Температурные зависимости теплоемкости соединений со структурой минерала пирохлора измерены впервые в диапазоне от 6 до 330 К прецизионной адиабатической вакуумной калориметрией. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций, а именно теплоемкости, энталпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , в диапазоне от 0 до 330 К. Дополнительные рентгенографические и спектроскопические исследования проводились с целью изучения природы фазовых переходов.*

Materials with the pyrochlore structure have been extensively studied for a range of applications including their use as adsorbents, radioactive waste form materials, as fast ion conductors, as Li-battery electrodes and, more recently, for photocatalytic splitting of water. The pyrochlore structure type is also represented in a wide range of natural occurrences by the mineral group of pyrochlore, microlite, betafite and stibiconite. The ideal defect pyrochlore structure has cubic symmetry (space group F d3m) and stoichiometry  $A_2M_2X_6X$  where A is a large, low valentcation (e.g. lanthanide or alkali metal or alkaline earth cation) and M is a smaller cation that can adopt octahedral coordination (e.g.  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Sb^{6+}$ ). Typically X is  $O^{2-}$  while X may be an anion such as  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  or  $F^-$ . The goals of this work include calorimetric determination of the temperature dependence of the heat capacity  $C^\circ p = f(T)$  of compounds with the structure of the mineral pyrochlore from 7 to 630 K, detection of the possible phase transitions, and calculation of the

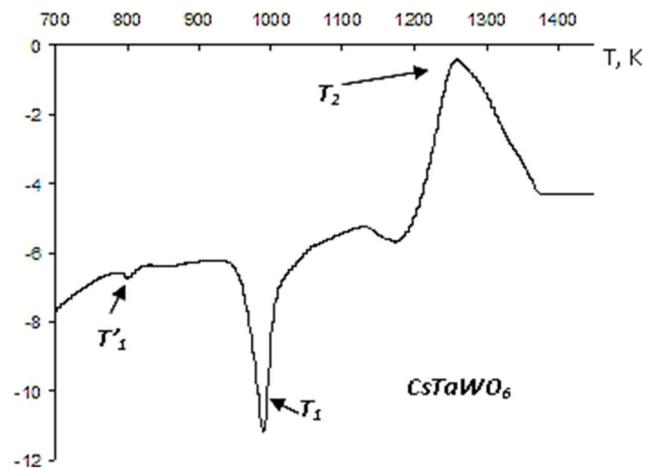


Figure 1. Plot of the DTA-signal against temperature for  $CsNbWO_6$

standard thermodynamic functions  $C^\circ p(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  in the range from  $T \rightarrow 0$  to 630 K.

Compounds with the pyrochlore structure, corresponded to the following formula:  $M^I B^V WO_6 \cdot nH_2O$  ( $M^I$  –  $H_3O$ , Li, Na, K, Rb, Cs, Tl;  $B^V$  – V, Nb, Sb, Ta;  $n=0; 1$ ), have been studied with the thermal analysis method in combination with high-temperature XRD-analysis. In accordance with the results, all studied compounds, except for  $H_3OTaWO_6$ , have a high thermal stability and can be decayed in keeping with the following mechanisms: incongruent or congruent melting and thermal decomposition in solid phase. While the phase transitions have been detected in the compounds with pyrochlorine structural type in the temperature range 320 to 1310K. Detected transitions have been confirmed by high-temperature XRD-analysis and related to the three types, in keeping with principle of radicalism of changes in the crystal structure. Fig. 1 represents DTA curves of  $CsTaWO_6$ , where we can see endothermic effect at  $T = 1257K$ .

In the present work temperature dependence of heat capacity of three oxides with the defectivepyrochlore structure ( $KSbWO_6$ ,  $RbNbWO_6$ ,  $CsTaWO_6$ ) has been measured first in the range from 7 to 395 K and then between 390 and 650 K, respectively, by precision adiabatic vacuum and dynamic calorimetry. The experimental values of the molar heat capacity of  $RbNbWO_6$  over the range from 7 to 650 K and the averaging of  $C^\circ p = f(T)$  plot are presented in Fig. 2. The heat capacity  $C^\circ p$  of this substance gradually increases with rising temperature and shows two small anomalies at 356.5 and 361.6 K. The calculated enthalpy and entropy are  $11.7 \text{ J mol}^{-1}$  and  $0.033 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for the first phase transition and  $10.8 \text{ J mol}^{-1}$  and  $0.030 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for the second, respectively. Perhaps, the presence of these transitions are connected with the existence of an intermediate phase between the paraelectric and ferroelectric phase. The heat capacity of the other two complex oxides increases monotonously in keeping with temperature growth, without any anomaly in the whole range of studied temperatures. To calculate the standard thermodynamic functions of the rubidium niobium tungsten oxide, its  $C^\circ p$  values were extrapolated from the temperature of the measurement beginning at approximately 7 to 0 K by Debye's function of heat capacity. The absolute entropies of  $S^\circ(298.15\text{K})$  and the corresponding simple substances ( $K(c)$ ,  $Rb(c)$ ,  $Cs(c)$ ,  $V(c)$ ,  $Nb(c)$ ,  $Sb(c)$ ,  $Ta(c)$ ,  $W(c)$ ,  $O_2(g)$ ) were used to calculate the standard entropy of formation of the compound under study at 298.15 K:

$$\Delta_f S^\circ(298.15, RbNbWO_6, cr) = -538.5 \pm 2.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ(298.15, CsTaWO_6, cr) = -553.2 \pm 2.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\circ(298.15, KSbWO_6, cr) = -552.6 \pm 1.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-03-00288).

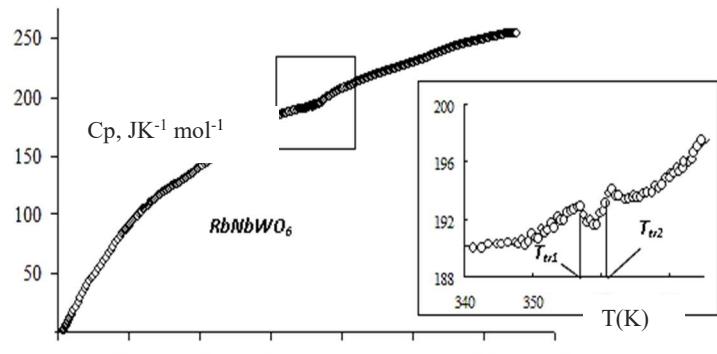


Figure 2. Temperature dependence of the heat capacity of  $RbNbWO_6$

# **BOGDANOV E.V. CALORIMETRIC STUDY OF THE FLUORO-OXYGEN CRYSTAL**

**$(ND_4)_2MO_2F_4$**

**E.V. Bogdanov<sup>1,2</sup>, E.I. Pogoreltsev<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Krasnoyarsk, Kirensky Institute of Physics. Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, (e-mail: [evbogdanov@iph.krasn.ru](mailto:evbogdanov@iph.krasn.ru))

<sup>2</sup>Russia, Krasnoyarsk, Institute for Energy and energy resources management. Krasnoyarsk State Agricultural University

<sup>3</sup>Russia, Krasnoyarsk, Institute of Engineering Physics and Electronics Engineers. Siberian Federal University

*By methods of differential scanning microcalorimeter, adiabatic calorimeter, differential thermal analysis under pressure and induction dilatometer the studies of fluorine-oxygen compound  $(ND_4)_2MoO_2F_4$  were performed. A series of two phase transitions was found involving a change in the structure ( $Cmcm \rightarrow Pnma \rightarrow (P2_12_12_1, Pmc2_1, Pna2_1)$ ). Analysis of results in conjunction with the calorimetric and structural data for the protonated compound  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  allowed one to clarify the role of the ammonium groups in the mechanism and the nature of the phase transitions in the fluorine-oxygen  $AA'MeO_2F_4$  crystals.*

## **КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФТОР-КИСЛОРОДНОГО КРИСТАЛЛА $(ND_4)_2MO_2F_4$**

**Богданов Е.В.<sup>1,2</sup>, Погорельцев Е.И.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Красноярск, Институт физики им. Л.В. Киренского, Сибирское отделение Российской академии наук, (e-mail: [evbogdanov@iph.krasn.ru](mailto:evbogdanov@iph.krasn.ru))

<sup>2</sup>Россия, Красноярск, Институт энергетики и управления энергетическими ресурсами, Красноярский государственный аграрный университет

<sup>3</sup>Россия, Красноярск, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет

*Методами дифференциального сканирующего микрокалориметра, адабатического калориметра, дифференциально-термического анализа под давлением и индукционного дилатометра выполнены исследования фтор-кислородного соединения  $(ND_4)_2MoO_2F_4$ . Установлено, что кристалл претерпевает последовательность из двух фазовых превращений, связанных изменением структуры ( $Cmcm \rightarrow Pnma \rightarrow (Pnma, P2_12_12_1, Pmc2_1, Pna2_1)$ ). Анализ результатов совместно с калориметрическими и структурными данными по протонированному соединению  $(NH_4)_2MoO_2F_4$  позволил выяснить роль аммонийной группы в механизме и природе фазовых переходов во фтор-кислородных кристаллах  $AA'MeO_2F_4$ .*

Фтор-кислородные соединения представляют интерес возможностью реализации в них при комнатной температуре пьезоэлектрических, пироэлектрических и сегнетоэлектрических свойств, которые обусловлены ацентричностью квазиоктаэдрических анионных групп  $MeO_xF_{6-x}$  [1]. Однако нередко структураискаженных фаз фтор-кислородных соединений является центросимметричной. Одно из направлений исследований связано с поиском возможности разупорядочения исходной структуры фтор-кислородных кристаллов и выяснению условий потери устойчивости структуры в результате фазовых переходов типа порядок-беспорядок [2].

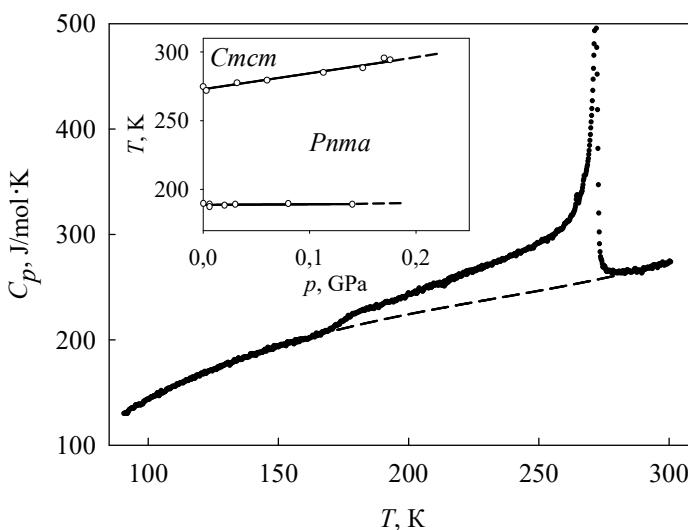
Комплексные исследования кристаллов  $AA'Me^{6+}O_2F_4$  показали, что все они имеют ромбическую симметрию при комнатной температуре (пр. гр.  $Cmcm$ ,  $Z = 4$ ) [3]. Независимо от катионного состава  $A$ ,  $A'$  кристаллы испытывают последовательность из двух фазовых

превращений  $G_0(T_1) \rightarrow G_1(T_2) \rightarrow G_2$ . Значительная величина изменения энтропии  $\Delta S_1/R \gg \ln 2$  для аммонийных кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{Me}^{6+}\text{O}_2\text{F}_4$  свидетельствует о процессах упорядочения структуры при температуре  $T_1$ . Замещение аммонийного катиона атомарным рубидием  $\text{Rb} \rightarrow \text{NH}_4$  приводит к частичному или полному упорядочению фтор-кислородных лигандов за счет образования водородных связей. Исходя из величины энтропии ( $\Delta S_1/R \approx 3$ ), полученной для атомарного  $\text{Rb}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ , можно сделать вывод о непосредственном участии аммонийных групп  $\text{NH}_4$  в механизме перехода  $G_0 \rightarrow G_1$  и косвенном участии (через фтор-кислородные анионы) при переходе  $G_1 \rightarrow G_2$  [4].

Установлено, что независимо от катионов  $A^+$  и  $\text{Me}^{6+}$  в  $AA'\text{Me}^{6+}\text{O}_2\text{F}_4$  фазовое превращение при температуре  $T_2$  является переходом второго рода. Небольшое значение  $\Delta S_2/R$  свидетельствует о малых смещениях разных атомов при переходе  $G_1 \rightarrow G_2$  и напрямую не зависит от наличия аммонийных катионов в структуре [5].

В данной работе, с целью выяснения роли аммонийных групп в механизме фазовых переходов в соединениях  $AA'\text{Me}^{6+}\text{O}_2\text{F}_4$  был синтезирован  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . Интерес вызван в частности тем, что именно в соединении  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  промежуточная фаза (пр. гр.  $Pnma$ ) характеризовалась как антисегнетоэлектрическая [5].

Установлено, что  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  испытывает последовательность из двух фазовых переходов, которые сопровождаются изменением структуры ( $Cmcm \rightarrow Pnma \rightarrow (Pnma, P2_12_12_1, Pmc2_1, Pna2_1)$ ) (Рис. 1). Наличие дейтерия не привело к существенному изменению областей стабильности фаз ( $T_1 = 271.8$  K and  $T_2 = 181.3$  K). Но при этом произошло уменьшение изменения энтропии  $\Delta S_1/R = \ln 9.8 \rightarrow \ln 6.5$ , что говорит об уменьшении степени разупорядочения кристаллов  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  в исходной фазе. Замещение D → H можно рассматривать как приложение внутреннего химического давления ( $p = 0.02$  GPa) в соответствии с фазовой  $p-T$  диаграммой исходного соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .



**Рис. 1.** Температурная зависимость молярной теплоёмкости кристалла  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ . На вставке: Фазовая диаграмма давление–температура кристалла  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ .

Исследования влияния внешнего гидростатического давления на фазовые переходы в  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  (Рис. 1, на вставке) показали расширение области существования промежуточной фазы ( $Pnma$ ) при увеличении давления. Обнаружено существенное изменение барических коэффициентов в  $(\text{ND}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  в сравнении с  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  кристаллами ( $dT_1/dp$  увеличился на 25%, при этом  $dT_2/dp$  уменьшился почти 4 раза). Исследования теплового расширения показали, что деформация и коэффициент объемного

расширения в кристалле  $(ND_4)_2MoO_2F_4$  имеют наименьшие значения в сравнении с величинами ранее известными для фтор-кислородных соединений  $AA'Me^{6+}O_2F_4$  ( $A, A' = K, (NH_4), Rb, Cs$ ).

- [1] Heier K.R., Norquist A.J., Halasyamani P.S., Duarte A., Stern C.L., Poeppelmeier K.R. Inorg. Chem. 38, 762 (1999).
- [2] V. D. Fokina , E. V. Bogdanov, E. I. Pogorel'tsev, V. S. Bondarev, I. N. Flerov, N. M. Laptash Physics of the Solid State, Volume 52, Issue 1, pp 158-166 (2010)
- [3] Udovenko A.A., Vasiliev A.D., Laptash N.M. Acta Cryst. B66, 34 (2010).
- [4] S. V. Mel'nikova , N. M. Laptash. Physics of the Solid State, Volume 57, Issue 6, pp 1201-1205 (2015).
- [5] E. V. Bogdanov, A. D. Vasil'ev, I. N. Flerov, N. M. Laptash. Physics of the Solid State, Volume 53, Issue 2, pp 303-308 (2011).

## **BRYUKHANOVA K.I. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LANTHANIDE ORTHOPHOSPHATES WITH DIFFERENT PARTICLES MORPHOLOGY**

**Bryukhanova K.I., Tyurin A.V., Ryumin M.A., Gavrichев K.S.**

Russian Federation, Moscow, IGIC RAS, [bryuhanova@igic.ras.ru](mailto:bryuhanova@igic.ras.ru)

*The heat capacities of light rare-earth elements orthophosphates  $LnPO_4$  ( $Ln=La, Pr, Nd, Sm$ ) with various particles morphology were measured by adiabatic calorimetry over the temperature range 6-350 K. These dependences were used to calculate thermodynamic functions of nanowhiskers of lanthanide orthophosphates. The data on the heat capacity were used to estimate the non-cooperative magnetic transition (Schottky anomaly) values of substances in paramagnetic state. The comparative analysis of  $LnPO_4$  ( $Ln=Pr, Nd, Sm$ ) Schottky anomaly with different morphology was carried out.*

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ**

**Брюханова К.И., Тюрин А.В., Рюмин М.А., Гавричев К.С.**

Россия, Москва, ИОНХ РАН, [bryuhanova@igic.ras.ru](mailto:bryuhanova@igic.ras.ru)

*Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ортофосфатов цериевой подгруппы  $LnPO_4$  ( $Ln=La, Pr, Nd, Sm$ ) с различной морфологией частиц в области 5-350 K. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции для образцов с частицами в виде нановискеров. Оценена величина некооперативного магнитного перехода (аномалии Шоттки) парамагнитных соединений, и проведен сравнительный анализ аномального вклада для образцов с различной морфологией.*

Синтез неорганических материалов, содержащих наночастицы (до 100 нм) с размерностью ниже трех, является актуальной задачей на сегодняшний день [1]-[3]. Известно, что такие вещества обладают новыми свойствами, отличными от свойств объемной фазы, такими, например, как электронные, оптические, химические, термические и механические [4], [5].

Ортофосфаты изучаемых элементов принадлежат к группе  $Ln^{III}PO_4$  ( $Ln^{III}=La-Dy$ ) с безводной моноклинной структурой (пр.гр.P2<sub>1</sub>/c, минерал монацит) [6], [7]. Фосфаты этой группы практически не растворимы в воде [8], обладают высокой термической ( $T_m > 1950$  K)

и химической устойчивостью [9]. Эти свойства делают их перспективными для создания материалов, интересных для различных технических приложений.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению теплоемкости ортофосфатов лантаноидов с различной морфологией частиц методом адиабатической калориметрии и определению температурных зависимостей термодинамических функций. Образцы  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm}$ ) были получены гидротермальным методом синтеза и осаждением из раствора [10]. Методами РФА и ДСК/ТГ было установлено, что вещества имеют безводную моноклинную структуру. На рисунке 1 представлены микрофотографии (РЭМ) порошков с частицами в виде нановискеров (гидротермальный метод синтеза) и в виде объемных сферических частиц (метод осаждение из раствора). Образцы с частицами в виде вискеров имеют диаметр от 30 нм (в случае лантана, празеодима и неодима) до 120 нм (в случае самария) и длину, достигающую нескольких микрон. Диаметр сферических частиц порядка 100 нм.

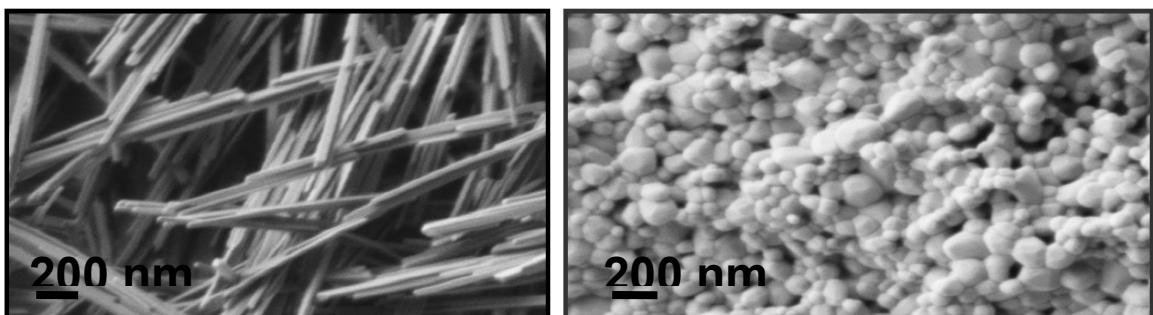


Рисунок 1 – микрофотографии  $\text{PrPO}_4$ .

Измерена теплоемкость полученных ортофосфатов цериевой подгруппы с различной морфологией частиц. Оценен избыточный вклад «нано» размера (главным образом поверхностный вклад) в низкотемпературную теплоемкость (рисунок 2). Из этих зависимостей рассчитаны стандартные величины термодинамических функций для образцов с разной морфологией. А также оценена аномалия Шоттки (аномальный вклад, связанный с расщеплением штарковских электронных уровней под действием поля кристалла [11]) для парамагнитных ортофосфатов РЗЭ [12].

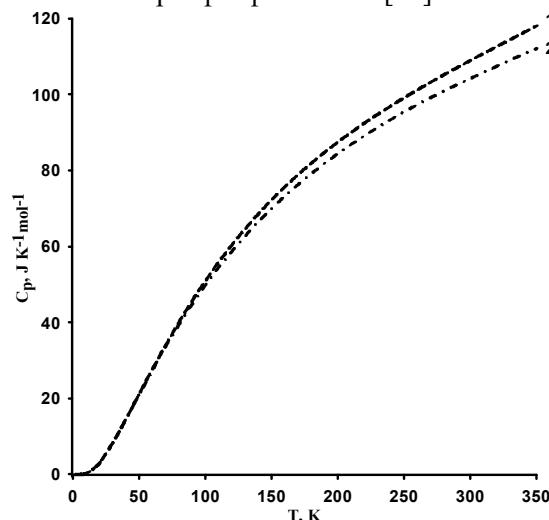


Рисунок 2 – Теплоемкость  $\text{NdPO}_4$  в области 0-350К: 1-нановискеры, 2-сферические частицы.

В ходе исследований выявлено влияние размерного фактора на термодинамические характеристики соединений LnPO<sub>4</sub> (Ln=La, Pr, Nd, Sm).

Работа выполнена по научному плану государственного задания ИОНХ РАН.

1. Yan, R.; Sun, X.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y. Crystal structures, anisotropic growth, and optical properties: controlled synthesis of lanthanide orthophosphate one-dimensional nanomaterials. *Chemistry* **2005**, *11*, 2183–95.
2. Yan, Z.-G.; Zhang, Y.-W.; You, L.-P.; Si, R.; Yan, C.-H. General synthesis and characterization of monocrystalline 1D-nanomaterials of hexagonal and orthorhombic lanthanide orthophosphate hydrate. *J. Cryst. Growth* **2004**, *262*, 408–414.
3. Bao, J. R.; Zhu, X. W.; Yu, R. B.; Zhang, J. Y.; Xing, X. R. Hydrothermal synthesis of neodymium orthophosphate with controlled structure and morphology. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *399-401*, 635–640.
4. Yu, L.; Li, D.; Yue, M.; Yao, J.; Lu, S. Dependence of morphology and photoluminescent properties of GdPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanostructures on synthesis condition. *Chem. Phys.* **2006**, *326*, 478–482.
5. Lin, S.; Dong, X.; Jia, R.; Yuan, Y. Controllable synthesis and luminescence property of LnPO<sub>4</sub> (Ln = La, Gd, Y) nanocrystals. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2010**, *21*, 38–44.
6. Fang, Y.-P.; Xu, A.-W.; Song, R.-Q.; Zhang, H.-X.; You, L.-P.; Yu, J. C.; Liu, H.-Q. Systematic synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16025–34.
7. Ni, Y.; Hughes, J. M.; Mariano, A. N.; Et, N. I.; Crystal, A. L. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineralogist* **1995**, *80*, 21–26.
8. Flrschlng, F. H.; Brune, S. N. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 93–95.
9. Hikichi, Y.; Nomura, T. Melting temperatures of monazite and xenotime. *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, C–252–C–253.
10. Gavrichev, K. S.; Smirnova, N. N.; Gurevich, V. M.; Danilov, V. P.; Tyurin, a. V.; Ryumin, M. a.; Komissarova, L. N. Heat capacity and thermodynamic functions of LuPO<sub>4</sub> in the range 0–320K. *Thermochim. Acta* **2006**, *448*, 63–65.
11. Гавричев, К.; Рюмин, М.; Никифорова, Г.; Брюханова, К.; Хорошилов, А. Фазовые переходы и термодинамические свойства соединений. *Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева* **2015**, *59*, 11–18.
12. Westrum, E. F. Lattice and Schottky contributions to the morphology of lanthanide heat capacities. *J. Chem. Thermodynamics* **1983**, *15*, 305–325.

## **BUALANOV E.N. INVESTIGATION OF HYDROXYAPATITE/CHITOSAN COMPOSITES**

**Bualanov E.N.<sup>1</sup>, Silina N.E.<sup>1</sup>, Blokhina A.G.<sup>1</sup>, Lelet M.I.<sup>1</sup>,**  
**Ladenkov I.V.<sup>2</sup>, Knyazev A.V.<sup>1</sup>, Smirnova L.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federarion, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [bulanoven@yandex.ru](mailto:bulanoven@yandex.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, JSC “RPC “Salut”, [liricon@gmail.com](mailto:liricon@gmail.com)

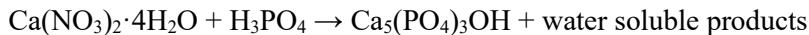
*Nanosized hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH was synthesized via new unique technique using sol-gel approach. Its thermal-physical properties were studied using differential scanning calorimetry and high-temperature XRD diffraction. It was observed that temperature of hydroxyapatite polymorphic transition differs from literature data that can be explained by size effect of its nanoparticles. The set of hydroxyapatite/chitosan composites were also investigated to*

determine effects of adding of hydroxyapatite to chitosan during creating of biocompatible materials of new generation.

Hydroxyapatite which has an idealized formula  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  is one of the most important inorganic compounds for our life because it is mineral basis of bones and teeth. Unfortunately, today humankind has a lot of the problems connected with degradation of such compound in body that lead to different diseases (osteosarcoma, osteoporosis, caries, etc.). One of the way for solving those problems is development new biocompatible materials. Initially different types of metals were used to do that. But at the moment the most perspective material is ceramics based on calcium-phosphate compounds. Synthetic hydroxyapatite is one of the best materials because it has properties which are similar to properties of natural hydroxyapatite (biocompatibility, bioactivity, etc).

In literature there are a huge amount of approaches to synthesis of hydroxyapatite. Bu the larger half of them has some shortcomings such as complexity, high cost, and non-optimality.

New way of obtaining hydroxyapatite based on the chemical reaction between calcium nitrate and phosphoric acid under human-body like conditions in according to the following scheme:



Such approach allows to get nanosized particles of hydroxyapatite in the sol form (Figure 1). More other this sol has higher biocompatibility in comparison with other artificial obtained hydroxyapatite (Figure 2).

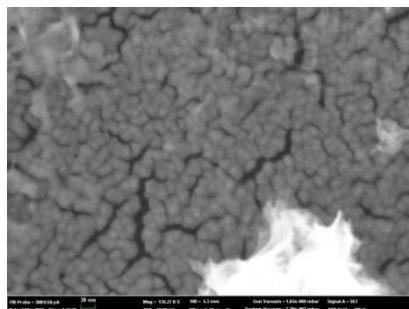


Figure 1. REM picture of hydroxyapatite sol. The average particle size is 25 nm.

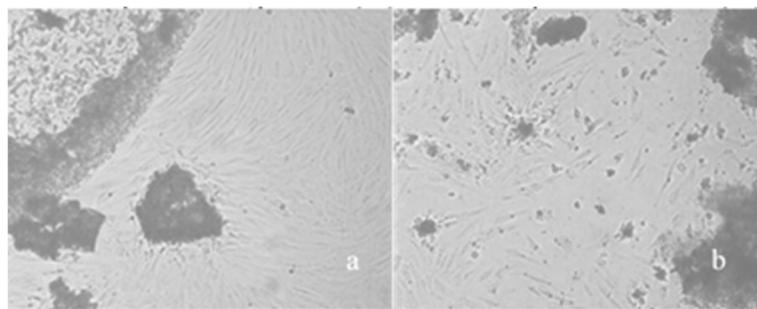


Figure 2. *In vitro* comparison of synthesized nanohydroxyapatite (a) with hydroxyapatite-based material "CollapAn" (b) with human fibroblasts.

To improve the properties of materials hydroxyapatite can be mixed with another biocompatible material – chitosan. Chitosan is natural polymer derivable from crab shells. It is biodegradable and its elasticity allows to obtain hydroxyapatite material that easy to form. That is why the following part of investigations was directed to determine features of hydroxyapatite/chitosan interactions.

Hydroxyapatite/chitosan was created by adding of 5-40 mas % of hydroxyapatite to chitosan solutions (3 mas % and 1.2 % in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) with thoroughly mixing. Composite films were prepared by casting method from homogenized aqueous dispersions of hydroxyapatite/chitosan on a glass substrate, and then they were dried to constant weight at  $70^\circ\text{C}$ .

Phase composition of studied composites was determined using powder X-ray diffraction method with Shimadzu XRD-6000. The behavior of composites in the wide range of temperature was investigated with thermoanalyser Shimadzu DTG-60H (heating rate 10 K/min).

As it can be seen from Figure 3 adding of hydroxyapatite to chitosan leads to decreasing of chitosan crystallinity. From DSC-analysis of the composites under study (Figure 4) we observe that adding of hydroxyapatite results in lowering of chitosan softening temperature.

During of high-temperature investigation of nanohydroxyapatite we observed polymorphic transition at 992 K instead of 373 K which was mentioned in literature data. It was proved by DTA- and high-temperature X-ray diffraction data. In the latter case there are a discontinuity on the unit-cell parameter and volume temperature dependences and strongly thermal expansion anisotropy of low-temperature modification in comparison with high-temperature one. Great difference between polymorphic transition temperatures can be explained on the basis of size effect in nanosized hydroxyapatite.

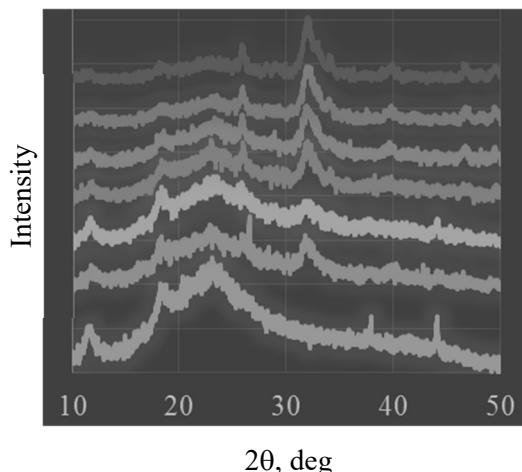


Figure 3. XRD patterns of composites under study\*

\*Hydroxyapatite content: 0% (1), 5% (2), 10% (3), 15% (4), 20% (5), 30% (6), 40% (7)

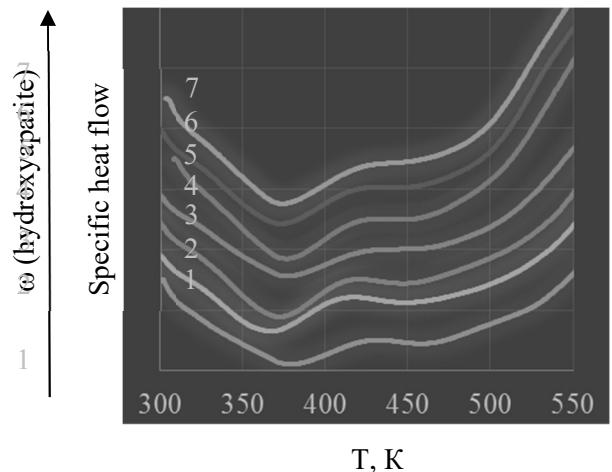


Figure 4. DSC-data of composites under study\*

So, taking into account obtained data for composites, we can conclude the following. Using nanosized hydroxyapatite for creating composites with hydroxyapatite is preferable due to the fact that in such case polymorphic transition of hydroxyapatite even at its high content can't influence on the properties of composites in relatively wide range of temperatures. High-temperature modification of apatites usually has bigger volume thermal expansion coefficients what could lead to destruction of bioimplant with temperature variation.

The work was done with using of equipment of Centre for Collective Use of Equipment "New materials and resource saving technologies" (Research Institute of Chemistry, Lobachevsky University). The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-33-601721).

**BUROVIKHINA A.A. SYNTHESIS AND STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF  
THE ALCOHOL DERIVATIVES OF LAYERED PEROVSKITE-LIKE OXIDE**  
***HCA<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>***

**Burovikhina A.A., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A.**

Russia, St Petersburg, St Petersburg State University, [a.burovikhina@spbu.ru](mailto:a.burovikhina@spbu.ru)

*The process of formation of the alcohol derivatives of layered perovskite niobate HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> during heating or hydrothermal treatment, was investigated by thermal analysis methods. The conditions for the formation of organic-inorganic covalent bonds in interlayer space and thermal stability of the obtained organic-inorganic derivatives were established. These samples were also characterized using X-ray powder diffraction, SEM and FT-IR spectroscopy.*

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПИРТОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА HCA<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>**

**Буровихина А.А., Силюков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.**

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,  
[a.burovikhina@spbu.ru](mailto:a.burovikhina@spbu.ru)

*С использованием методов термического анализа был исследован процесс образования спиртовых производных слоистого перовскитоподобного ниобата HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> в процессе нагрева или гидротермальной обработки. Определены условия формирования ковалентных органо-неорганических связей в межслоевом пространстве и термическая устойчивость полученных органо-неорганических производных. Полученные образцы были также охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового анализа, СЭМ и ИК спектроскопии.*

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются предметом интенсивных исследований с момента открытия и до настоящего времени. Актуальность подобных исследований определяется широким спектром их физико-химических свойств. Эти соединения проявляют высокую каталитическую, и в частности фотокаталитическую активность, колоссальное магнетосопротивление, обладают высокой ионной проводимостью. Помимо этого, перовскитоподобные оксиды также являются перспективными материалами для использования в качестве высокотемпературных ионных проводников в топливных элементах, в качестве катализаторов в промышленных реакциях, а также в материалах для очистки воды и воздуха, микроэлектроники и энергетики.

В последние годы большой интерес привлекает способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена [1]. Особенности слоистой структуры открывают возможность процессам интеркаляции молекул воды или органических соединений в межслоевое пространство, что приводит к увеличению каталитической активности таких соединений в реакциях разложения воды и органических загрязнителей. Интеркалированные соединения кроме того перспективны как прекурсоры процессов эксфолиации слоистых структур и получению на их основе наночастиц оксидов, а также композитных органо-неорганических материалов [2].

Особый интерес представляют протонированные производные слоистых перовскитоподобных оксидов, в которых межслоевые катионы замещены на протоны. Протонированные соединения обладают повышенной способностью вступать в реакции ионного обмена и интеркалировать молекулы воды или органических соединений с нуклеофильными центрами или неподеленной электронной парой на кислороде, с возможным последующим образованием ковалентных связей с органическими

молекулами, что приводит к образованию гибридных органо-неорганических частиц [2]. Для получения протонированных производных в основном используется способ замещение щелочных металлов в межслоевом пространстве в кислой среде. В представленной работе был исследован процесс образования спиртовых производных слоистого перовскитоподобного ниобата  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  в ходе нагрева или при гидротермальной обработки водно-спиртовых суспензий оксида. Определены условия формирования ковалентных органо-неорганических связей в межслоевом пространстве и термическая устойчивость полученных органо-неорганических производных.

Протонированный оксид  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  был получен в результате замещения катионов натрия в структуре синтезированного путем высокотемпературного твердофазного процесса ниобата  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Протонирование проводилось путем обработки избытком раствора 6Н азотной кислоты при комнатной температуре в течение трех суток. Возможность получения спиртовых производных протонированного оксида  $(\text{RO})_x\text{H}_{1-x}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  изучалась при изотермическом нагреве суспензий до температуры кипения водно-спиртовых смесей с обратным холодильником и при гидротермальной изотермической обработке водно-спиртовых суспензий при различных температурах для ряда нормальных спиртов от метилового до бутилового. Термическая устойчивость полученных спиртовых производных была охарактеризована на воздухе и в атмосфере аргона в интервале температур от комнатной до 800°C.

Исследование проводилось с использованием методов термического анализа (TG 209 F1 Libra, Netzsch (Ar, скорость нагрева 10°C/min), STA 449 F1 Jupiter, Netzsch с массспектрометром QMS 403C Aëlos, Ar скорость нагрева 10°C/min), рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku MiniFlex II), а также сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Merlin scanning electron microscope) и инфракрасной Фурье спектроскопии (FT-IR spectrometer IRPrestige-21).

В результате показано (рисунок 1), что возможность образования спиртовых производных  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  значительно зависит от условий проведения синтеза. В зависимости от температуры синтеза и состава суспензии в качестве побочных или основных продуктов возможно образование гидратированных производных  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

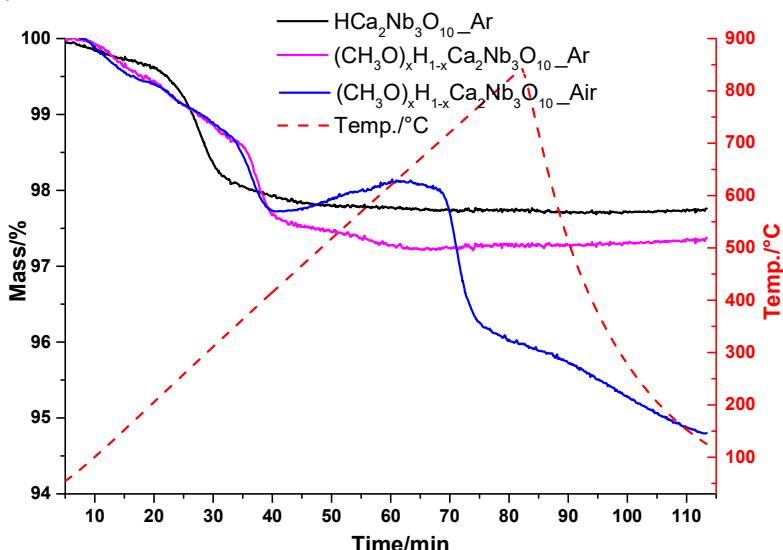


Рисунок 1. Термогравиметрические зависимости для исходного  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , и полученных метанольных производных, при нагревании в инертной и окислительной атмосфере

Термическое разложение спиртовых производных  $(RO)_xH_{1-x}Ca_2Nb_3O_{10}$  происходит при температурах выше 300°C в несколько этапов и приводит к образованию продуктов, аналогичных по структуре с продуктами разложения соответствующего протонированного производного  $HCa_2Nb_3O_{10}$ . При этом в условиях инертной атмосферы не происходит окисление органической составляющей образцов на втором этапе разложения, что в результате пиролиза приводит к углеродсодержащим продуктам.

При выполнении исследования было использовано оборудование ресурсных центров «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» и «Методы анализа состава вещества» Научного Парка СПбГУ.

Данная работа была поддержана РФФИ, гранты №16-33-60044 и №16-33-60082.

[1] Raymond E. Schaak, Thomas E. Mallouk. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions//Chem. Mater.,2002. Vol. 14 (4), pp 1455-1471

[2] Bayrammurad Saparov, David B. Mitzi.Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design//Chem. Rev., 2016, Vol. 116 (7), pp 4558–4596.

### **BUROVIKHINA A.A. THE STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF PROTONATED AND HYDRATED FORMS OF LAYERED NIOBATE $KCA_2NB_3O_{10}$**

**Burovikhina A.A., Silyukov O.I., Kulish L.D., Yafarova L.V., Zvereva I.A.**

Russia, St Petersburg, St Petersburg State University, [a.burovikhina@spbu.ru](mailto:a.burovikhina@spbu.ru)

*The process of formation of protonated and hydrated forms of layered perovskite niobate  $KCa_2Nb_3O_{10}$  in acidic and neutral atmosphere was investigated by thermal analysis methods. The conditions for the formation of stable forms and intermediate phases were established. These samples were also characterized using X-ray powder diffraction, SEM and FT-IR spectroscopy.*

### **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОТОНИРОВАННЫХ И ГИДРАТИРОВАННЫХ ФОРМ СЛОИСТОГО НИОБАТА $KCA_2NB_3O_{10}$**

**Буровихина А.А., Силюков О.И., Кулиш Л.Д., Яфарова Л.В., Зверева И.А.**

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,  
[a.burovikhina@spbu.ru](mailto:a.burovikhina@spbu.ru)

*С использованием методов термического анализа был исследован процесс образования протонированных и гидратированных форм слоистого перовскитоподобного ниобата  $KCa_2Nb_3O_{10}$  в кислой и нейтральной среде. Определены условия формирования устойчивых форм и промежуточных фаз. Полученные образцы были также охарактеризованы с использованием методов рентгенофазового анализа и СЭМ*

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются предметом интенсивных исследований с момента открытия и до настоящего времени. Актуальность подобных исследований определяется широким спектром их физико-химических свойств. Эти соединения проявляют высокую каталитическую, и в частности фотокаталитическую активность, колоссальное магнетосопротивление, обладают высокой ионной проводимостью [1]. Помимо этого, перовскитоподобные оксиды также являются перспективными материалами для использования в качестве высокотемпературных ионных

проводников в топливных элементах, в качестве катализаторов в промышленных реакциях, а также в материалах для очистки воды и воздуха, микроэлектроники и энергетики.

Особый интерес представляет способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена [2]. В некоторых случаях слоистая структура может позволять молекулам воды или органических соединений интеркалироваться в межслоевое пространство, что обуславливает более высокую каталитическую активность таких соединений в реакциях разложения воды и органических загрязнителей по сравнению с неслоистыми структурами. Много внимания в настоящее время также уделяется расщеплению (эксфолиации) слоистых оксидов и получению на их основе наночастиц и композитных органо-неорганических материалов [3].

Протонированные производные слоистых перовскитоподобных оксидов, в которых межслоевые катионы замещены на протоны, способны вступать в реакции ионного обмена, интеркалировать молекулы воды и органических соединений с нуклеофильными центрами или неподеленной электронной парой на кислороде с возможным последующим расщеплением, а также образовывать ковалентные связи с органическими молекулами, приводящими к образованию гибридных органо-неорганических частиц [3]. Для получения протонированных производных в основном используется способ замещение щелочных металлов в межслоевом пространстве в кислой среде.

В представленной работе был исследован процесс образования протонированных и гидратированных форм слоистого перовскитоподобного ниобата  $KCa_2Nb_3O_{10}$  в кислой и нейтральной среде. Определены условия формирования устойчивых форм и промежуточных фаз.

Оксид  $KCa_2Nb_3O_{10}$  относится к трехслойным фазам Диона-Якобсона с катионами калия, располагающимися между кальций-ниобиевыми слоями перовскита. Он был получен в результате отработки и оптимизации литературных методик синтеза. Протонирование исходного соединения проводилось путем обработки растворами азотной кислоты с варьированием концентрации (0,1-12N) при комнатной температуре и постоянном нагреве при 60°C.

Исследование полученных образцов проводилось с использованием методов рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku MiniFlex II), термического анализа (TG 209 F1 Libra, Netzsch (Ar, скорость нагрева 10°C/min), STA 449 F1 Jupiter, Netzsch с массспектрометром QMS 403C Aëlos, Ar скорость нагрева 10°C/min), а также сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Merlin scanning electron microscope).

В результате было показано (рисунок 1), что оксид  $KCa_2Nb_3O_{10}$  практически полностью устойчив в нейтральной водной среде, однако подвергается протонированию и гидратации в кислых водных растворах. При этом образование кристаллической фазы, соответствующей структуре полностью протонированного производного  $H_xK_{1-x}Ca_2Nb_3O_{10} \cdot yH_2O$  возможно при использовании кислоты с концентрацией выше 1N. Кинетика процесса зависит от концентрации используемой кислоты, а сам процесс имеет сложный характер, включающий в себя стадию образования промежуточного гидратированного производного  $H_xK_{1-x}Ca_2Nb_3O_{10} \cdot yH_2O$ .

При выполнении исследования было использовано оборудование ресурсных центров «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

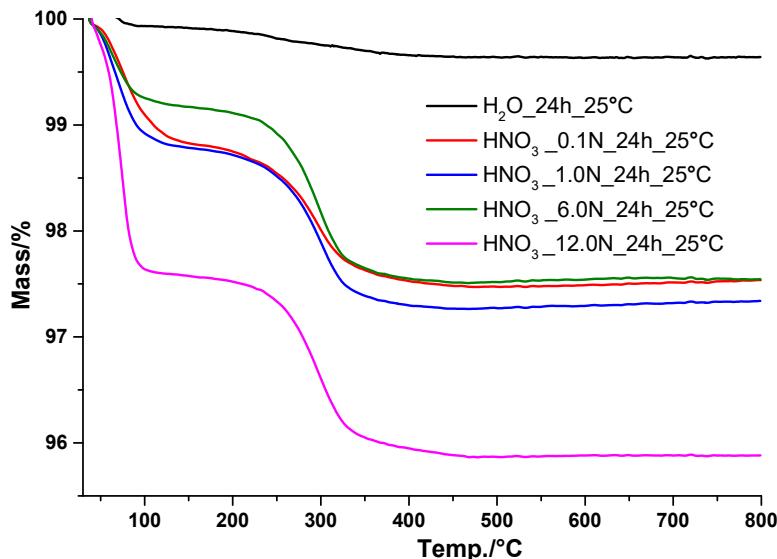


Рисунок 1. Термогравиметрические зависимости для образцов  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  после обработки растворами азотной кислоты различной концентрации в течение суток

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 16-33-00240 и № 16-33-60082.

- [1] M. A. Peña, J. L. G. Fierro. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides//Chem. Rev., 2001, Vol.101 (7), pp 1981–2018
- [2] Raymond E. Schaak, Thomas E. Mallouk. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions//Chem. Mater., 2002. Vol. 14 (4), pp 1455-1471
- [3] Bayrammurad Saparov, David B. Mitzi. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design//Chem. Rev., 2016, Vol. 116 (7), pp 4558–4596

#### **CUCOS A. COUPLED TG+FTIR ANALYSIS AND CONVERSION TO ZNO OF NEW COORDINATION COMPOUNDS CONSTRUCTED FROM ZN(II), AMINO-ALCOHOLS AND DIVERGENT N-DONOR LIGANDS**

**Cucos A.<sup>1</sup>, Paraschiv C.<sup>1</sup>, Sbarcea G.<sup>1</sup>, Marinescu V.<sup>1</sup>, Shova S.<sup>2</sup>, Maxim C.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Romania, Bucharest, National Institute for R&D in Electrical Engineering INCDIE ICPE-CA,  
[andrei.cucos@icpe-ca.ro](mailto:andrei.cucos@icpe-ca.ro)

<sup>2</sup> Romania, Iasi, “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry

<sup>3</sup> Romania, Bucharest, University of Bucharest

*A series of new Zn(II) coordination compounds were synthesized from zinc(II) nitrate, Bis-Tris amino-alcohol and divergent N-donor ligands, such as pyrazine and bis-pyridyl ligands. The structures of the compounds are similar and made of binuclear molecules, in which the divergent N-donor ligand acts as a spacer that links two {Zn(BT)} units. The obtained compounds were characterised using coupled TG+FTIR technique in synthetic air, that gave information regarding the thermal stability and the volatile products formed on the thermal decomposition of the compounds. The specific FTIR bands of solvents (MeOH, EtOH, CHCl<sub>3</sub>) were observed in the first mass loss of the compounds, while the main decomposition process was accompanied by the*

evolution of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}$ . The decomposition of the compounds is complete at 500–600 °C, leading to formation of  $\text{ZnO}$  in expected amounts, which was investigated using SEM analysis.

Bis-Tris (BT, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-2,2',2"-nitrilotriethanol) is an important buffering agent and complexing agent used in biochemistry. Some few structural and thermal studies on transition metals complexes exist [1-4]. Still, no structurally characterized  $\text{Zn}(\text{II})$ -BT complexes have been reported.

In our research, one objective was to obtain and characterize a series of binuclear zinc(II) complexes obtained by linking two zinc-BT units through different linear divergent N-donor spacers such as pyrazine and bis-pyridyl ligands. These are the first examples of structurally characterized  $\text{Zn}(\text{II})$ -BT complexes. Six coordination compounds,  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{pyz})](\text{NO}_3)_4$  **1**,  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{bipy})](\text{NO}_3)_4$  **2**,  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{bpa})](\text{NO}_3)_4 \cdot 0.5\text{EtOH}$  **3**,  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{bpe})](\text{NO}_3)_4 \cdot 0.5\text{EtOH}$  **4**,  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{azpy})](\text{NO}_3)_4$  **5** and  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{dptz})](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{CHCl}_3$  **6**, were obtained following a general procedure involving the reaction of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , BT and L in a 2 : 2 : 1 ratio (pyz = pyrazine, bipy = 4,4'-bipyridine, bpa = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane, bpe = 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene, azpy = 2-phenylazopyridine, dptz = 3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine). Different combinations of solvents were tried in order to obtain single crystals of good quality.

The crystal structures of the compounds, as revealed by single-crystal X-Ray diffraction, are similar, being formed of binuclear centrosymmetric  $[\text{Zn}_2(\text{BT})_2(\text{L})]^{4+}$  cations, nitrate anions and, in the case of compounds **3**, **4** and **6**, solvent molecules. The divergent ligands act as bridges linking two symmetrical  $\{\text{Zn}(\text{BT})\}$  units. Within the  $\{\text{Zn}(\text{BT})\}$  units, the zinc atoms are coordinated by a BT ligand and exhibit a slightly distorted octahedral geometry (figure). BT ligand binds through 5 donor atoms: 4 undeprotonated hydroxy groups and a tertiary nitrogen atom. The fifth hydroxy group of the ligand is undeprotonated and uncoordinated. The sixth position of the coordination sphere of the zinc atom is occupied by a nitrogen atom from the bis-pyridine ligand. The intramolecular  $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$  separations depend on the length of *exo*-dentate N-donor ligands and range from 6.87 Å for compound **1** to 15.16 Å for compound **6**.

The compounds were further characterised by coupled TG+FTIR technique in synthetic air, in order to gain information regarding the thermal stability and the volatile products formed on the thermal decomposition of the compounds.

On initial heating, compounds **3**, **4** and **6** loose solvent, as demonstrated by the simultaneous observation of the corresponding mass loss and of the characteristic bands in the FTIR spectra of evolved gases. The decomposition of compound **1** starts at about 150 °C with the release of pyrazine,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and water vapor. At higher temperatures the characteristic bands of ammonia, formed through the decomposition of the BT ligand, are visible. Compound **2** is the most stable of the obtained series, with no observable mass loss up to about 230 °C. Above this temperature, decomposition sets in, accompanied by a strong release of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  vapor and small amounts of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NH}_3$ . As expected, the TG/DTG and DTA curves of **3** and **4** are similar, due to similar structures.

The final mass loss of all compounds is accompanied by a strong exothermic effect, due to the combustion of the organic residues. A strong release of  $\text{CO}_2$ , but also of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ , water vapor and (in the case of compounds **3** and **5**) of ammonia is observed. The decomposition of the compounds completes at 500–600 °C, leading to formation of  $\text{ZnO}$  in amounts close to the calculated ones.

The residues resulted from TG-FTIR measurements were investigated using SEM analysis. Aggregates of  $\text{ZnO}$  crystallites with asymmetric shapes and dimensions from few tens to hundreds of nanometers were observed.

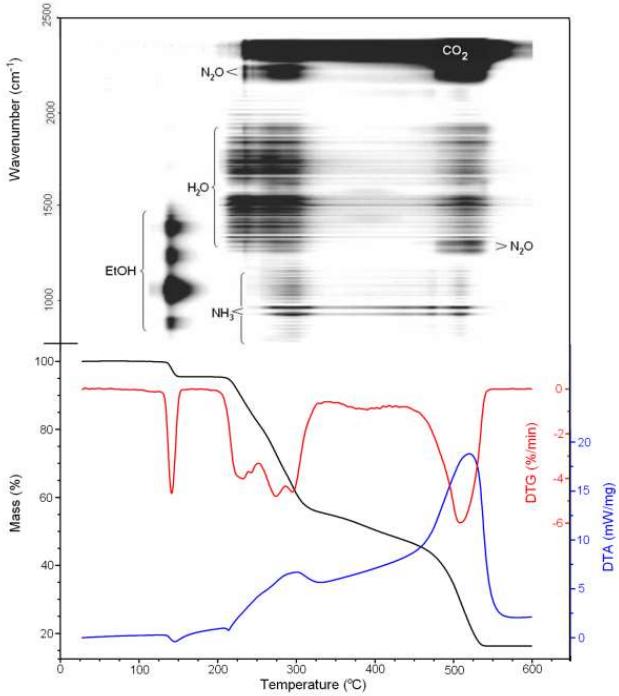


Figure 1. TG, DTG, DTA curves and 2D FTIR spectrum of evolved gases for compound 3.

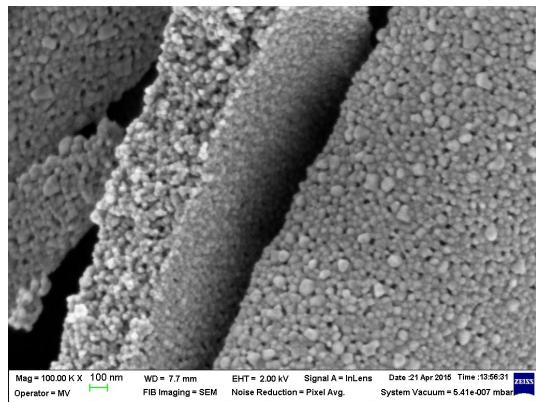


Figure 2. SEM images of ZnO structures obtained from compound 3.

This work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-RU-TE-2012-3-0390

- [1] Y. Inomata, Y. Gochou, M. Nogami, F. S. Howell, T. Takeuchi, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 702, 61–70
- [2] A. Ferguson, A. Parkin, M. Murrie, *Dalton Trans.*, **2006**, 3627.
- [3] Th. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Dalton Trans.*, **2009**, 41.
- [4] S. J. Oh, Y.-S. Choi, S. Hwangbo, S. C. Bae, J. K. Ku, J. W. Park, *Chem. Commun.*, **1998**, 2189.

**CUCOS P. THERMAL BEHAVIOUR OF SOME M<sup>n+</sup>-ALGINATE GELS PRECURSORS  
OF METAL OXIDES AND METAL OXIDE-CARBON COMPOSITES**

**Cucos P.<sup>1</sup>, Cucos A.<sup>2</sup>, Calderon-Moreno J. M.<sup>1</sup>, Ene C. D.<sup>1</sup>, Culija D.<sup>1</sup>, Carp O.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Romania, Bucharest, Ilie Murgulescu - Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy, paulacernea@yahoo.com

<sup>2</sup>Romania, Bucharest, National Institute for R&D in Electrical Engineering INCDIE ICPE-CA

*Herein we present the synthesis of some metal oxides and metal oxide-carbon composites by calcination of metal-alginate gels. The transformation was monitored by thermal analysis (in synthetic air and inert atmosphere respectively) coupled with FTIR. The obtained materials were analyzed by FT-IR, XRD, UV-VIS, PL, BET and SEM measurements.*

The synthesis of performing enhanced materials through green synthetic procedures that use as much as possible moderate reactions conditions convenient in terms energy consumption and nontoxic, cheap bio renewable raw materials is one of current materials science task. One way to fulfill this goal is the employment of biomass and/or constituent carbohydrates as reaction additives in the synthesis of various materials with applications in diverse areas of great importance [1].

Alginate is a natural block polymer of the uronic acids, negatively charged, derived from brown seaweed (an abundant, renewable, and nontoxic biomass). It is an unbranched polysaccharide that contains blocks of polyguluronate (-G-)<sub>n</sub>, polymannuronate (-M-)<sub>n</sub> and alternating (-G-M-)<sub>n</sub> units in varying proportions depending on the source species of seaweed. Several important properties recommend polysaccharide alginate for the use in material synthesis. First of all, its very particular ionotropic gel formation process that involves the development of ordered domains in which the polymer chain network defines a confined space for cation localization, represents a useful feature which can be exploited for the controlled growth of cationic species. In these gels, the cations act as crosslinkers between two adjacent polymer chains. The poly-G blocks are mainly responsible of such ionic interactions, as in the presence of multivalent cations they can associate to form aggregates of the "egg-box" model of ion binding [2]. The relatively low decomposition temperatures of these gels (400-500°C, the final decomposition temperatures depending mainly on metal cation nature, content and alginates' composition) prevent nanoparticles sintering [3]. Secondly, its high carbon contents (37% carbon content in a guluronate and respective mannuronate structural unit) can be used to build-up carbon based composites. In this work we present some results relating to the synthesis of several metal oxides, doped-metal oxides and metal oxide – carbon composites. The M<sup>n+</sup>-alginate gels were prepared by reaction between zinc (respectively cobalt) and gadolinium salts (as doping agent) and sodium alginate, in different reaction conditions. The figures 1 and 2 present the thermal analysis curves (in synthetic air and inert atmosphere respectively) of the Zn<sup>2+</sup>-alginate gels. In synthetic air, two main decomposition processes are observed, the second one (at about 400 °C) is highly exothermic due to combustion of organic residues. The final residues consisting of undoped/doped ZnO represent around 20 % of the initial mass of gels. In argon, the decomposition is incomplete at 1000 °C, suggesting the formation, in addition, of carbonaceous residues. Morphological characterization of the products was performed using Scanning Electron Microscopy (see figure 3). Calcination residues (at 500 °C) were characterized by FT-IR, XRD, UV-VIS, PL, BET and SEM measurements.

The morphologies of the zinc alginate and gadolinium-doped zinc alginate calcined gels shown in the pictures below (figure 3) prove the influence of metal nature on final oxide morphology.

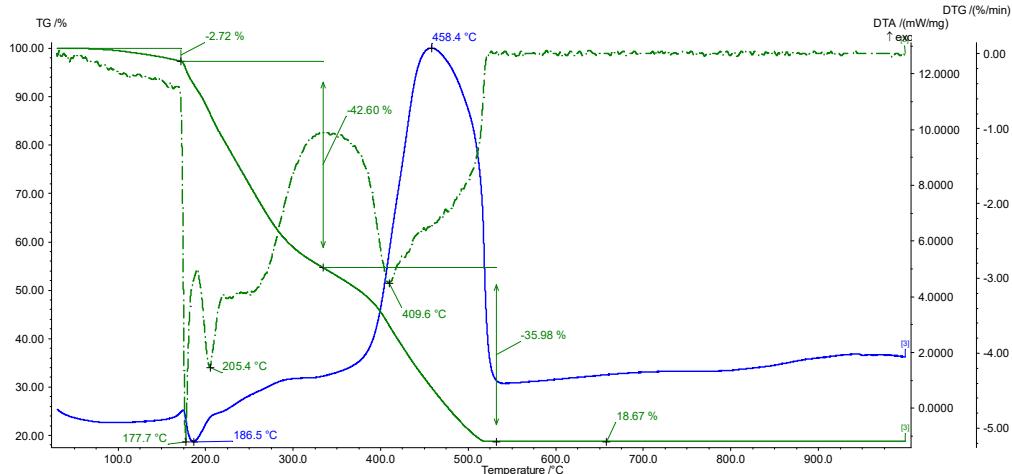


Figure 1. TG, DTG and DTA curves for  $Zn^{2+}$ -alginate gel measured in synthetic air

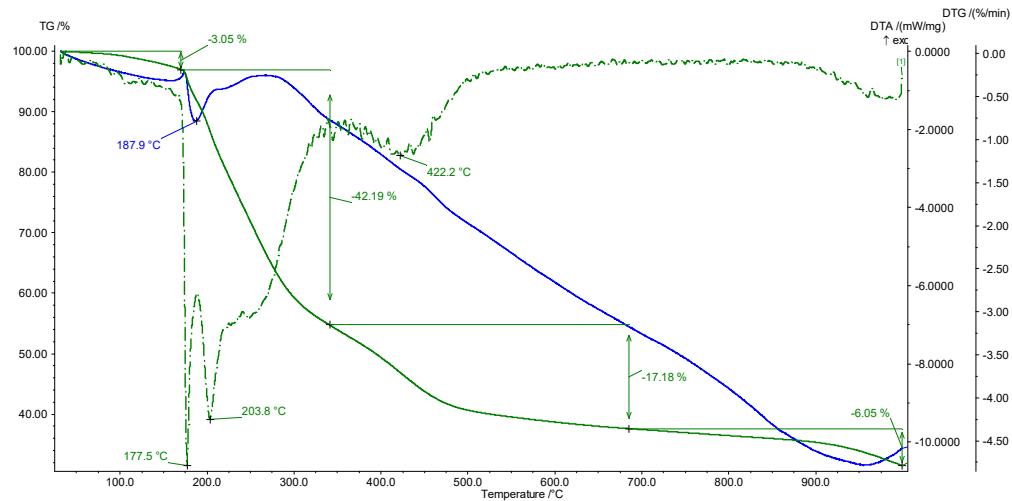


Figure 2. TG, DTG and DTA curves for  $Zn^{2+}$ -alginate gel measured in inert atmosphere

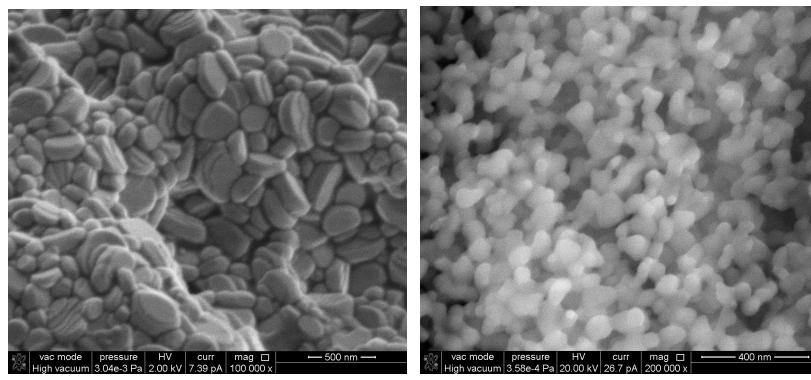


Figure 3. SEM images of ZnO and Gd-doped ZnO obtained by calcinating (a)  $Zn^{2+}$ -alginate gel and (b) Gd-doped  $Zn^{2+}$ -alginate gel, in synthetic air.

This work was supported by project number PN II-ID-PCE-2011-3-0473/2011.

- [1] Z. Schnepp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1096.
- [2] J. P. Paques, E. van der Linden, C.J.M. van Rijn, L.M.C. Sagis, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, *209*, 163.
- [3] Y. Liu, Z. Li, J. Wang, P. Zhu, J. Zhao, C. Zhang, Y. Guo, X. Jin, *Polymer Degradation and Stability*, **2015**, *118*, 59.

## **DAMBRAUSKAS T. HYDRATION PECULIARITIES OF HIGH BASICITY CALCIUM SILICATE HYDRATE SAMPLES**

**Dambrauskas T., Baltakys K., Skamat J., Kudzma A.**

Lithuania, Kaunas University of Technology, [tadas.dambrauskas@ktu.lt](mailto:tadas.dambrauskas@ktu.lt)

*The influence of aluminum additive on the thermal stability and hydration peculiarities of calcium silicate hydrates were determined. It was examined that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additive changes not only the sequence of the formed compounds, but also their stability during the calcination in a 100–1000 °C temperature range. Also, microcalorimetry and the crystallinity studies show strong direct dependence of  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  samples reactivity on the level of its amorphisation. The best results were obtained after calcination at 450 °C, intensive exothermic effect with the maximum ( $\sim 4.25 \text{ mW g}^{-1}$ ) appeared after  $\sim 4.5$  h, while cumulative heat – after 70 h ( $188.92 \text{ J g}^{-1}$ ).*

The main feature of supplementary cementitious materials (SCM) (“Celitement”, “Solidia cement”, etc.) is that the energy consumption and the  $\text{CO}_2$  emissions associated with cement production can be reduced up to 30–70% [1-3]. Furthermore “Celitement” can be produced using higher basicity calcium silicate hydrates ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , hillebrandite) [1] meanwhile “Solidia cement” can be produced using non-hydraulic calcium silicate hydrates with  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  molar ratio from 1 till 1.5 (kilchoanite, rankinite, wollastonite) [2]. It is known, that additives containing aluminum and other compounds change not only the formation mechanism of CSH, but also changes the properties of calcium silicate hydrate [4-5]. However, the literature concerning the influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the thermal stability and hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate is scarce. For this reason, the main objective of the present work was to determine the influence of aluminum additive on the thermal stability of high basicity calcium silicate hydrate and on kinetics of cementitious binder material at early stages of hydration.

The synthesis of calcium silicate hydrate samples were based on the hydrothermal method. Fine ground  $\text{SiO}_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$  („Reaktiv“, Russia, the loss of ignition – 5.19 %), calcium oxide which has been produced by burning calcium hydroxide („Reaktiv“, Russia) at 550 °C for 1 hours (the quantity of free  $\text{CaO}$  was equal to 98.7 %), and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  which has been produced by burning aluminum hydroxide („Reaktiv“, Russia, the purity – 99 %) at 475 °C for 5 hours were used as starting materials for calcium silicate hydrates crystallization, when isothermal curing duration at 175 °C was equal to 24 h. The molar ratio of primary mixtures were equal to  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=1.5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)=0$  or 0.05, while the water/solid ratio was maintained to 10.0. The synthesis products were filtered off, dried at  $50 \pm 5$  °C, and put through a sieve with a 80- $\mu\text{m}$  mesh. It should be noted that the thermal stability of synthesized samples was explored in a high-temperature furnace “Nabertherm LH 15/13” in a 100–1000 °C temperature range for 1 h. The products of synthesis and calcination were characterized by powder X-ray diffraction (with a D8 Advance X-ray diffractometer) and simultaneous thermal analysis (with a Linseis PT1000 instrument).

The binder material (BM) was prepared by grounding pure  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH ( $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ) or  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive ( $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.05$ ) at 950 rpm for 5 min and burning at 400; 450; 500; 750 °C for 1 h. An eight channel TAM Air III isothermal calorimeter was used to investigate the heat evolution rate of the binder materials (BM) samples.

It was determined that in both mixtures ( $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$  or 0.05) after 24 hours of isothermal curing at 175 °C,  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (PDF 04-009-6343) and semicrystalline C-S-H type compounds (PDF 00-033-0306 and PDF 00-034-0002) were formed in the products. It was estimated that a small amount of calcium aluminum silicate hydrates or hydrogarnets were formed. XRD data were proved by the results of STA analysis. It was determined that the endothermic effect at  $T = 344$  °C corresponds to the dehydration of CASH (Fig. 1, curve 2). Meanwhile, the decomposition of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH is observed in a 400–500 °C temperature interval, in which ~4.78 % of mass were lost (Fig. 1, curve 1). According to this data, it was calculated that 50.51 % of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH was formed.

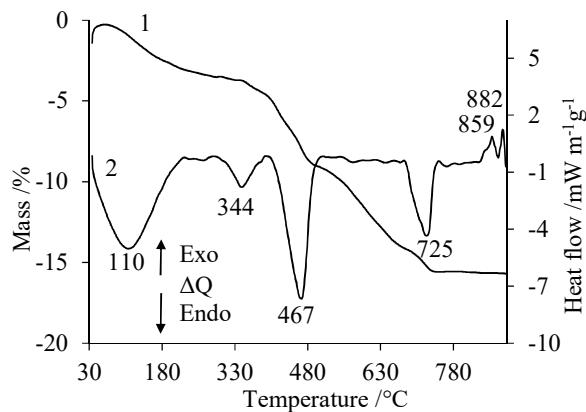


Fig. 1. STA curves (1 – TGA; 2 – DSC) of the synthesis products formed in the mixtures with the molar ratios of  $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.05$

It was estimated that  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH and  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Al samples are stable till 400 °C. Meanwhile, at the higher temperature of calcination (450 °C), both samples were fully recrystallized to anhydrous C<sub>2</sub>S phases: x-C<sub>2</sub>S and calcium olivine. Furthermore, in the  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Al samples,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S has not been formed and at 900 °C – higher intensity diffraction peaks of kilchoanite and wollastonite were identified.

The addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during synthesis did not significantly influence on the initial hydration stage of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Al samples treated at  $T = 450$  °C with prior milling. The first exothermic peak was found to be analogous to that of pure system (Fig. 2, a).

However, in further heat flow evolution, the two-step hydration process was observed: the first weak peak (~1.0 W g<sup>-1</sup>) appeared after ~4 h of hydration and was followed by second acceleration of reaction rate after ~5.5 h (Fig. 2, a). Within 70 h of hydration, the total amount of heat released was found to be fairly similar: 188.92 J g<sup>-1</sup> for  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH sample and 186.52 J g<sup>-1</sup> for  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Al sample (Fig. 2, b).

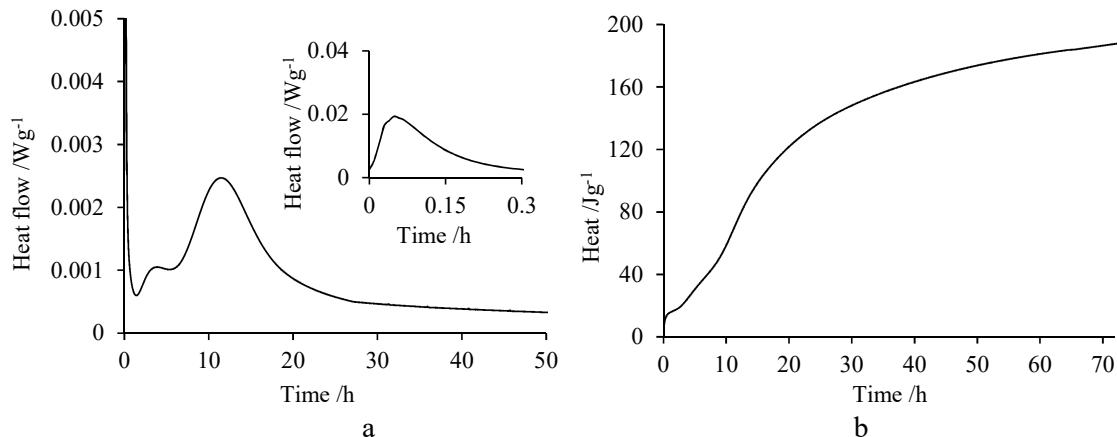


Fig. 2. Heat evolution rate (a) and cumulative heat (b) of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Al samples

This research was funded by a grant (No. MIP – 025/2014) from the Research Council of Lithuania.

1. Sahu S, DeCristofaro N. Part one of a two-part series exploring the chemical properties and performance results of Sustainable Solidia Cement TM and Solidia Concrete TM. *Solidia Cem.* 2013;1–12.
2. Garbev K, Beuchle G, Schweike U. Hydration behavior of Celitement®: Kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties. In: 13th international congress on the chemistry of cement. 2011;46.
3. Gartner E, Hirao H. A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cem Concr Res.* 2015;78(A):126–42.
4. Meller N, Kyritsis K, Hall C. The mineralogy of the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cem Concr Res.* 2009;39(1):45–53.
5. Baltakys K, Siauciunas R. The influence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO-quartz-H<sub>2</sub>O system. *Mater Sci-Poland.* 2007;25(1):185–198.

### **DAMBRAUSKAS T. FORMATION AND THERMAL STABILITY OF CALCIUM SILICATE HYDRATE SUBSTITUTED WITH AL<sup>3+</sup> IONS IN THE MIXTURES WITH CAO/SIO<sub>2</sub> = 1.5**

Dambrauskas T., Baltakys K., Eisinas A.

Lithuania, Kaunas University of Technology, [tadas.dambrauskas@ktu.lt](mailto:tadas.dambrauskas@ktu.lt)

*The influence of aluminum additive on the formation mechanism and thermal stability of calcium silicate hydrates were determined. It was determined that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive have a significant influence on the formation mechanism of synthesis products as well as their stability during the isothermal curing. At the beginning of the reaction, this additive retarded the formation of calcium silicate hydrates but stimulated the crystallization of CASH and C<sub>2</sub>S which remained stable under all experimental conditions. The thermodynamic calculations showed that there was a great possibility that C-S-H(I) and C<sub>2</sub>S with incorporated Al<sup>3+</sup> ions in the structure will crystallize.*

A new way to reduce the cement fraction concrete binders has been an important factor for development in the cement industry [1]. One of the solutions is to use supplementary cementitious materials (SCM) which are not only less costly energy-wise but also less harmful to the nature [2]. Furthermore SCM can be produced using dibasic calcium silicate hydrates ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, hillebrandite) [3] or non-hydraulic calcium silicate hydrates with CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio from 1 till 1.5 (kilchoanite, rankinite, wollastonite) [4]. The first step of some SCM technologies is hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrate. However, the crystallization reaction of calcium silicate hydrates depends on many factors such as the type of silica, CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio, curing conditions, surface area of materials, amount of water, type of lime, pollution of raw materials [5]. It is known that nature materials always have impurities as aluminum, magnesium, ferrum and etc. [6]. In order to understand how these impurities change the formation sequence of CSH or their properties, it should be examined their influence in the pure system. However, the literature concerning the influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the formation of  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S hydrate, kilchoanite, wollastonite and etc. is scarce.

Thus, the main objective of the present work was to determine the parameters of calcium silicate hydrate substituted with Al<sup>3+</sup> ions hydrothermal synthesis as well as to analyze and explain the sequence of intermediary compound formation.

In this paper the following reagents were used: SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (“Reaktiv”, Russia), was ground for 2.5 min (speed: 850 rpm), the loss of ignition – 5.19 wt. %. Calcium oxide from Ca(OH)<sub>2</sub> (“Reaktiv”, Russia), additionally burned at  $T = 550$  °C for 1 h, ground for 30 (speed: 600 rpm), the quantity of free CaO is equal to 98.7 wt. %.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was produced by burning aluminium hydroxide („Reaktiv“, Russia) at 475 °C for 5 hours.

Dry primary mixtures with the molar ratios of CaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 1.5 and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.025 or 0.05 were mixed with water to reach the water/solid ratio of the suspension equal to 10.0. The hydrothermal synthesis has been carried out in unstirred suspensions in 25 ml volume PTFE cells, which were placed in a stainless steel autoclave (“Parr instruments”, Germany), under saturated steam pressure in a 200 °C temperature range for 4; 8; 16; 24; 48 and 72 hours by applying extra argon gas (10 bar). Temperature of 200 °C was reached within 2 h. After hydrothermal treatments, the autoclave was quenched to room temperature. Having performed the synthesis, the suspensions were filtered, products rinsed with acetone to prevent carbonization of materials, dried at  $T = 50$  °C ± 5 for 24 h, and sieved through a sieve with an 80 µm mesh.

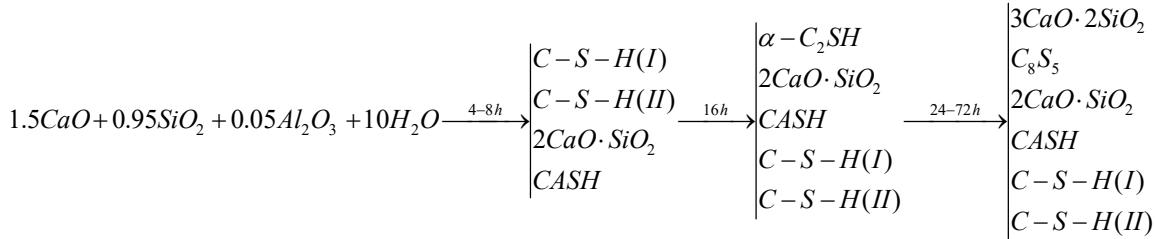
The X-ray powder diffraction (XRD) data were collected with a D8 Advance X-ray diffractometer. Simultaneous thermal analysis (STA: differential scanning calorimetry–DSC and thermogravimetry–TG) was performed by a Linseis PT1000 instrument. FT-IR spectra have been carried out with the help of a Perkin Elmer FT–IR Spectrum X system.

For the thermodynamic calculations of the hypothetical reaction parameters, the values of enthalpy ( $\Delta H_{298}^{o,f}$ ), entropy ( $S_{298}^{o,f}$ ) and molar specific heat capacities ( $C_p$ ) of the formed compounds are applied. For the estimations a method of absolute entropies was used, according to this method the change of reaction standard free Gibbs energy  $\Delta_r G_T^0$  was calculated by the equation:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0, \quad (1)$$

where  $\Delta_r H_T^0$  and  $\Delta_r S_T^0$  are the changes of reaction enthalpy and entropy at  $T$ .

It was determined that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive has a significant influence on the formation mechanism of synthesis products as well as their stability during the isothermal curing. At the beginning of the reaction, this additive retarded the formation of calcium silicate hydrates but stimulated the crystallization of CASH and C<sub>2</sub>S which remained stable under all experimental conditions. By summarizing obtained results, it is possible to assume that under curing the mixture of CaO, amorphous SiO<sub>2</sub> and 3.4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive at  $T = 200$  °C, the reactions of new compounds formation occur in the following sequence:



The experimental data and theoretical hypothesis were also supported by thermodynamic calculations. These calculations, in the mixtures with  $Al_2O_3/(SiO_2+Al_2O_3) = 0.025$  molar ratio, of the hypothetical reactions parameters between raw materials showed that there was a great possibility that C-S-H(I) and  $C_2S$  with incorporated  $Al^{3+}$  ions in the structure will crystallize, because the obtained Gibbs free energy value was the lowest ( $\Delta_r G_f^0 = -80.3\text{ kJ/mol}$  and  $\Delta_r G_f^0 = -1045\text{ kJ/mol}$ ). On the other hand, the possibility of CASH formation was less probable. Meanwhile, in the mixtures with larger amount of aluminum, there was a great possibility that  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9.5H_2O$  and  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6.5H_2O$  will form. The data of STA and XRD analysis are in a good agreement with these theoretical assumptions.

This research was funded by a grant (No. MIP – 025/2014) from the Research Council of Lithuania.

1. Liu S, Wang L, Gao Y, Yu B, Bai Y. Comparing study on hydration properties of various cementitious systems. *J Therm Anal Calorim.* 2014;118(3):1483–92.
2. Gartner E, Hirao H. A review of alternative approaches to the reduction of  $CO_2$  emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. *Cem Concr Res.* 2015;78(A):126–42.
3. Stemmermann P, Beuchle G, Garbev K, Schweike U. Celitement®—A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. In: Proceedings of the 13th international congress on the chemistry of cement. 2011;158.
4. Sahu S, DeCristofaro N. Part one of a two-part series exploring the chemical properties and performance results of Sustainable Solidia Cement TM and Solidia Concrete TM. *Solidia Cem.* 2013;1–12.
5. Iljina A, Baltakys K, Bankauskaite A, Eisinas A, Kitrys S. The stability of formed  $CaF_2$  and its influence on the thermal behavior of C-S-H in  $CaO$ -silica gel waste- $H_2O$  system. *J Therm Anal Calorim.* 2016. DOI 10.1007/s10973-016-5412-z
6. Siauciunas R, Mikaliunaite J, Urbonas L, Baltakys K. Tribocochemical and thermal activation of  $\alpha-C_2S$  hydrate as precursor for cementitious binders. *J Therm Anal Calorim.* 2014;118(2):817–23.

## **DANILOVA M. STUDY OF PHASE TRANSFORMATION IN REACTIVE ALNI FOILS PRODUCED BY ROLLING OF POWDER**

**T. Larionova, M. Danilova, S. Kotov, and A. Shamshurin**

Russia, St. Petersburg, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University,  
larionova@hotmail.com

*Multilayer Al-Ni reactive foils were produced by rolling of the powder, including the mechanically activated one. Phase transformations in the foils at the heating up to 900°C have been investigated by DTA and XRD methods. It was shown that a solid state formation of the*

*intermetallic phase occurs only in the mechanically activated materials, and the reaction starts at temperature of 300°C lower than that in not activated ones. The interlayer (Al-Ni) distance has been estimated to be in the range of 40 - 120 nm, which is comparable to that in the multilayer foils produced by magnetron sputtering.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РЕАКЦИОННЫХ ФОЛЬГАХ ALNi, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПРОКАТКОЙ ПОРОШКОВ

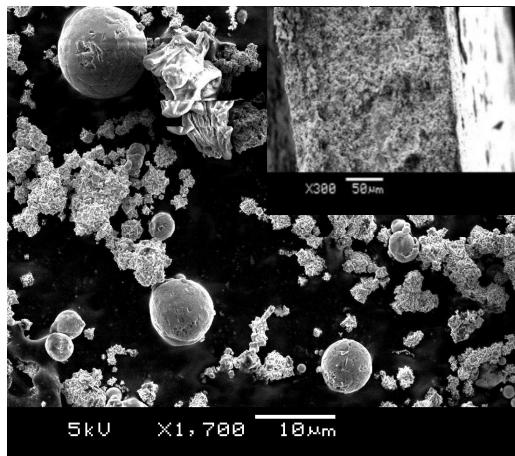
Ларионова Т.В., Данилова М.А., Котов С.А., Шамшурина А.И.  
Россия, Санкт-Петербург, ФГАОУ ВО СПбПУ, [larionova@hotmail.com](mailto:larionova@hotmail.com)

*Многослойные реакционные фольги системы Al-Ni изготовлены методом прокатки порошковой смеси, в том числе после механоактивации. Фазовые превращения были исследованы методами ДТА и РФА. Показано, что твердофазное образование интерметаллидов возможно только в фольгах, полученных из предварительно механоактивированного порошка, при этом реакция начинается при температурах на 300°C, чем в образцах без преварительной механоактивации. По косвенным оценкам в этих образцах межслоевое расстояние находится в интервале от 40 до 120 нм, что сравнимо с многослойными фольгами, изготовленными магнетронным напылением.*

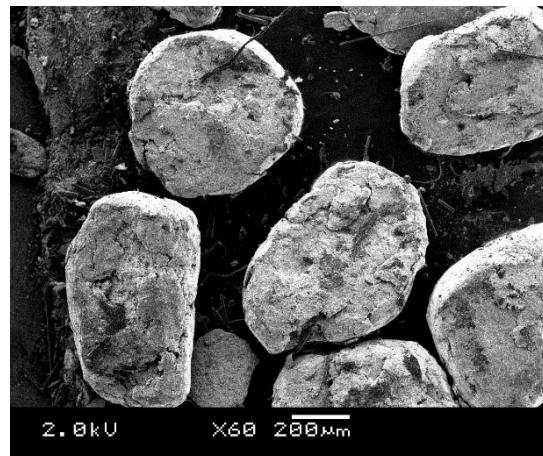
Многослойные реакционные пленки применяются в технологии неразъемного соединения различных материалов, в том числе керамики, в особенности в тех случаях, когда соединяемые элементы не могут быть нагреты до высокой температуры. В качестве энергии для перевода твердого припоя в жидкое состояние используется тепловой эффект экзотермической реакции образования интерметаллидов [1]. В основе этой технологии лежит явление, называемое самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). На сегодняшний день основными методами изготовления реакционных фольг являются послойное магнетронное напыление и вакуумное осаждение. Оба метода отличаются высокой стоимостью процесса и низкой производительностью. В настоящей работе рассмотрена возможность изготовления многослойных реакционных фольг системы Al-Ni прокаткой порошковых материалов, в том числе после механоактивации.

В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (ПА-4) и никеля (ПНК1Л5). Смешивание исходных порошков осуществлялось в смесителе гравитационного типа в течение 4 ч. Микроструктура и морфология частиц исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Mira3 Tescan. На рис. 1,а представлена микрофотография исходной порошковой смеси (50ат.%Al-50ат.%Ni). Частицы алюминия имеют сферическую форму со средним размером частиц 5 – 10 мкм, порошок никеля более мелкий, частицы обладают губчатой структурой. Прокатка порошков проводилась на специальном порошковом лабораторном стане СПП-250. Инициация горения проводилась в пламени.

Прокаткой исходной порошковой смеси (50ат.%Al-50ат.%Ni) получена лента толщиной около 250 мкм, однако стабильного эффекта СВС при инициации горения не наблюдалось. В целях достижения эффекта СВС были предприняты попытки увеличения площади контакта исходных металлов, за счет доуплотнения путем повторной прокатки или механоактивации порошковой смеси.



(а)

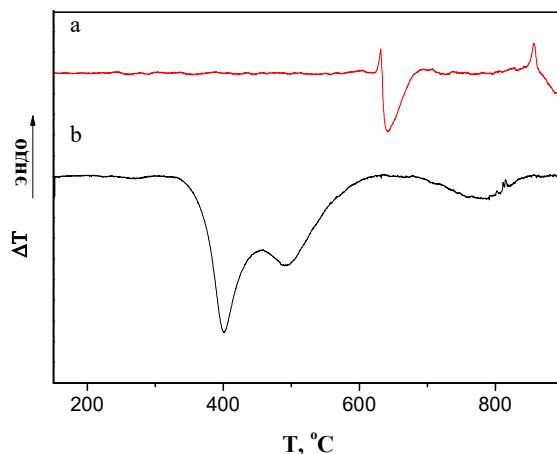


(б)

**Рис. 1.** СЭМ-изображения исходного (а) и механоактивированного (б) порошков.  
На вставке (а) сечение образца, полученного прокаткой исходного порошка

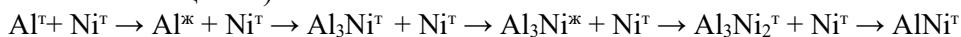
Подбор параметров механической активации проводился таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить развитую ламинарную структуру композитных частиц Al-Ni, с большой контактной поверхностью между металлическими компонентами, с другой – не допустить образование интерметаллидов. Кроме того, высокая плотность дефектов увеличивает реакционную активность [2], но при этом может сделать невозможной последующую прокатку образца, из-за деформационного упрочнения. Механоактивация осуществлялась в планетарной мельнице FRITSCH PULVERISETTE 7 premium line, в течение 5 мин при 600 об/мин в аргоне. В результате механоактивации получены крупные, диаметром около 800 мкм, композитные частицы, их изображение приведено на рис. 1,б.

Температуры и последовательность фазовых превращений были определены методом дифференциального термического анализа (ДТА) при нагревании до 900°C со скоростью 10°/мин. ДТА кривые приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Кривые ДТА фольг, изготовленных прокаткой исходной порошковой смеси (а) и механоактивированной смеси (б).

Для образца, полученного прокаткой исходной смеси, на ДТА кривой наблюдается два эндо и, следующих сразу за ними, два экзотермических эффекта. Исходя из диаграммы равновесия, первый эндотермический эффект обусловлен плавлением алюминия при  $T=660^{\circ}\text{C}$ , второй плавлением  $\text{Al}_3\text{Ni}$  при  $T=854^{\circ}\text{C}$ , соответственно, первый экзотермический эффект вызван образованием  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Вследствие малой контактной поверхности исходных металлов в данном образце образование интерметаллида происходит только при появлении жидкой фазы, способствующей созданию контакта между реагентами. Фазовый состав продукта реакции после нагрева до  $900^{\circ}\text{C}$  идентифицирован как  $\text{Al}_2\text{Ni}_3$ , следовательно, второй экзотермический максимум на ДТА кривой является следствием образования фазы  $\text{Al}_2\text{Ni}_3$ , которая также образуется только в присутствие жидкой фазы, а именно  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Определена последовательность фазовых превращений (индексы  $^t$  и  $^*$  указывают твердое и жидкое состояние вещества):



На ДТА кривой образца, полученного из механоактивированного порошка, наблюдается 3 экзотермических максимума. Образование интерметаллидов происходит в твердофазном состоянии, температура начала реакции на  $300^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в предыдущем образце. Первые два перекрывающихся максимума в температурном интервале  $380\text{--}600^{\circ}\text{C}$  соответствуют двухстадийному образованию фазы  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . Двойной экзотермический эффект образования  $\text{Al}_3\text{Ni}$  хорошо известен и описан для напыленных и осажденных пленок [3,4]. Первая стадия – образование  $\text{Al}_3\text{Ni}$  в плоскости границы, вторая – латеральный рост фазы перпендикулярно границе. Чем меньше межслоевое расстояние, тем выше вклад первой стадии в суммарном экзотермическом эффекте, а также ниже температуры начала обеих стадий, причем температура второй стадии уменьшается быстрее; например, при периоде модуляции 120 нм обе стадии имеют практически одинаковый экзоэффект, при уменьшении периода ниже 40 нм наблюдается только одна стадия [3,5]. Третий, менее выраженный, экзотермический эффект в интервале  $680\text{--}850^{\circ}\text{C}$  соответствует образованию равновесной фазы  $\text{AlNi}$ , что подтверждено рентгенофазовым анализом. Последовательность превращения может быть представлена как:



Таким образом, прокаткой порошков получены многослойные реакционные фольги, обладающие эффектом СВС; определена последовательность фазовых превращений при нагреве. Показано, что предварительная механоактивация приводит к реализации реакции образования интерметаллида в твердофазном состоянии и, соответственно, понижает температуру начала реакции на  $300^{\circ}\text{C}$  по сравнению с образцами, изготовленными прокаткой неактивированных порошков. И, по крайней мере, на  $50^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в лентах аналогичного состава, изготовленных многократной прокаткой фольг отдельных реагентов [5,6]. По косвенным оценкам в полученных образцах межслоевое расстояние находится в интервале от 40 до 120 нм, что сравнимо с многослойными фольгами, изготовленными магнетронным напылением.

- [1] Рогачев А.С. // Успехи химии, 2008, Т. 77, Б. 1, С. 22-38.
- [2] Crone J.C., Knap J., Chung P.W., Rice B.M. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98, P. 141910.
- [3] Barmak K., Michaelson C., Lucadamo G. // J. MatRes., 1997, 12, 133.
- [4] K.R. Coffey, L.A. Clevenger, K. Barmak, D.A. Rudman, C.V. Thompson. //Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. P. 852.
- [5] Sieber H., Park J. S., Weissmu J., Perepezko J. H. // Acta. Mater. 2001. V. 49. P. 1139–1151.

- [6] Weihs T. P., Stover A. K., Gibbins J.D. // Proceedings of the XII International Symposium on Self-propagating High-Temperature Synthesis // 21-24 October 2013, South Padre Island, Texas, USA.

**DEDIAEVA E.V. DIFFERENTIAL BAROTERMAL ANALYSIS OF PHASE TRANSFOMATIONS AND BAROTHERMAL PROCESSING OF BINERY ALLOYS IN THE AL-SI SYSTEM**

**Dediaeva E.V., Padalko A.G., Talanova G.V., Shvorneva L.I.**

Russia, Moscow, Baikov Institute of Metallurgy and Material Science, Russian Academy of Sciences, [elena.dediaeva@mail.ru](mailto:elena.dediaeva@mail.ru)

*The differential barothermal analysis of phase transformations in binary Al-Si alloys at temperatures of up to 800°C was carried out in this study. Characteristic temperatures of the alloys were found to change within the range of 5°C. During heating and cooling the thermal effect at 551-553°C associated with the presence of a solid phase transformation in which occur dissolution of silicon nanoparticles and decomposition of the aluminum-based solid solution, respectively, was found.*

**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРОТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И БАРОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ Al-Si**

**Дедяева Е.В., Падалко А.Г., Таланова Г.В., Шворнева Л.И.**

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт metallurgии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, [elena.dediaeva@mail.ru](mailto:elena.dediaeva@mail.ru)

*В ходе исследования был проведен дифференциальный баротермический анализ фазовых превращений в бинарных сплавах Al-Si в диапазоне температур до 800°C. Установлено изменение характеристических температур сплавов в диапазоне 5°C. При температуре около 551-553°C при нагреве и охлаждении был обнаружен термический эффект, связанный с наличием твердофазного превращения, в процессе которого происходит растворение наночастиц кремния и распад твердого раствора алюминия, соответственно.*

Горячее изостатическое прессование (ГИП), суть которого в одновременном воздействии на материал высокими давлениями и температурами, широко используется для повышения свойств неорганических материалов. При определении параметров ГИП-обработки металлических материалов, как правило, используют значения характеристических температур сплавов. Значения этих температур для большинства сплавов получены при атмосферном давлении, или в вакууме. Вместе с тем, все фазовые превращения протекают с изменением мольного объема материала, что, исходя из принципов термодинамики, должно приводить к смещению характеристических температур приложении всестороннего давления.

Эти положения в полной мере относятся к семейству сплавов, базирующихся на бинарной системе алюминий-кремний, основы многочисленных силуминов. Литые силумины требуют существенного повышения механических свойств для использования их в деталях ответственного назначения. При этом максимального эффекта от применения ГИП можно ожидать только при учете барического сдвига характеристических температур

бинарных сплавов в системе Al-Si, но в литературе для диапазона давлений до 200 МПа такие данные отсутствуют.

Исходя из этих предпосылок, в качестве объектов исследования выбраны сплавы в системе Al-Si с содержанием кремния 10, 12, 16 и 20 ат.%. Отметим, что фазовая диаграмма Al-Si относится к наиболее простым диаграммам эвтектического типа, без образования интерметаллических соединений, что облегчает интерпретацию экспериментальных данных.

Исходный образец располагали в ячейке дифференциального термического анализа (Рисунок 1), размещенной в сосуде высокого давления установки горячего изостатического прессования. В ходе эксперимента при температурах фазовых превращений давление сжатого аргона составляло 100 МПа.

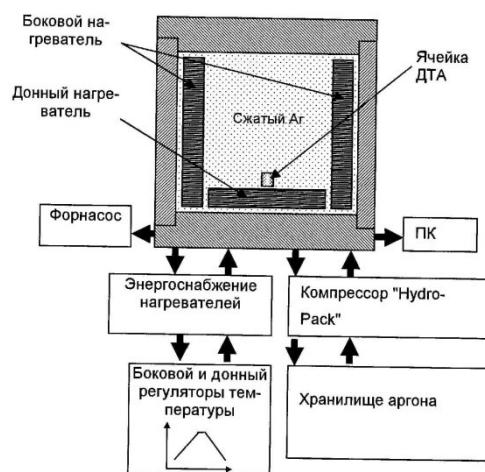


Рисунок 1 - Блок-схема аппаратурой дифференциального баротермического анализа (ДБА)

После ДБА было установлено изменение характеристических температур для всех сплавов (Рисунок 2). Существенным отличием данных, полученных в результате ДБА, от канонических является наличие твердофазного превращения при 551-553 °С. Это превращение связано с распадом твердого раствора алюминия и выделением частиц кремния при охлаждении, что приводит к тому, что Si в структуре образцов присутствует не только в виде эвтектики или первичных частиц, но и в виде ультрадисперсных частиц. Данное явление представляет несомненный интерес для практических приложений при проведении баротермической обработки силуминов. Ввиду того, что при обычных условиях в данных сплавах такое твердофазное превращение отсутствует, потребовалось более детальное изучение этого явления.

Для более подробного рассмотрения твердофазного превращения, происходящего в сплавах, была проведена баротермическая обработка, в ходе которой, образцы были нагреты и выдержаны в течении 3 часов при средней температуре 565 °С, а затем охлаждены со скоростью 7 град/минуту.

После обработки было установлено кардинальное изменение микроструктуры сплавов, в которых грубые выделения эвтектических и первичных частиц Si трансформируются в высокодисперсные выделения мелко- и ультрадисперсных частиц Si полиэдрической и сфероидальной морфологии. Распределение частиц по размерам, как правило, носит экспоненциальный характер со средним размером частиц порядка 1,5-

4 мкм, возрастающим с увеличением содержания Si в сплавах. Рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами определили соотношение структурных составляющих сплавов и отсутствие в образцах иных фаз. Постоянная кристаллических решеток Al и Si изменяется с увеличением содержания Si в сплавах. Плотность исходно пористых образцов возрастает в результате БТО с достижением практически теоретической плотности. Микротвердость двухфазных образцов существенно возрастает по сравнению с микротвердостью алюминиевой матрицы. КТР образцов понижается после БТО.

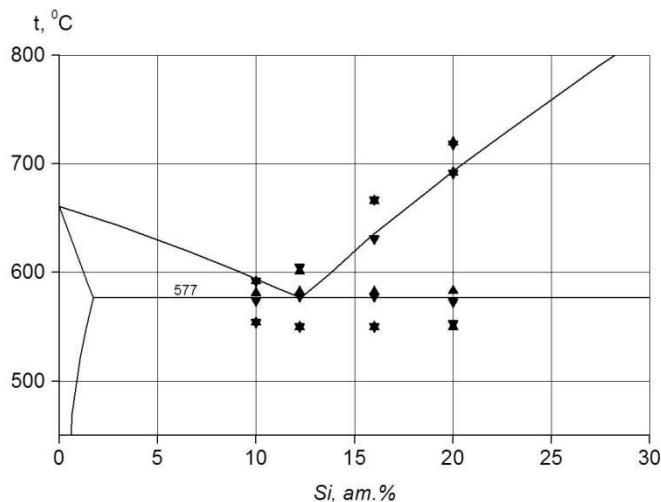


Рисунок 2 – Фрагмент канонической диаграммы Al-Si с экспериментальными точками ДБА при 100 МПа:  $\blacktriangle$  – нагрев;  $\blacktriangledown$  - охлаждение

Полученные результаты обладают высокой практической значимостью для повышения механических свойств силуминов.

### **DENISOVA A.G. USAGE OF DSC FOR RESEARCH OF COPPER-ZINC COATINGS OBTAINED BY ELECTROLYSIS**

**Denisova A.G., Gryzunova N.N., Gryzunov A.M.**

Russian Federation, Togliatti, Togliatti State University, [aliona.denisova.tlt@gmail.com](mailto:aliona.denisova.tlt@gmail.com)

*This work presents the results of the study and obtaining an electrolytic copper-zinc coating. Research in oxygen atmosphere on differential scanning calorimeter has shown that morphology of the coating and the concentration of zinc in it are changed.*

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДСК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕДЬ-ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

**Денисова А.Г., Грызунова Н.Н., Грызунов А.М.**

Россия, Тольятти, Тольяттинский государственный университет,  
[aliona.denisova.tlt@gmail.com](mailto:aliona.denisova.tlt@gmail.com)

*В работе представлены результаты получения и исследования электролитических медь-цинковых покрытий. В ходе исследований на дифференциальном сканирующем*

*калориметре в атмосфере кислорода показано, что происходит изменение морфологии покрытия и концентрации цинка в нем.*

Развитие многих современных технологических процессов невозможно без внедрения новых производственных подходов и функциональных материалов, в частности, для катализа и каталитических методов очистки воды и воздуха [1]. Анализ работ показал, что зачастую катализаторы состоят из нескольких компонентов, в качестве которых выступают медь, хром, никель, кобальт, цинк, цирконий и др. Эти элементы входят в состав катализаторов в различных концентрациях в зависимости от температурных условий протекания и назначения реакции [2, 3]. Одним из основных требований к катализаторам является наличие развитой поверхности. Для увеличения удельной поверхности используются различные подходы: химическое травление икосаэдрических малых частиц меди [4], в процессе электроосаждения образование, так называемых, вискерных структур [5], образование дефектных кристаллов меди [6]. Однако, в этих случаях полученные материалы являются однокомпонентными. Также применяют термическую обработку [7] и нанесение барьерного покрытия с последующей термической обработкой, изменяя фазовый состав покрытия [8].

В данной работе проводились калориметрические исследования двухкомпонентных (меди-цинковых) покрытий, содержащих разную концентрацию цинка. Различие в концентрации цинка обусловлено тем, что каталитические свойства медьсодержащих систем могут регулироваться путем применения модификаторов, в качестве одного из которых может выступать цинк [3, 9]. Известно, что различные каталитические реакции осуществляются при определенных температурных условиях. Поэтому целью данных исследований являлось выявление морфологических изменений в меди-цинковых покрытиях в температурных полях и определение максимального интервала температур, при которых целесообразно было бы их использовать в качестве катализаторов.

Образцы для калориметрических исследований получали методом электроосаждения. Состав электролитов: медь (II) азотнокислая, цинк (II) азотнокислый, дистиллированная вода. Отличие электролитов состояло в том, что для образцов серии №1 азотнокислый цинк не добавлялся, для серии №2 он составил – 100 г/л, для серии №3 – 200 г/л. Содержание меди (II) азотнокислой везде было одинаково – 10 г/л. Электроосаждение проводилось в автоматизированной установке, включающей потенциостат-гальваностат ElinsP-30J. В качестве анода использовалась медная пластина, катод – сетчатый носитель из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, электрод сравнения - медная проволока. Электроосаждение всех образцов проводилось в потенциостатическом режиме при перенапряжении 400мВ в течение 30 минут при температуре электролита 20-25 °C.

Для исследования морфологии покрытий до и после калориметрических исследований применяли сканирующую электронную микроскопию (СЭМ Carl Zeiss Sigma). Рентгеноспектральный анализ (PCA) осуществляли с помощью специальной приставки (Carl Zeiss Sigma). Для определения удельной поверхности использовали низкотемпературную газовую адсорбцию (Thermo Scientific Surfer). Калориметрические исследования всех образцов одинаковой массы ( $5,9 \pm 0,2$ ) мг осуществлялись на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) HITACHI EXSTAR X-DSC 7000 при одинаковых условиях эксперимента: в атмосфере кислорода в интервале температур от 25 до 600°C в открытых алюминиевых тиглях со скоростью нагрева 10°C/мини и скоростью подачи газа 50 мл/мин.

Электронно-микроскопические исследования поверхности образцов первого типа до проведения калориметрических исследований (Рис. 1 а) показали, что они состоят из равномерно распределенных по поверхности микросетки сферических частиц меди со

средним размером 10-16 мкм. Поверхность частиц рельефная с ярко выраженными порами размером 400-750 нм.

На образцах второго типа наблюдалось равномерное медь-цинковое покрытие (Рис. 1 б), состоящее из мелких частиц меди со средним размером от 350 нм до 500 нм, объединенных в более крупные образования, которые опоясываются пластинчатыми структурами электроосажденного цинка наноразмерной толщины. Удельная поверхность покрытия в этом случае составляла порядка  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Поверхность образцов третьего типа, представляла собой медь-цинковое покрытие, с равномерно (по всей поверхности) распределенным цинком между медью-цинковыми частицами микронных размеров (Рис. 1 в). СЭМ изображения поверхности образцов третьего типа позволяют утверждать, что сферические частицы в покрытии состоят из наноразмерных медных кристаллитов, окруженных электроосажденным цинком. РСА показал в образце первого типа отсутствие цинка, а в образце третьего типа увеличение цинка в покрытии по сравнению с образцом второго типа примерно в 2 раза (Таблица 1). Увеличение концентрации цинка в покрытии приводит и к увеличению удельной поверхности образца примерно в 1,2 раза.

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального анализа образцов 1-3 типа

	Образцы первого типа		Образцы второго типа			Образцы третьего типа		
	Cu (%)	O (%)	Cu (%)	O (%)	Zn (%)	Cu (%)	O (%)	Zn (%)
До ДСК	97	3	79	4	17	58	15	27
После ДСК	95	5	85	11	4	73	16	11

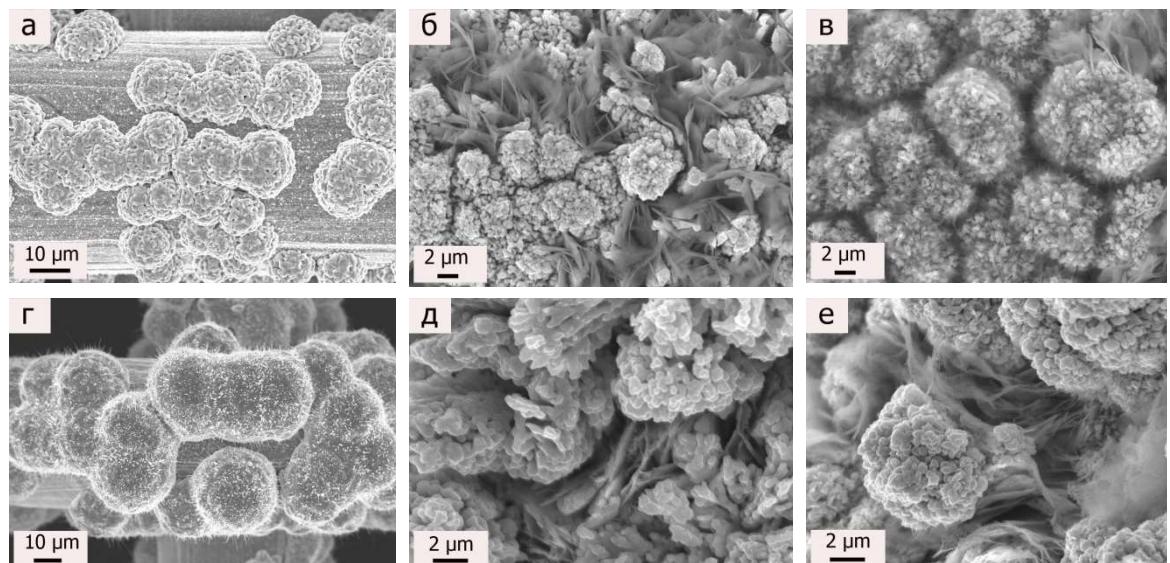


Рисунок 1. Микрофотографии трех образцов: а, б, в - после электроосаждения; г, д, е - после ДСК исследований. Образец № 1 - а, г; образец № 2 - б, д; образец № 3 - в, е

На рисунке 2 представлены результаты калориметрических исследований, проведенных в атмосфере кислорода. Условия проведения экспериментов были одинаковыми. На термограмме медного покрытия график монотонно возрастал, при этом не наблюдалось скачков тепловыделения и теплопоглощения. Это может быть связано с тем, что происходит непрерывный постепенный процесс окисления меди в присутствии кислорода и не представляется возможным выделить какую-либо фиксированную температуру, при которой этот процесс происходит наиболее интенсивно. При этом морфология образца первого типа изменилась – на поверхности частиц образовались

вискерыные структуры (Рис. 1 г). Наиболее интересные результаты были получены при калориметрических исследованиях медь-цинковых образцов с разным содержанием цинка в покрытии. Графики ДСК показывают наличие большого количества как эндотермических, так и экзотермических пиков (Рис. 2 а, б). Причем начиная от температуры 50 °C до 220-230 °C в том и другом образце происходят физико-химические процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты. При этом изменение энталпии более существенно происходит у образца с большим содержанием цинка. Затем начинаются процессы с выделением теплоты. Здесь ситуация меняется.

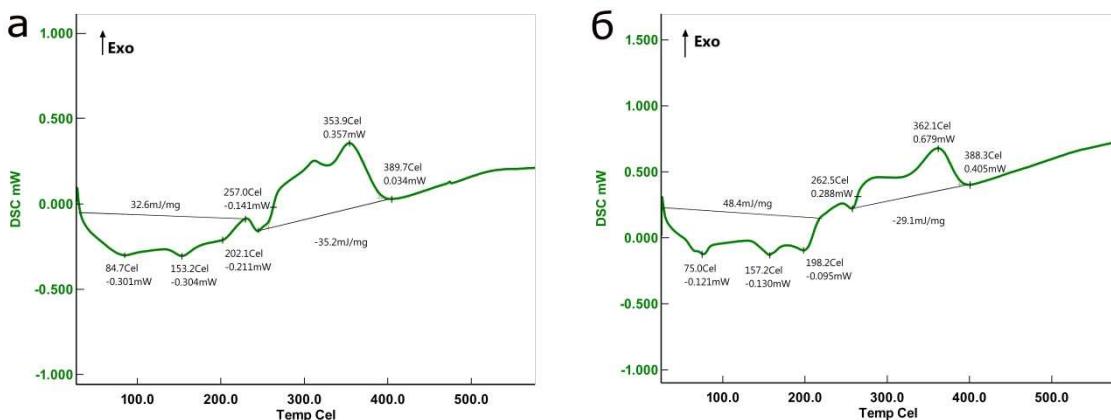


Рисунок 2. Термограммы ДСК образцов №2 (а), №3 (б)

Изменение энталпии образца №2 больше, чем у образца №3. По нашему мнению, при температурах выше 200°C, возможно частичное испарение наноразмерных пластин цинка. На эти предположения указывают и результаты СЭМ (Рис. 1). РСА показал, что концентрация цинка в покрытиях резко снизилась, при этом произошло увеличение концентрации кислорода, которое связано с окислительными процессами как цинка, так и меди (Таблица 1).

Таким образом, предварительные результаты калориметрических исследований показали, что не целесообразно использовать медь - цинковые покрытия в высокотемпературном катализе (выше 200 °C) в силу интенсивного уменьшения концентрации цинка (активного компонента) в покрытии. При этом происходит окисление и спекание медных наноразмерных кристаллов меди и, как следствие, уменьшение удельной поверхности образца. Исследования медь-цинковых покрытий в температурных полях продолжаются.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление №220, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», договор №14.B25.31.0011

1. Викарчук А.А. Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди / А.А. Викарчук, А.Е. Романов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т.11. - №1. – С. 87-98.
2. Александрова Ю.В. Исследование свойств медьсодержащих катализаторов окисления / Ю.В. Александрова, Е.А. Власов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. - № 22 (48). – С. 15-20.

3. Дегидрирование метанола на медьсодержащих катализаторах, модифицированных оксидом цинка / А.А. Ведягин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2006. - №3. – С. 29-33.
4. Preparation of materials with a developed surface by thermal treatment and chemical etching of electrodeposited icosahedral small copper particles / N.N. Gryzunova [et al] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – Vol. 51(12). – Pp. 1176–1179.
5. Денисова А.Г. Альтернативный способ получения вискерных структур меди / А.Г. Денисова, Н.Н. Грызунова // Научный альманах. – 2015. - №6 (8). – С. 120-124.
6. Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки / Н.Н. Грызунова [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. - 2015. - Т. 79. - № 9. - С. 1238-1243.
7. Викарчук А.А. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок / А.А. Викарчук, Е.Ю. Власенкова, Н.Н. Грызунова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2008. - № S6. – С. 44-49.
8. Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях / Н.Н. Грызунова [и др.] // Materials Physics and Mechanics. – 2014. – Т.21. - №2. – С. 119-125.
9. Synergy between Cu and ZnO for methanol conversions over Cu-ZnO catalysts / Y. Okamoto [et al] // Chem. Lett. – 1984. - Vol.13. - №1. - Pp. 71-74.

**GAGARIN P.G. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ZIRCONATES  
LANTHANIDES**

**Gagarin P.G., Turin A.V., Guskov V.N., Dobrohotova J.V., Gavrichev K.S.**

Russian Federation, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, [gagarin@igic.ras.ru](mailto:gagarin@igic.ras.ru)

*Lanthanide zirconates  $Sm_2Zr_2O_7$ ,  $Dy_2Zr_2O_7$ ,  $Ho_2Zr_2O_7$  with the structure type of fluorite are synthesized. Low-temperature heat capacity lanthanide zirconates is measured by adiabatic calorimetry in the temperature range 10 - 340 K. Entropy, increment of enthalpy and reduced Gibbs energy are calculated.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ**

**Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Гусков В.Н., Доброхотова Ж.В., Гавричев К.С.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, [gagarin@igic.ras.ru](mailto:gagarin@igic.ras.ru)

*Синтезированы цирконаты лантаноидов  $Sm_2Zr_2O_7$ ,  $Dy_2Zr_2O_7$ ,  $Ho_2Zr_2O_7$  структурного типа флюорита. Методом адабатической калориметрии измерены изобарные теплоемкости в области температур 10 – 340 К. Рассчитаны энтропия, инкремент энталпии и приведенная энергия Гиббса.*

Цирконаты редких земель  $Ln_2Zr_2O_7$  имеют высокие температуры плавления. Эти соединения проявляют свойства, наличие которых позволяет предполагать высокую практическую значимость разработки материалов на их основе. В частности, они рассматриваются как новые твердые электролиты с высокой кислород-ионной проводимостью [1]. Отсутствие фазовых переходов в широком интервале температур,

высокий коэффициент температурного расширения и низкая теплопроводность позволяют считать их перспективными в качестве теплозащитных материалов [2]. Цирконаты La-Gd кристаллизуются в структурных типах флюорита и пирохлора, Tb-Lu образуют только флюоритный тип. Теплоемкость цирконатов со структурой флюорита не исследована.

Методом обратного осаждения получены образцы цирконатов  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой флюорита. Приготовленные цирконаты лантаноидов исследованы на порошковом дифрактометре Bruker Edvance D8 и показано, что получены однофазные образцы пространственной группы Fm3m. Рассчитанные кристаллографические параметры хорошо согласуются с литературными данными [3].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости, измеренные с помощью адиабатического калориметра АОЗТ «ТЕРМИС» для цирконата самария структурного типа флюорита представлены на рис. 1.

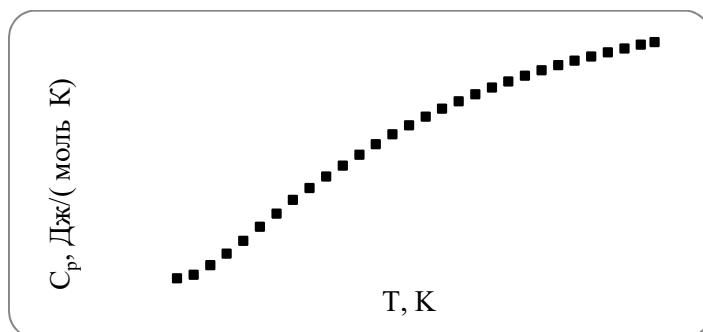


Рисунок 1. Низкотемпературная теплоемкость цирконата самария со структурным типом флюорита.

Температурные зависимости изобарных теплоемкостей цирконатов диспрозия и гольмия со структурой флюорита показаны на рис.2, 3. Для всех трех соединений необходимо отметить отсутствие аномалий на кривых теплоемкости, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в изученной области температур.

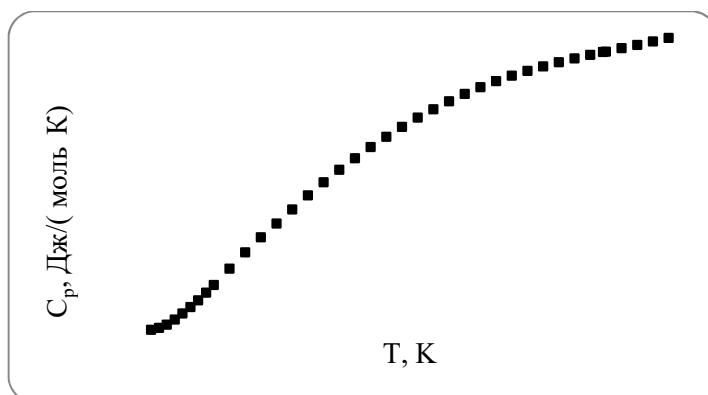


Рисунок 2. Низкотемпературная теплоемкость цирконата диспрозия со структурным типом флюорита.

В табл. 1 приведены рассчитанные термодинамические функции – энтропия, изменения энタルпии и приведенной энергии Гиббса для  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой флюорита при 298,15К.

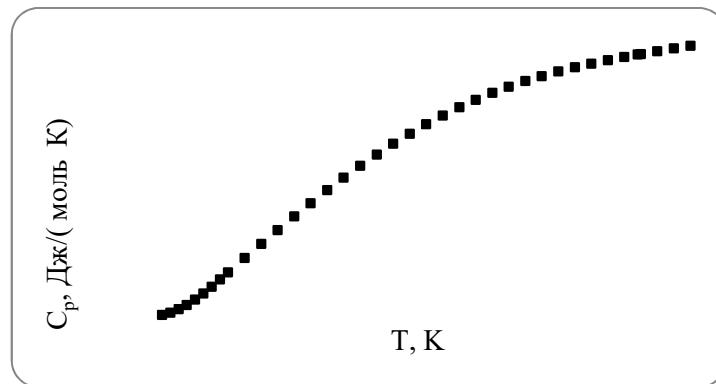


Рисунок 3. Низкотемпературная теплоемкость цирконата гольмия со структурным типом флюорита.

Таблица 1. Стандартные термодинамические свойства цирконатов лантаноидов\*).

Соединение	$C_p^0(298,15 \text{ K})$	$S^0(298,15 \text{ K})$	$\Phi^0(298,15 \text{ K})$	$H^0(298,15 \text{ K}) - H^0(0)$
	Дж/(К моль)			Дж/моль
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	231,2	247,1	114,0	39690
$\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	229,9	249,4	115,3	39980
$\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	224,7	249,1	117,2	39320

\*) Расчеты т/д функций выполнены без учета магнитных переходов в области 0-10 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект №16-14-10407  
Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

- [1] Шляхтина А.В. Щербакова Л.Г. Новые твердые электролиты в семействе пирохлоров. //Электрохимия. 2012. Т.48. №1. С.3-30.
- [2] Fergus J.W. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines.// Metallurgical and Mater. Trans. E. 2014. V. 1A P. 118-129.
- [3] П.А. Арсеньев, В.Б. Глушкова, А.А. Евдокимов. Соединения редкоземельных элементов: Цирконаты, гафнаты, ниобаты, tantalаты, антимонаты // М.: Наука, 1985 . С 24.

## GAVRIKOV A.V. CRYSTAL STRUCTURES AND THERMAL BEHAVIOUR OF NEW YTTRIUM(III) AND EUROPIUM(III) THIOCYANATE COMPLEXES WITH 2,2'-BIPYRIDINE AND 1,10-PHENANTHROLINE

Gavrikov A.V., Petrosyants S.P., Plyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V.

Russian Federation, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,  
[penguin1990@yandex.ru](mailto:penguin1990@yandex.ru)

*New molecular complexes  $[M(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2] \cdot 0.5(\text{bpy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[M(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2] \cdot \text{phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  with  $M(\text{III}) = Y, Eu$  have been synthesized. In each pair, the yttrium and europium complexes are isostructural and the metal coordination number (CN)*

*equals 8 in all cases. The thermal behavior of the compounds obtained was studied in an inert atmosphere in the range of 30 – 500°C. The thermal stability of complexes is determined by the presence of solvate molecules. In solvates with phen, elimination of coordinated water molecules is accompanied by phen transition from exo to endo coordination (170–220°C).*

## **КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВЫХ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III) С 2,2'- БИПИРИДИЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ**

**Гавриков А.В., Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
[penguin1990@yandex.ru](mailto:penguin1990@yandex.ru)

*Синтезированы новые молекулярные комплексы  $[M(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$ ,  $[M(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$  с M(III) = Y, Eu. В каждой паре комплексы иттрия и европия изоструктурны, во всех случаях КЧ металла 8. Исследовано термическое поведение полученных соединений в инертной атмосфере в интервале 30 – 500 °C. Термическая стабильность комплексов определяется наличием сольватных молекул, для сольватов с phen удаление координированных молекул воды сопровождается переходом phen из экзо- в эндокоординацию (170–220 °C).*

Трехзарядные катионы иттрия и лантанидов (Ln) относятся к жестким комплексообразователям (в классификации Пирсона [1]), наиболее прочные комплексы они формируют с N- или O-донорными лигандами. Большой ионный радиус катионов, а также преимущественно ионная природа связывания  $M^{3+}$  – лиганд проявляются в реализации больших (от 6 до 12) координационных чисел (КЧ) этих комплексообразователей. Классические бидентатные нейтральные лиганды, 2,2'-биридин (бру) и 1,10-фенантролин (phen), образуют с солями лантанидов координационные соединения разнообразного состава, в которых реализуются КЧ 8-10, а координационная геометрия зависит от стерических особенностей координированных ацидо-лигандов, среди которых тиоцианат-ион,  $NCS^-$ , занимает особое положение. Небольшой размер жесткого донорного атома азота и практически линейная конфигурация аниона позволяют получать тиоцианатные формы лантанидов с КЧ ≥ 6.

Известно, что координационные соединения РЗЭ проявляют интересные люминисцентные свойства и хорошую фотохимическую стабильность [2], что обуславливает принципиальную возможность их практического применения. Поэтому комплексное физико-химическое исследование новых координационных соединений этих металлов – в том числе, термических свойств каждого конкретного соединения – в настоящее время является актуальной задачей.

В настоящей работе мы использовали гидратированные тиоцианаты  $M(NCS)_3 \cdot 6H_2O$  ( $M = Y, Eu$ ) и  $Eu_3(H_2O)_{12}(EtOH)_3(NCS)_3$  [3] для синтеза молекулярных и анионных комплексов с N-гетероциклическими лигандами бру и phen в этанольных растворах. Все выделенные соединения охарактеризованы РСА и РФА, установлен диапазон их термической стабильности.

Взаимодействием тиоцианатаов иттрия и европия с бру в этаноле при соотношении реагентов бру:  $M \sim 3$  приводит к выделению молекулярных форм  $[M(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5bpy \cdot H_2O$ , (( $M = Y$  (1),  $Eu$  (2))) (рис. 1а). Из растворов тиоцианатов с phen при отношении phen:  $M \sim 3$  получены чистые образцы  $[M(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$  ( $M = Y$  (3),  $Eu$  (4)) (рис. 1б).

Термическое поведение новых комплексов исследовано в инертной атмосфере. Разложение изоструктурных комплексов  $[Y(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$  (1) и  $[Eu(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$  (2), устойчивых при комнатной температуре, идентично и протекает в три стадии (рис. 2а).

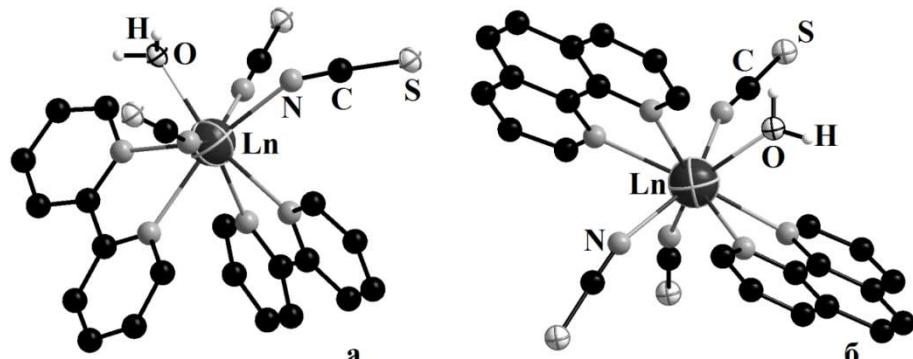


Рисунок 1. Молекулярная структура комплексов 1–2 (а) и 3–4 (б) (атомы водорода phen и bpy лигандов не показаны).

Первая стадия – удаление в два этапа сольватных (61–94°C для 1 и 60–98°C для 2) и координированных (101–130°C для 1 и 108–135°C для 2) молекул воды; в масс-спектре газовой фазы регистрируются соответствующие ионы:  $m/z=18 [H_2O]^+$  и  $m/z=17 [OH]^+$ .

Вторая стадия – удаление сольватного (внешнесферного) bpy (181–230°C для 1 и 190–250°C для 2); основные ионы в масс-спектре:  $m/z = 156 [C_{10}H_8N_2]^+$ ,  $m/z = 128 [C_{10}H_8]^+$ ,  $m/z = 78 [C_5H_4N]^+$ ,  $m/z = 51 [C_4H_3]^+$ .

Третья стадия имеет достаточно сложный характер. В температурном интервале 250–340°C, согласно масс-спектру газовой фазы ( $m/z = 156 [C_{10}H_8N_2]^+$ ,  $m/z = 128 [C_{10}H_8]^+$ ,  $m/z = 78 [C_5H_4N]^+$ ,  $m/z = 51 [C_4H_3]^+$ ) и величинам потери массы (43±1.5 и 39±1.5% для 1 и 2, соответственно), имеет место удаление координированного bpy, приводящее, вероятно, к образованию некоторого интермедиата, претерпевающего плавление (рис. 2а). При дальнейшем нагревании происходит деструкция тиоцианат-аниона (основные ионы, регистрируемые в масс-спектре газовой фазы:  $m/z = 58 [CNS]^+$ ,  $m/z = 46 [NS]^+$ ,  $m/z = 32 [S]^+$ ,  $m/z = 26 [CN]^+$ ,  $m/z = 12 [C]^+$  и  $m/z = 14 [N]^+$ ).

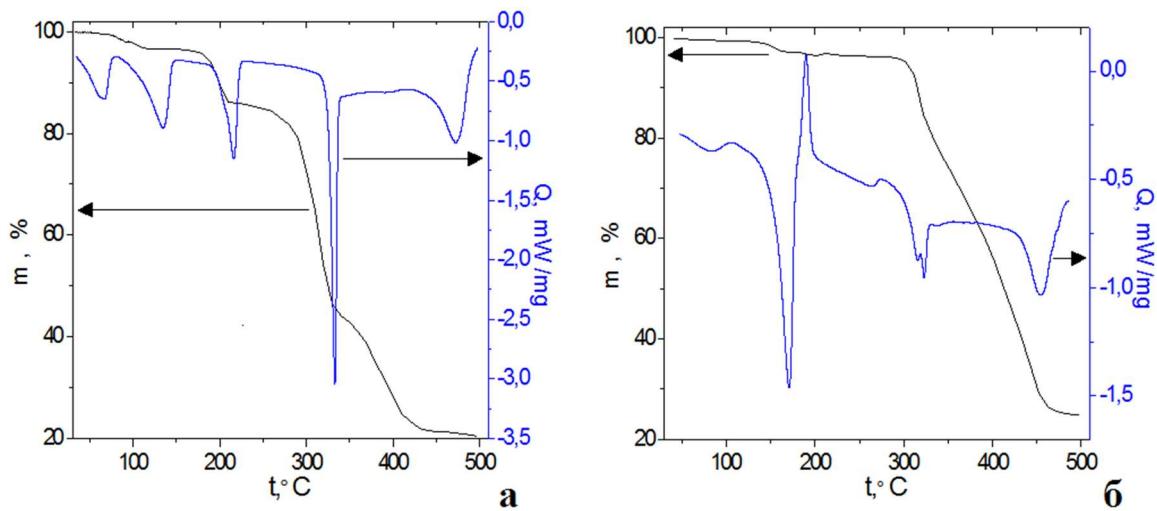


Рисунок 2. ДСК и ТГА кривые комплексов 1 (а) и 3 (б).

Интересно отметить иное термическое поведение комплексов  $[Y(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$  (**3**) и  $[Eu(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$  (**4**). Разложение этих изоструктурных, устойчивых при комнатной температуре комплексов, также идентично и протекает в две стадии (рис. 2б). Первая стадия – удаление (в два этапа) сольватных (71–94°C для **3** и 70–98°C для **4**) и координированных (131 – 160°C для **3** и 128 – 165°C для **4**) молекул воды. Потеря координированных молекул воды в соединениях **1** и **2** начинается при температурах на 20–30 °C ниже, чем в **3** и **4**.

Дальнейшее нагревание, в отличие от **1–2**, приводит к значительному экзотермическому эффекту ( $t_{\text{нач}} = 172$  и 165°C для **3** и **4**, соответственно), не сопровождающему изменением массы образца (рис. 2б). Массы полученных интермедиатов сохраняют постоянство до температуры 290 и 275°C для **3** и **4**, соответственно.

Полученные результаты позволяют предполагать, что удаление координированной воды приводит к вхождению во внутреннюю сферу металла сольватного phen. Для подтверждения этого факта был выделен интермедиат, полученный при нагревании комплекса **3** до 200°C. Рентгенографическое исследование этого продукта дегидратации показало образование новой фазы.

Выше  $290 \pm 5$  °C начинается удаление координированного phen (масс-спектр газовой фазы:  $m/z = 180 [C_{12}H_8N_2]^+$ ,  $m/z = 153 [C_{11}H_8N]^+$ ,  $m/z = 90 [C_6H_4N]^+$ ,  $m/z = 53 [C_4H_5]^+$ ). При дальнейшем нагревании ( $t > 400$ °C) происходит деструкция тиоцианат-анионов.

Таким образом, термическая стабильность комплексов **1–4** определяется наличием и природой сольватных молекул. Для комплексов **3** и **4** удаление молекул воды из координационной сферы металла сопровождается вхождением в его координационную сферу сольватной молекулы phen. Переход молекул phen из экзо- в эндокоординацию под воздействием температуры, возможно, характерен именно для конденсированных диниминов, что подтвердилось нами в предварительных экспериментах с гомологом phen – 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-10407

1. R.G. Pearson, J. Chem. Educ. **45** (1968) 581.
2. Ana de Bettencourt-Diass, Patric S. Barber, and Subha Viswanathan, Coord. Chem. Rev. **273–274** (2014) 165.
3. S. Petrosyants, Z. Dobrokhotova, A. Ilyukhin, N. Efimov, Y. Mikhлина and V. Novotortsev, Inorg. Chim. Acta. **434** (2015) 41.

### **GOSTEVA A.N. THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEXES [CR(UR)<sub>6</sub>][COL<sub>6</sub>]·NH<sub>2</sub>O (L=1/2C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>,CN<sup>-</sup>)**

**<sup>1</sup>Gosteva A.N., <sup>1</sup>Semushina Ju.P., <sup>1</sup>Domonov D.P., <sup>1</sup>Pechenyuk S.I., Zolotarev**

<sup>1</sup>Russian Federation, Apatity, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS, [pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru](mailto:pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru)

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint-Petersburg, Saint Petersburg State University,  
[aazolotarev@gmail.com](mailto:aazolotarev@gmail.com)

*It is described the comparative study of the synthesis, properties and thermolysis of double complexes [Cr(ur)<sub>6</sub>][CoL<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O in air, argon and hydrogen atmosphere. The analysis of thermolysis gaseous and solid products shows that the main gaseous thermolysis products are*

*urea, ammonia, CO, CO<sub>2</sub> and acids, comprising nitrogen and carbon (HCN, HCNO). Solid thermolysis products are the mixture of central ion oxides in air, Co+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+amorphous carbon in argon and Co+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in hydrogen.*

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ [CR(UR)<sub>6</sub>][COL<sub>6</sub>]·NH<sub>2</sub>O (L=1/2C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>,CN<sup>-</sup>)

<sup>1</sup>Гостева А.Н., <sup>1</sup>Семушкина Ю.П., <sup>1</sup>Домонов Д.П., <sup>1</sup>Печеник С.И., <sup>2</sup>Золотарев А.А.

<sup>1</sup>Россия, г. Апатиты, Институт химии и технологий редких элементов и минерального сырья И.В. Тананаева Кольского Научного центра РАН, [pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru](mailto:pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru)

<sup>2</sup>Россия, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Государственный Университет,  
[aazolotarev@gmail.com](mailto:aazolotarev@gmail.com)

*Описано сравнительное изучение синтеза, свойств и термолиза двойных комплексов [Cr(ur)<sub>6</sub>][CoL<sub>6</sub>]·nH<sub>2</sub>O в атмосфере воздуха, аргона и водорода. Анализ газообразных и твердых продуктов термолиза комплексов показал, что основными газообразными продуктами термолиза являются мочевина (ur), амиак, CO, CO<sub>2</sub> и кислоты, содержащие азот и углерод (HCN, HCNO). Твердыми продуктами термолиза являются: смесь оксидов центральных ионов в атмосфере воздуха, Co+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+аморфный углерод в атмосфере аргона и Co+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере водорода.*

Двойные комплексные соединения (ДКС) являются перспективными прекурсорами для получения биметаллических порошков. Ранее установлено, что природа биметаллических твердых продуктов термолиза ДКС сильно зависит от того, в какой газовой среде проводится термолиз. Известно [1,2], что при термолизе ДКС, содержащих [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3(4)-</sup>, часть координированных CN<sup>-</sup>-ионов выделяется в виде газообразной HCN, а оставшаяся часть реагирует в зависимости от природы газовой среды. В атмосфере воздуха цианогруппы сгорают до CO или CO<sub>2</sub>, азота и оксидов азота, а в твердом остатке после прокаливания остаются оксиды центральных ионов (ц.и.). В инертной атмосфере значительная часть углерода цианогрупп остается в твердой фазе, а азот выделяется в виде N<sub>2</sub>. В твердом остатке могут быть как металлы, так и оксиды. В атмосфере H<sub>2</sub> цианогруппы целиком или частично превращаются в NH<sub>3</sub> и углеводороды (УВ) [3], а металлы, кроме хрома, восстанавливаются. ДКС, содержащие оксалат-ионы, позволяют получить биметаллические порошки, в меньшей степени загрязненные продуктами термолиза. Здесь изучен термолиз двух аналогичных комплексов, содержащих в анионе кобальт как ц.и., а в качестве лиганда CN<sup>-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы.

Целью работы было установить, как распределяются углерод и азот в твердых и газообразных продуктах при термолизе в различных газовых средах, а также сравнить поведение этих ДКС с поведением аналогичных комплексов, содержащих в анионе железо, а не кобальт.

Изучаемые ДКС получали путем смешивания растворов эквивалентных количеств катионного и анионного монокомплексов. Полученные ДКС были охарактеризованы элементным анализом, методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, кристаллооптики и ИК-спектроскопии. Состав полученных веществ хорошо соответствует указанным формулам: [Cr(ur)<sub>6</sub>][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**I**) и [Cr(ur)<sub>6</sub>][Co(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O (**II**). ДКС представляют собой светло-зеленые кристаллы.

Кристаллические структуры ДКС **I** и **II** имеют триклиновую сингонию, являются островными и весьма сходны между собой<sup>1</sup>. Между катионами и анионами существуют

<sup>1</sup> Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

водородные связи между аминогруппами ur и кислородом координированного оксалата. Водородными связями присоединены к этим же группам молекулы воды, которая играет роль дополнительных мостиков. Координационное окружение ц.а. представляет собой практически правильные октаэдры, состоящие из атомов кислорода в ДКС **I** в катионе и анионе и атомов углерода в анионе в ДКС **II**. Пример формульной единицы структуры приведен на рисунке 1.

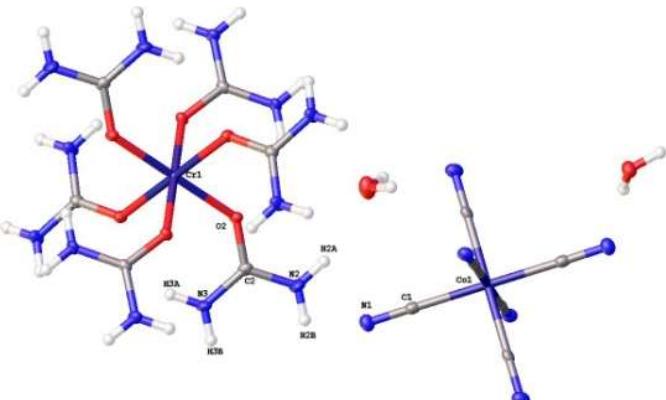


Рисунок 1. Элемент структуры ДКС  $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Термический анализ в атмосфере воздуха и аргона выполняли на приборе Netzsch STA 449C, газообразные продукты исследовали с помощью газоанализатора МАГ (содержание CO и CO<sub>2</sub>). Термолиз производили в проточном трубчатом кварцевом реакторе, вставленном в трубчатую печь. Газообразные продукты, кроме того, улавливали растворами HCl и щелочным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Путем анализа этих растворов определяли количество выделившегося CO<sub>2</sub>, амиака, оксидов азота, суммы HCN и HCNO. Твердые остатки термолиза изучены методом РФА и химического анализа.

Результаты исследования процесса термолиза и его продуктов показали, что во всех трех газовых средах одним из основных продуктов термолиза является неразложившаяся мочевина, которая возгоняется и конденсируется в виде белых кристаллов в холодном конце реакторной трубы. В атмосфере воздуха в виде CO<sub>2</sub> выделяется до 60% содержащегося в соединении углерода для ДКС **I**, для **II** - около 50% и 5-6% в виде CO. Около 50% азота для ДКС **I** выделяется в виде амиака, и только около 30% для ДКС **II**. В виде суммы углеродсодержащих кислот при этом выделяется 25-30% азота. Исходя из баланса по углероду, в неизмененном виде выделяется 40-50% координированной мочевины. Твердыми продуктами термолиза в обоих случаях являются сложные оксиды состава CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Остаточное содержание углерода при температуре 500°C составляет 0,1-0,3%.

В атмосфере аргона имеет место наиболее сильное различие между поведением ДКС **I** и **II**. Исходя из баланса по углероду и азоту, около половины ur выделяется в неизмененном виде для обоих соединений. ДКС **I** в атмосфере аргона выделяет в виде амиака около 60% содержащегося в нем азота и только около 20% в виде HCNO. В виде CO<sub>2</sub> выделяется для **I** около 33% углерода, ~9% исходного углерода остается в остатке от прокаливания. Найдено также, что ¼ всего содержащегося в соединении углерода выделяется в виде CO.

В случае **II** в атмосфере аргона в виде NH<sub>3</sub> выделяется 16% азота, в виде смеси кислот 11%. Количество CO<sub>2</sub> незначительно, по-видимому, преобладает CO. 28% углерода от исходного содержания остается в остатке от прокаливания. Исходя из данных термического анализа (рисунок 2), значительная часть азота (~25% от общего содержания)

выделяется в свободном состоянии в области температур 600-675°C. Для обоих ДКС РФА обнаруживает в остатке от прокаливания в атмосфере аргона смесь металлического кобальта и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

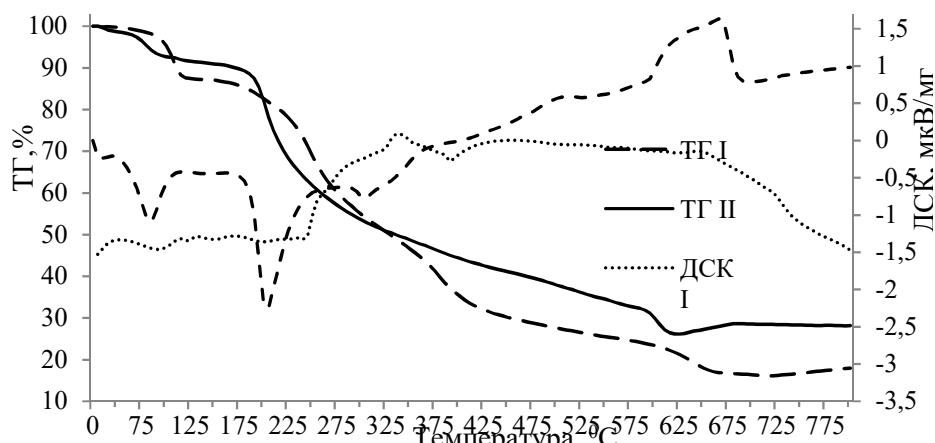


Рисунок 2. Кривые термического анализа I и II в атмосфере аргона

Этот же продукт прокаливания в случае обоих ДКС получается и в атмосфере водорода. Однако, примесь углерода при этом не превышает 0,5%. В обоих случаях в числе газообразных продуктов есть CO<sub>2</sub>, обязанный своим происхождением угл, а для I – также и оксалат-иону. Из общего количества собранного углерода, из 57% для I 26% связаны с азотом в виде HNCO, а для II из 42% углерода 26% в виде смеси HCNO и HCN. В виде CO<sub>2</sub> найдено 30 и 16 % углерода для I и II, соответственно. Для I удалось собрать около 92% азота, в том числе 66% в виде аммиака, а для II – 68% и 50% соответственно. Видно, что потеря углерода и азота в виде неразложившейся угл здесь ниже, чем в атмосфере аргона. Ранее было установлено [3], что и циано-, и оксалатогруппы в атмосфере водорода подвергаются частичному гидрированию, поэтому потеря углерода здесь может быть в виде углеводородов. Видно, что эта потеря для II выше, чем для I.

Из полученных данных видно, что координированная мочевина в обоих комплексах при термическом разложении ведет себя практически одинаково. Замена железа на кобальт в состав ДКС не оказывает заметного влияния на ход термолиза, как оксалатного, так и цианидного ДКС. Чистота продуктов восстановления также одинакова.

1. S. Kohata, M. Asakawa, T. Maeda et al., *Analyt. Sci.*, 1986, v. 2, p.325-330
2. С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Шимкин и др., *Росс. хим. журнал*, 2015, вып.4, с.85
3. С.И. Печенюк, Д.П. Домонов, А.А. Аведисян, С.В. Икорский, *Журн. неорг. хим*, 2010, т. 55, с. 788

## EGOROV V.M. DIMENSIONAL EFFECT UNDER CRYSTALLIZATION OF BISMUTH V.M.Egorov, O.Yu.Uryupin, Yu.V.Ivanov

*Russia, St.Petersburg, Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences  
[victor\\_egorov1@inbox.ru](mailto:victor_egorov1@inbox.ru)*

*With the help of differential scanning calorimetry (DSC) the dependence of crystallization temperature on dimensions of Bi microparticles is studied. It is shown that the dependence for the particles with a radius higher than 10  $\mu\text{m}$  can be approximated by a logarithmic function.*

## РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВИСМУТА

**В.М. Егоров, О.Н. Урюпин, Ю.В. Иванов**

Российская Федерация, г. С.-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе  
РАН,

e-mail: [victor\\_egorov1@inbox.ru](mailto:victor_egorov1@inbox.ru)

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измерена зависимость температуры кристаллизации микрочастиц висмута от их размера. Показано, что для частиц с радиусами, большими 10  $\mu\text{m}$ , эта зависимость может быть аппроксимирована логарифмической функцией.*

Температуры плавления и кристаллизации наночастиц висмута в свободном состоянии и в составе композитных соединений многократно измерялись различными методами [1-5]. Значительно меньше внимания уделяется измерениям температуры кристаллизации  $T_c$  микрочастиц висмута с характерными размерами  $< 100$  мкм. Особенно интересна переходная область размеров  $0.1 < r < 50$  мкм, которая практически не исследована. В данной работе методом ДСК измерена зависимость температуры кристаллизации микрочастиц висмута от их радиуса, изменяющегося в интервале от 1 до 600  $\mu\text{m}$ .

Для приготовления образцов использовался висмут чистотой 99.99%, который дополнитель но подвергался зонной очистке. Из него изготавливались образцы двух типов. Первый тип – это относительно крупные частицы массой от 0.1 до 10 мг. Для приготовления образцов второго типа висмут предварительно растирался в алюндовой ступке и просеивался. Для предотвращения слипания частиц висмута, состоящий из них порошок смешивался с небольшим количеством порошка графита.

Последний не образует химических соединений с висмутом и обеспечивает сохранение его чистоты при кристаллизации. После плавления порошка и измерения при охлаждении зависимости его теплоемкости от температуры (экзотермический пик кристаллизации) исследовалось статистическое распределение сформировавшихся частиц по размерам. Для этого порошок высыпался на предметное стекло оптического микроскопа и фотографировался ряд участков россыпи.

Одна из таких фотографий показана на рис.1. Последующая компьютерная обработка фотографий позволила определить размеры 270 частиц, попавших в поле зрения микроскопа. Это исследование выявило разброс радиусов частиц висмута в интервале от 0.5 до 50 мкм. Гистограмма распределения масс частиц висмута по размерам представлена на рис.1.

Для исследования влияния размерного фактора на температуру кристаллизации висмута была выбрана серия образцов массой от 0.2 до 8.2 мг. Образцы с известными массой и размером нагревались выше температуры плавления, после чего охлаждались со скоростью 5 К/мин.

На рис. 2 для примера представлены кривые ДСК трех образцов. По мере уменьшения веса образца пики кристаллизации смещаются в сторону низких температур, амплитуда пика уменьшается. Калориметр позволял надежно фиксировать пик кристаллизации образцов массой до 0,2 мг. Температуры кристаллизации образцов этой серии (температуры положения пиков на кривых ДСК) представлены на рис. 4. Им

соответствует интервал радиусов частиц примерно от 0.1 до 0.6 mm.

Температура кристаллизации более мелких частиц висмута определялась следующим методом. В качестве образца использовался порошок висмута массой 7.8 мг.

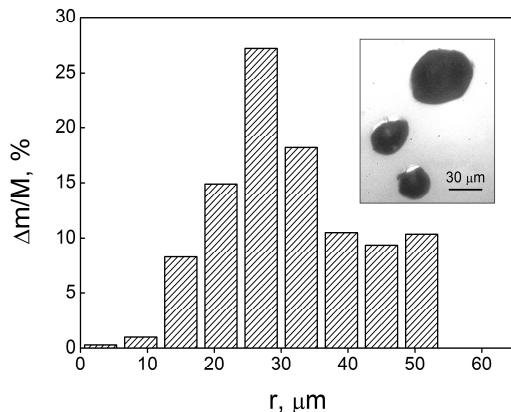


Рис.1 Гистограмма распределения масс частиц висмута по размерам

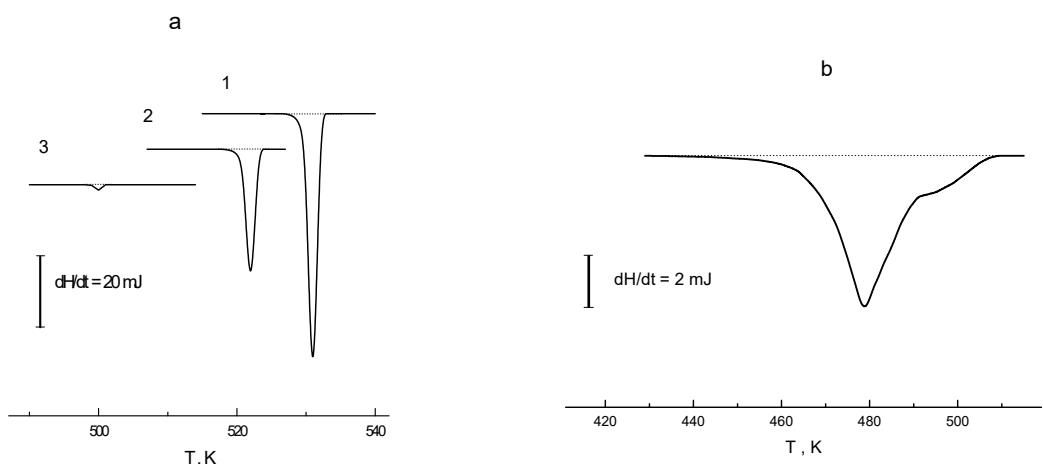


Рис.2 Кривые ДСК образцов массой 8,2 мг (кривая 1), 4,5 мг (2) и 0,45 мг (3)

Рис.3 Кривая ДСК порошка висмута массой 7.8 мг

Измеренная кривая ДСК, представленная на рис. 3, демонстрирует широкий экзотермический пик в интервале температур 431-508 К. Уширение этого пика объясняется распределением частиц порошка по размерам. Гистограмма распределения масс частиц висмута по размерам показана на рис. 1. Полученные данные позволили определить зависимость  $T_c(r)$  для частиц порошка. Процедура обработки подобных экспериментальных результатов предложена в работе [6]. Температура кристаллизации частиц порошка висмута как функция их радиуса изображена на рис. 4. Следует отметить две особенности представленных результатов. Во-первых, сегмент кривой, описывающий частицы порошка,

смещен в область более высоких температур по сравнению с участком зависимости, соответствующим "крупным" частицам. Этот разрыв зависимости, скорее всего, возник из-за подмешивания в порошок висмута небольшого количества порошка графита.

Вторая особенность представленных данных – это изменение функциональной зависимости  $T_c(r)$  вблизи значения  $r \approx 10$  мг. В области больших значений радиуса температура кристаллизации неплохо описывается логарифмической функцией. Однако в интервале 1-10 мг наклон кривой  $T_c(r)$  уменьшается. С одной стороны, такое поведение функции может быть обусловлено неточностью измерения низкотемпературного «хвоста» зависимости  $C_p(T)$ , так как энталпия кристаллизации порошка при уменьшении температуры стремится к нулю. С другой стороны, полученные данные неплохо коррелируют с результатами измерений других авторов [1-5], также представленными на рис. 4 в виде полых (не закрашенных) значков. В частности, измеренная в работе [7] температура кристаллизации наночастиц висмута ( $r \sim 100$  нм) на графитовой подложке медленно убывала с ростом радиуса. Можно предположить, что в интервале размеров частиц от 50 нм до 5 мкм изменяется механизм образования зародышей новой фазы.

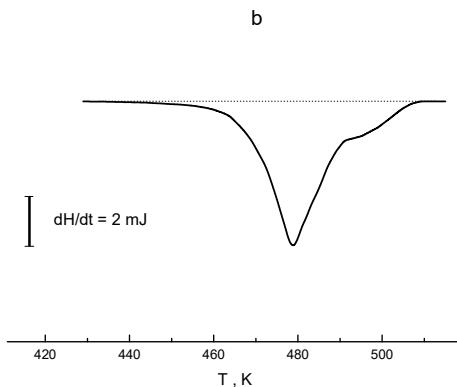


Рис.4 Зависимость температуры кристаллизации висмута от радиуса частиц.

Представленные результаты показывают, что переохлаждение не только наночастиц, но и микрочастиц висмута может превышать сотню градусов Кельвина. Температура кристаллизации относительно больших микрочастиц в зависимости от радиуса может быть аппроксимирована логарифмической функцией. Однако во всем интервале размеров частиц, изученном в данной работе и публикациях других авторов, зависимость  $T_c(r)$  не удается описать одной монотонной функцией.

- [1] H.W. Sheng, K. Lu, E. Ma. Acta Mater. **46**, 5195 (1998).
- [2] G. Kellermann, A.F. Craievich. Phys. Rev. B **65**, 134204 (2002).
- [3] G. Kellermann, A.F. Craievich. Phys. Rev. B **78**, 054106 (2008).
- [4] E.A. Olson, M.Yu. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, and L.H. Allen. J. Appl. Phys. **97**, 034304 (2005).
- [5] M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali. J. Appl. Phys. **99**, 123516 (2006).00
- [6] M. Zhang, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, and L.H. Allen. Phys. Rev. B **62**, 10548 (2000).
- [7] M.K. Zayed, H.E. Elsayed-Ali. J. Appl. Phys. **99**, 123516 (2006).



## **EISINAS A. THE STUDY OF C<sub>P</sub> DETERMINATION OF HYDROTALCITE INTERCALATED WITH HEAVY METAL IONS**

**Zadaviciute S., Bankauskaitė A., Baltakys K., Eisinas A.**

Lithuania, Kaunas, University of Technology, anatolijus.eisinas@ktu.lt

*The influence of adsorption temperature on heavy metal intercalation and their effect on hydrotalcite specific heat capacity was examined. It was determined that the adsorption temperature was a key factor, which affected the uptake of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions by hydrotalcite samples as well as their stability and heat capacity.*

Contamination of water and soil by heavy metals has been a serious environmental problem. There are two major strategies to improve the quality of the water systems and soils: removal of heavy metals and their irreversible immobilization, which usually are achieved by applying adsorption [1, 2]. Recent studies illustrated that due to versatility, simplicity, easily tailored properties and low cost of layered double hydroxides they can be effective for immobilizing heavy metals [3]. The harmful effect of higher concentrations of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions in water is well-known, however, they play an important role as active components in LDHs-derived catalysts [4, 5]. In many fields, the physical and chemical properties of LDHs precursors are key factors affecting their application [6]. The specific heat basically represents the thermal storage capacity of a system, but it is also useful to calculate other related quantities like dynamic thermal conductivity and diffusivity [7]. However, the literature concerning the measurements of specific heat capacity of pure and intercalated with heavy metals hydrotalcite is scarce.

For this reason, **the aim of this work** is to evaluate the influence of adsorption temperature on heavy metal intercalation as well as to examine their effect on hydrotalcite specific heat capacity.

Hydrotalcite samples were prepared via hydrothermal method: MgCO<sub>3</sub> ("Eurochemicals", Slovakia, purity 99 %)- and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which has been produced by burning aluminium hydroxide ("Stanchem", Poland, purity 99 %) at 475 °C for 5 hours, in molar ratio of Mg/Al = 2- were dissolved in deionized water. The mixtures were transferred to autoclave for hydrothermal treatment in stirred suspensions at 200 °C for 3 h. After isothermal curing, the products were filtered, rinsed with ethyl alcohol to prevent carbonization of materials, dried at 50 ± 5 °C, and put through a sieve with a 80-μm mesh. The simultaneous adsorption was carried out at 25, 35 and 45 °C in the thermostatic absorber Grant SUB14 by stirring 1 g of hydrotalcite sample in 100 ml of aqueous solutions containing 0.25 g·Me/dm<sup>3</sup> (where Me is Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> ions, respectively) for 30 min. The percentage of ion exchange was determined on the basis of the variations in the concentration of the cations both in the solution and in adsorbent by using a Perkin-Elmer AAnalyst 4000 spectrometer. The products after synthesis and simultaneous adsorption were examined by applying a D8 Advance diffractometer for the collection of X-ray powder diffraction (XRD) data, Linseis STA PT1000 – for simultaneous thermal analysis (STA), and Netzsch DSC214 Polyma– for differential scanning calorimetry (DSC).

It was determined that after 3 hours of isothermal curing at T = 200 °C hydrotalcite (*d*-spacing – 0.751, 0.379, 0.256 nm; endothermic effects at 246, 320, 433 and 576 °C), boehmite (*d*-spacing – 0.610, 0.317, 0.185 nm; endothermic effects at 320 and 433 °C) and magnesite (*d*-spacing – 0.276, 0.251, 0.210 nm; endothermic effect at 576 °C) were formed in the synthesis products (Fig. 1).

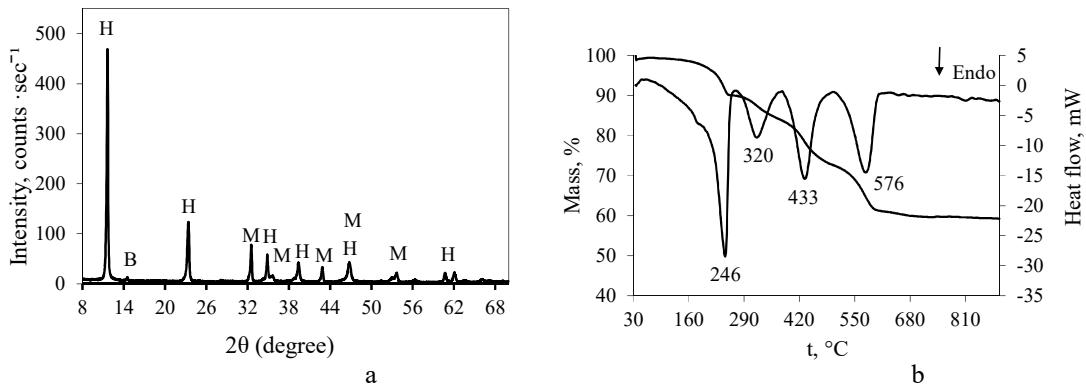


Figure 1. X-ray diffraction patterns (a) and simultaneous thermal analysis curves (b) of synthesis products. Indices: H – hydrotalcite, M – magnesite, B – boehmite

The results of simultaneous adsorption at different operating temperature revealed that the latter parameter had a significant influence on the uptake of heavy metals by hydrotalcite samples. After 30 min of simultaneous adsorption, the total amount of adsorbed Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> ions decreased by increasing the operating temperature up to 45 °C: from 19.48 to 14.63 mg Cu<sup>2+</sup> g<sup>-1</sup> and 24.36 to 18.54 mg Cr<sup>3+</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. Meanwhile, in a case of Co<sup>2+</sup> ions, the mentioned process was more complex. The increment at 35 °C as well as decrement at 45 °C in adsorption capacity of hydrotalcite for mentioned ions was observed (Fig. 2).

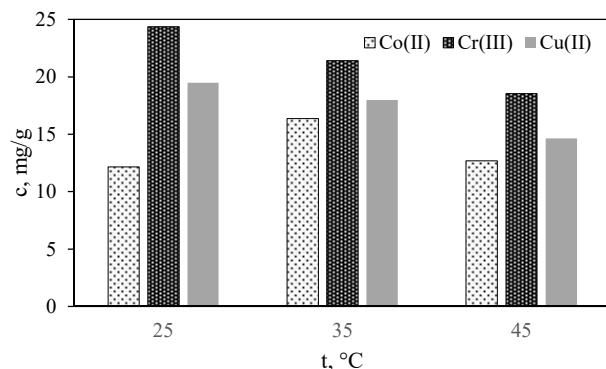


Figure 2. The total amount of adsorbed metal ions after 30 min of simultaneous adsorption in a 25 – 45 °C temperature range

In order to identify the stability of both adsorbents, the products after adsorption were explored. It was determined that, at 25 °C, the structure of hydrotalcite remained stable and no other compounds were identified in XRD pattern (Fig. 3, a). Meanwhile, when the temperature was increased to 35 °C, the partial destruction of the latter compound proceeded, because the intensity of the main diffraction peak of hydrotalcite (*d*-spacing – 0.751 nm) decreased from 454 to 317 a. u. (Fig. 3, b).

However, no admixtures were identified in XRD pattern (Fig. 4, b). It should be underlined that at higher operating temperature (45 °C), not only the cation, but also anion adsorption proceeded: alongside hydrotalcite other LDH with intercalated NO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions was formed. This can be explained by the accelerated mobility of ions, which resulted in reduced adsorption capacity of heavy metals (Fig. 3, c).

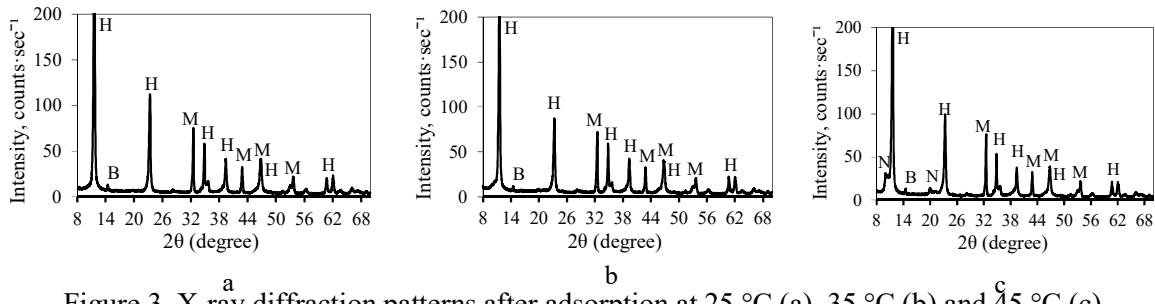


Figure 3. X-ray diffraction patterns after adsorption at 25 °C (a), 35 °C (b) and 45 °C (c) temperatures. Indices: H – hydrotalcite, M – magnesite, B – boehmite, N – magnesium aluminum nitrate hydroxide hydrate

Meanwhile, in a second part of this work, the effect of intercalated heavy metal ions on hydrotalcite specific heat capacity was investigated. It was determined that both the presence of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions into the structure of the latter compound and the adsorption temperature, played an important role on specific heat capacity of hydrotalcite (Fig. 4).

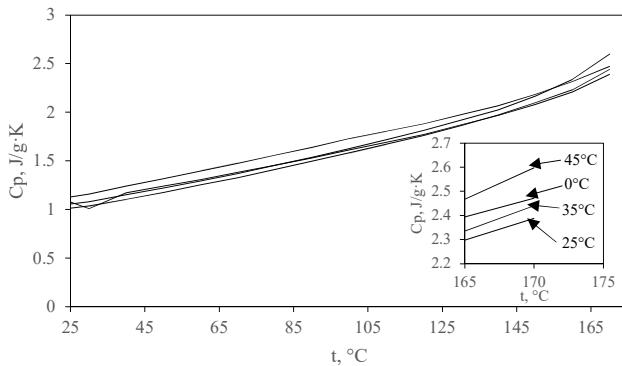


Figure 4. The adsorption temperature dependence on the specific heat capacities of pure and intercalated with heavy metal hydrotalcite samples

Due to the intercalation of mentioned ions, in comparison with as-synthesized hydrotalcite ( $C_p = 2.47 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) sample, the lower values of  $C_p$  were obtained at 25 °C ( $C_p = 2.39 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and 35 °C ( $C_p = 2.44 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) temperatures. Meanwhile, after 30 min of adsorption at 45 °C, because of the formation of new LDH, the value of specific heat was higher and equal to  $2.60 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Thus, the adsorption temperature as well as the nature of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions had a significant influence on the uptake of mentioned ions by hydrotalcite samples: the total amount of adsorbed  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions decreased by increasing the operating temperature to the highest (45 °C). Meanwhile, in a case of  $\text{Co}^{2+}$  ions, an increment at 35 °C and a decrement at 45 °C in the maximum amount of adsorbed ions were noticed, which can be explained by the competitiveness of divalent metal cations in reaction media. Moreover, the adsorption temperature was also a key factor, which affected both the stability of adsorbent and its heat capacity. When the mentioned parameter was increased from 25 to 35 °C, the structure of hydrotalcite became unstable. However, the different phenomenon occurred at higher operating temperature (45 °C): not only a cation, but also an anion adsorption proceeded. It was determined that at 25 °C and 35 °C, due to the intercalation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions into the structure of this compound, the lower values of  $C_p$  were obtained: 2.39 and  $2.44 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , respectively. Meanwhile, when operating temperature was increased to 45 °C, the highest specific heat capacity was reached ( $C_p = 2.60 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

1. Sun M, Xiao Y, Zhang L, Gao X, Yan W, Wang D, Su J. High uptake of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup> on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures. *Chem Eng J.* 2015;272:17–27.
2. Brown L, Seaton K, Mohseni R, Vasiliev A. Immobilization of heavy metals on pillared montmorillonite with a grafted chelate ligand. *J Hazard Mater.* 2013;261:181–187.
3. Lafi R, Charradi K, Djebbi MA, Amara ABH, Hafiane A. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide. *Adv Powder Technol.* 2016;27:232–237.
4. Fahel J, Kim S, Durand P, André E, Carteret C. Enhanced catalytic oxidation ability of ternary layered double hydroxides for organic pollutants degradation. *Dalton Trans.* 2016; doi:10.1039/C6DT00441E.
5. Bain J, Cho P, Voutchkova-Kostal A. Recyclable hydrotalcite catalysts for alcohol imination via acceptorless dehydrogenation. *Green Chem.* 2015; doi:10.1039/C5GC00312A.
6. Nichitus S, Calin G, Burlui A, Stadoleanu C, Burlui V. Layered Double Hydroxides (LDHs) Type Materials Used in Water Treatment. *Innovat Mater Engin Res.* 2015; doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.660.273
7. Barbés B, Páramo R, Blanco E, Casanova C. Thermal conductivity and specific heat capacity measurements of CuO nanofluids. *J Therm Anal Calorim.* 2014;115:1883–1891.

## **EISINAS A. HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF CALCIUM ALUMINUM HYDRATE – BASED ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF CO<sub>2</sub>**

**Donėlienė J., Eisinas A., Baltakys K., Urbutis A.**

Lithuania, Kaunas, University of Technology, anatolijus.eisinas@ktu.lt

*In this work the capture of CO<sub>2</sub> by Al-based CaO adsorbent, which was prepared from natural calcined lime and synthetic calcium aluminum hydrate, was investigated. It was determined that the synthetic CAH additive had a positive effect on the thermal stability of mentioned adsorbent, because in a 650–750 °C temperature range mayenite remains stable. Moreover, the uptake of CO<sub>2</sub> by Al-based CaO adsorbent only slightly decreased from 0.358 to 0.337 g<sub>(CO<sub>2</sub>)g<sup>-1</sup><sub>(ads)</sub></sub>.*

Global emission of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) – the largest source of man-made greenhouse gas (GHG) emissions – stood at 32.1 billion tonnes in 2015 [1, 2]. The main disadvantages of the CO<sub>2</sub> storage and utilization technologies are that only small amount of CO<sub>2</sub> can be stored or fixed compared to the order of magnitude of carbon emissions and some of the technologies such as oceanic CO<sub>2</sub> storage and mineral carbonation are still in the research phase [3].

Due to their potential for regeneration, calcium based compounds can be used as adsorbents for cyclic calcination/carbonation processes according to the following reaction: CaO+CO<sub>2</sub>↔CaCO<sub>3</sub> [4–5]. In this case, mostly natural calcium-based minerals, such as limestone or dolomite, are applied as precursors for the preparation of CaO-based adsorbents [6]. However, their reactivity decreases after several cycles of calcination and carbonation due to deactivation of CaO, i. e. the loss of active sites on the surface of mentioned adsorbent. For this reason, most of the researches keep their focuses on tailoring the properties of such compounds by applying different synthesis methods.

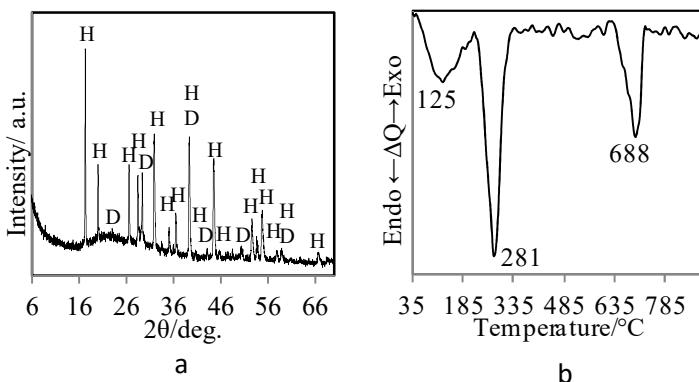
Recently, the hydrothermal synthesis is proven to be an effective alternative for the preparation of CaO-based adsorbents from various precursors, which include calcium aluminum hydrates (CAH). However, the literature concerning the influence of hydrothermally prepared

CAH on the thermal behavior of calcium based adsorbents in a 600–1000 °C temperature range is scarce.

For this reason the aim of this work is to investigate the thermal stability of synthetic calcium aluminum hydrate and apply it for the production of Al-based CaO adsorbent in order to capture CO<sub>2</sub>.

In this work Al-based CaO adsorbent was prepared in a laboratory grinding mill by wet grinding natural calcinated lime (“Naujasis kalcitas”, Lithuania) and synthetic CAH sample ((CaO)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>) which was synthesized in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system by hydrothermal treatment at low temperature (130 °C) as previously reported in our work [7]. Synthetic CAH sample consists of calcium aluminum hydrate (PDF No. 77-0240; *d*-spacing – 0.513, 0.444, 0.336, 0.204, 0.174 nm, endothermic effects at ~125 and ~281 °C) and CaCO<sub>3</sub> (PDF No. 04-012-0489; *d*-spacing – 0.304; 0.191 nm, endothermic effects at 688 °C) (Fig. 1).

The synthesized products and adsorbent were characterized by powder X-ray diffraction analysis (XRD, D8 Advance diffractometer), simultaneous thermal analysis (STA, Linseis STA PT1000).

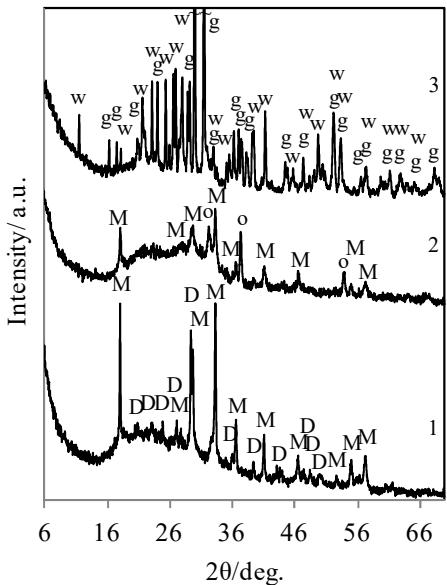


**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns (a) and DSC curves (b) of synthesis products after 8 h of isothermal treatment at 130 °C temperature, when the molar ratios were CaO/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.55 and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.15. Indexes: H – calcium aluminum hydrate, D – calcium carbonate.

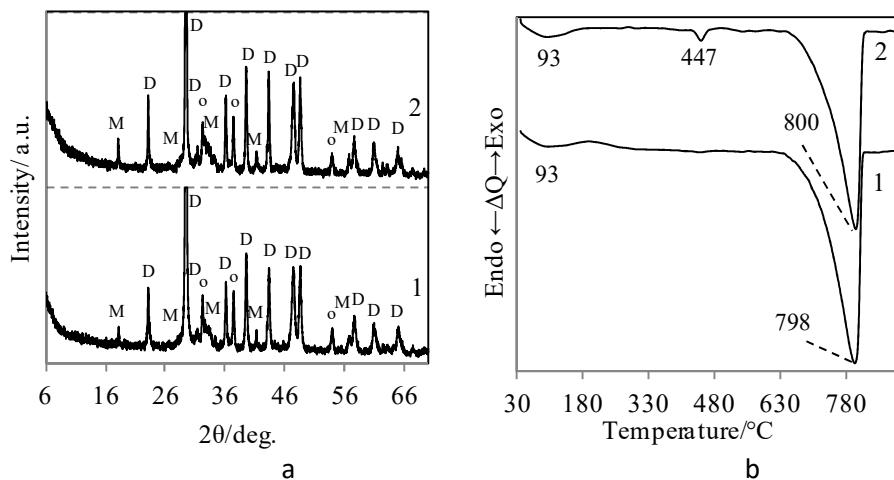
It was determined that the crystal structure of synthetic calcium aluminum hydrate was already destroyed after 1 h of calcination at 350°C, because diffraction peaks characteristic to mayenite and CaCO<sub>3</sub> were observed in XRD patterns (Fig. 2, curve 1). The intensities of mentioned compounds' diffraction maximums were significantly decreased with increasing calcination temperature (750 °C), leading to the amorphization of mayenite and the decomposition of CaCO<sub>3</sub> (Fig. 2, curve 2). Meanwhile, at both temperatures, a broad basal reflection, in 14°–36° diffraction angles range, was noticed which could be assigned to an amorphous structure compounds (Fig. 2, curves 1 and 2). At 1000 °C temperature mayenite fully recrystallized into gehlenite and wollastonite was observed in the products (Fig. 2, curve 3).

In order to investigate the capture of CO<sub>2</sub>, Al-based CaO adsorbent was prepared from natural calcined lime and synthetic CAH sample (CaO:CAH = 75:25). After wet milling, the suspension was filtered and calcined for 1 h at 750 °C. The adsorption capacity of Al-based CaO adsorbent was tested in 8 cycles of sorption-desorption. The results showed that mayenite remains stable (Fig. 3, curve 2) and, as expected, the uptake of CO<sub>2</sub> by prepared adsorbent only slightly decreased from 0.358 to 0.337 g(CO<sub>2</sub>)g<sup>-1</sup>(ads) (Fig. 3, b) [8, 9].

It should be underlined that, in the future research, the variation of the Al-based CaO adsorbent structural properties and its kinetic parameters of CO<sub>2</sub> capture will be explored.



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of calcined samples for 1 h at 350 °C (curve 1), 750 °C (curve 2), and 1000 °C (curve 3) temperatures. Indices: M – mayenite, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (PDF No. 48-1882, *d*-spacing – 0.4910, 0.3003, 0.2690, 0.2454, 0.2196, 0.1610 nm); D – calcium carbonate, CaCO<sub>3</sub> (PDF No. 72-1214, *d*-spacing – 0.3035, 0.2284, 0.2094, 0.1912, 0.1875 nm); o - CaO (PDF No. 04-0777, *d*-spacing – 0.2778, 0.2405, 0.1701, 0.1452 nm); w – wollastonite, CaSiO<sub>3</sub> (PDF No. 76-0186, *d*-spacing – 0.3843, 0.3519, 0.3089, 0.2981, 0.2474, 0.2183 nm); g – gehlenite, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (PDF No. 35-0755, *d*-spacing – 0.3707, 0.3063, 0.2845, 0.2431, 0.1754, 0.1749 nm)



**Fig. 3.** XRD (a) and DSC (b) curves of CaO/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> adsorbent after: *curve 1* – 1 cycle, *curve 2* – 8 cycles (calcination: at 750 °C under 100 % of N<sub>2</sub> atmosphere; carbonation: at 650 °C under 100 % of CO<sub>2</sub> atmosphere).

- Decoupling of global emissions and economic growth confirmed. International Energy Agency (IEA). 16 March 2016 Paris. <https://www.iea.org/newsroomandevents/pressreleases/2016/march/decoupling-of-global-emissions-and-economic-growth-confirmed.html>. Accessed 21 April 2016.
- Rouchon L, Favergéon L, Pijolat M. Analysis of the kinetic slowing down during carbonation of CaO by CO<sub>2</sub>. J Therm Anal Calorim. 2013;113:1145–1155.
- Li L, Zhao N, Wei W, Sun Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. Fuel. 2013;108:112–130.
- Li Y, Zha C, Duan L, Liang C, Li Q, Zhou W, Chen H. Cyclic calcination/carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO<sub>2</sub> captures. Fuel Process Technol. 2008;89:1461–1469.

5. Li Y, Liu H, Sun R, Wu S, Lu C. Thermal analysis of cyclic carbonation behavior of CaO derived from carbide slag at high temperature. *J Therm Anal Calorim.* 2012;110:685–694.
6. Itskos G, Grammelis P, Scala F, Pawlak-Kruczek H, Coppola A, Salatino P, Kakaras E. A comparative characterization study of Ca-looping natural sorbents. *Appl Energy.* 2016;108:373–382.
7. Baltakys K, Eisinas A, Doneliene J, Urbutis A. The hydrothermal synthesis of calcium aluminium silicate hydrates and its application on Portland cement hydration. *Rev Rom Mat.* 2015;45(3):218-225.
8. Zhang M, Peng Y, Sun Y, Li P, Yu J. Preparation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent and CO<sub>2</sub> capture performance at high temperature. *Fuel.* 2013;111:636–642.
9. Li Y, Shi L, Liu C, He Z, Wu S. Studies on CO<sub>2</sub> uptake by CaO/Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sorbent in calcium looping cycles. *J Therm Anal Calorim.* 2015;120:1519–1528.

**GRYZUNOV A.M. THE USE OF DSC FOR STUDY THE STRUCTURAL - PHASE TRANSFORMATIONS DURING THE ANNEALING PROCESS OF COPPER CRYSTALS CONTAINING THE DEFECTS OF DISCLINATION TYPE**

**Gryzunov A.M., Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A.**

Russian Federation, Togliatti, Togliatti State University, GryzunovAleksey@gmail.com

*This work presents the results of synthesis and research of the copper crystals with developed defect structure obtained by mechanical activation of the cathode and growing crystals on it. It is shown that during heat treatment the crystals under oxygen-containing medium in the cell of differential scanning calorimeter the relaxation of stored in them elastic energy occurs in the form of whisker or porous surface structure.*

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДСК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА МЕДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ ДИСКЛИНАЦИОННОГО ТИПА**

**Грызунов А.М., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А.**

Россия, Тольятти, Тольяттинский государственный университет,

GryzunovAleksey@gmail.com

*В работе представлены результаты синтеза и исследования медных кристаллов с развитой дефектной структурой, полученных методом механоактивации катода и растущих на нем кристаллов. Показано, что в процессе термообработки кристаллов в кислородосодержащей среде в камере дифференциального сканирующего калориметра происходит релаксация запасенной в них упругой энергии в виде вискерных структур или пористой поверхности.*

В последнее время большое внимание уделяется получению функциональных материалов с развитой поверхностью и особым фазовым составом, которые могли бы использоваться для увеличения емкости планарных конденсаторов, изготовления электродов для химических источников тока, создания катализаторов, фильтрующих и сорбирующих элементов. Анализ научной литературы показал, что для увеличения удельной поверхности используются разные подходы: химическое травление, нанесение барьера покрытия с последующей термической обработкой, термическая обработка с последующим химическим травлением и др. [1-4]. Однако для каталитических процессов немаловажное значение (кроме развитой поверхности) играет и реакционная способность

этих материалов. В данной работе предлагается создавать материалы на основе закрепленных кристаллов меди, имеющих развитую поверхность и обладающих повышенной реакционной способностью, применяя метод электроосаждения с механоактивацией катода.

В данной работе исследовались медные покрытия с развитой поверхностью, полученные на микросетках из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т методом электроосаждения металла из раствора электролита, с одновременной механоактивацией катода и растущих на нем кристаллов [5]. Механоактивация осуществлялась абразивными частицами, движущимися в перемешиваемом электролите.

Для выявления влияния механоактивации катода на особенность морфологии поверхности медных кристаллов и покрытий из них, было проведено электроосаждение меди при одинаковых режимах осаждения без активации (рис. 1 а) и с активацией катода (рис. 1 б). Микрофотографии поверхности меди, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss Sigma) показали, что механоактивация катода и растущих на нем кристаллов позволяет получить весьма развитую поверхность покрытий, состоящих из дефектных кристаллов (рис. 1 в, г).

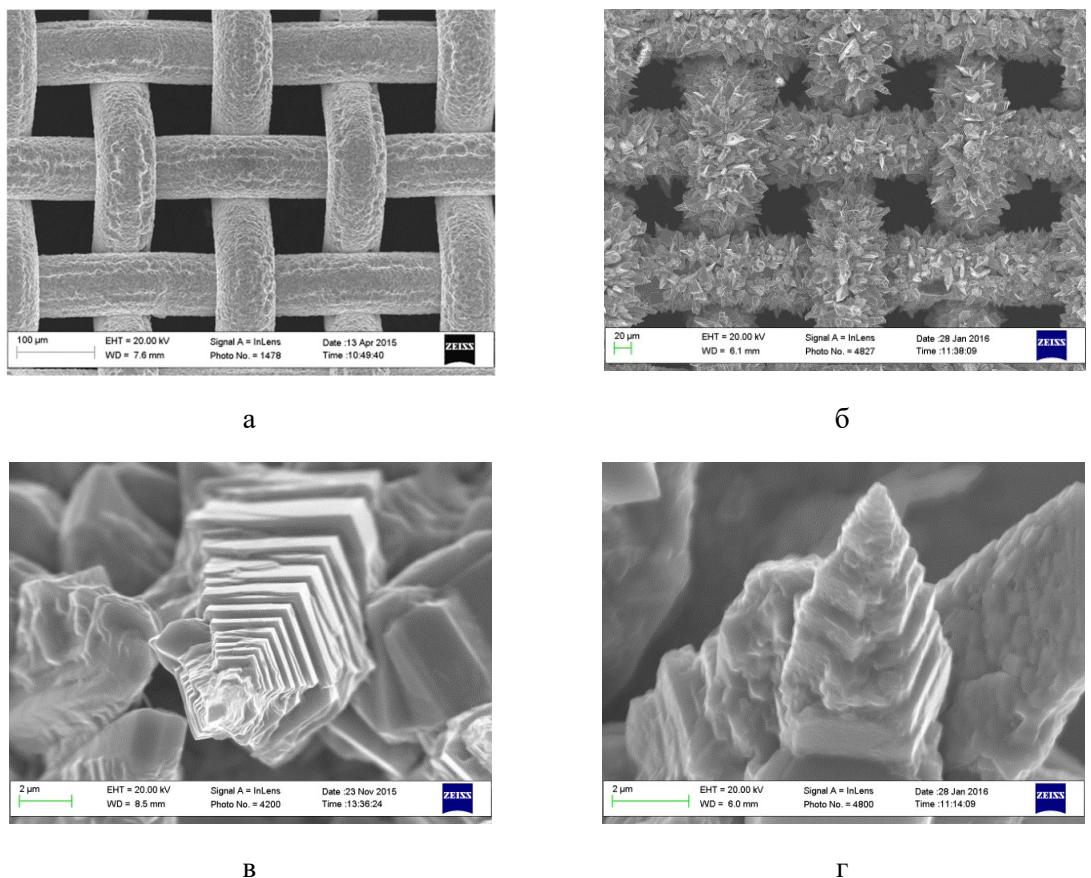


Рис. 1. Морфология поверхности электроосажденной меди на микросетке из нержавеющей стали полученной: а) без активации; б-г) с механоактивацией.

Исследования морфологии поверхности таких медных покрытий позволили выявить три основных типа кристаллов, образующихся на микросетке в процессе

электрокристаллизации с механоактивацией катода: пентагональные пирамиды с высокими ступенями роста (рис. 1 в), конусообразные кристаллы с гладкими боковыми гранями и конусообразные кристаллы, имеющие слоистое строение (рис. 1 г).

Наличие пентагональной симметрии, высоких степеней роста и слоистой структуры кристаллов позволяет предположить, что такие микрообъекты (рис. 1 в, г) обладают высокой запасенной в объеме упругой энергией и соответственно высокой реакционной способностью. Так как ранее проведенные исследования [6,7] показали, что пентагональные кристаллы в виде икосаэдрических малых частиц, микротрубок, микростержней, пентагональных пирамид и т.д., образуются только при определенных условиях электроосаждения и содержат высокоэнергетические дефекты дисклинационного типа, имеющие ростовое происхождение. Пентагональные кристаллы и частицы, содержащие дефекты дисклинационного типа обладают большой запасенной в них упругой объемной энергией, которая разными способами релаксирует в температурных полях [8].

Мы предполагаем, что в нашем случае именно механоактивация катода и растущих на нем кристаллов способствует созданию в них таких высокоэнергетических дефектов, а, следовательно, должна наблюдаться релаксация запасенной упругой энергии, как в процессе роста кристаллов, так и при воздействии на них температурных полей. Для подтверждения нашей идеи мы использовали термообработку медных дефектных кристаллов (рис. 1 б-г) в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) HITACHI EXSTAR X-DSC 7000.

Нагрев образцов одинаковой массы (без/с механоактивации катода) осуществлялся в кислороде со скоростью нагрева 10°C/мин (скоростью подачи газа 50 мл/мин) от комнатной температуры до 700°C (рис. 2).

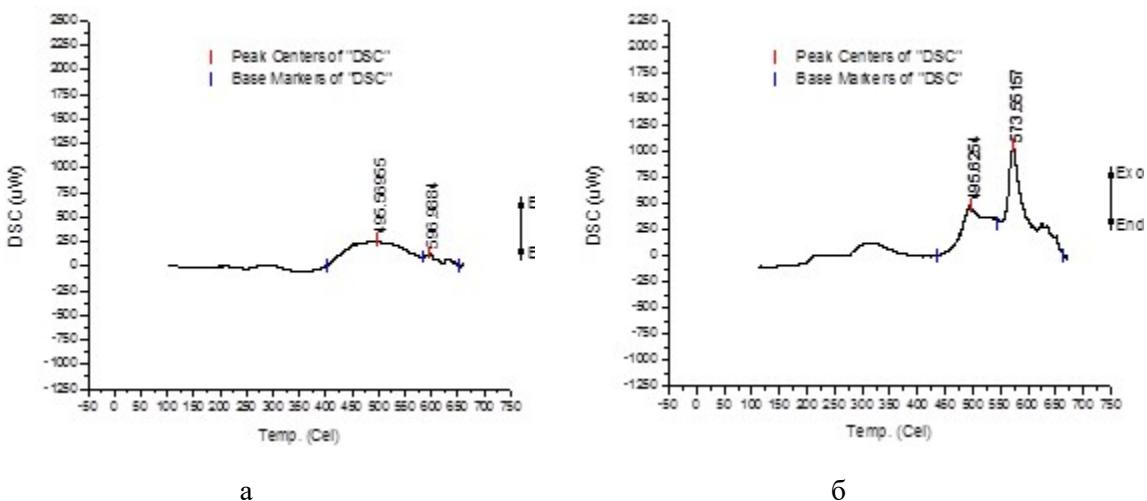
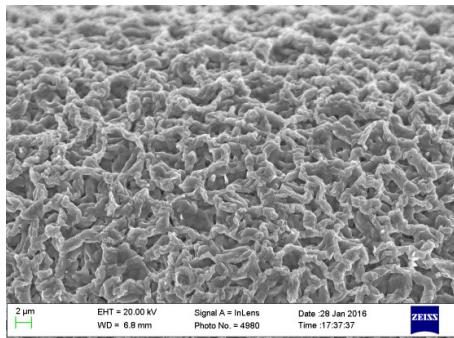


Рис. 2 Термограммы медных покрытий: а) без механоактивации катода;  
б) с механоактивацией катода

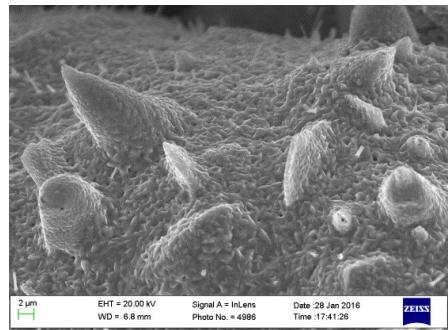
Результаты ДСК исследований показали, что термограмма для медного покрытия, полученного без применения механоактивации имеет один размытый экзотермический пик в районе 500°C (рис. 2 а). Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы показали, что этот пик обусловлен фазовыми превращениями, связанными с интенсивным окислением меди при этих температурах (рис. 3 а). Однако, термограмма от образца с применением механоактивации показала наличие двух ярко выраженных экзотермических пиков, один

при той же температуре, что и для образца без механоактивации (примерно 500°C) и другой в районе 600°C (рис. 2 б).

Аналогичные рентгеноспектральные и рентгенофазовые исследования показали, что в медном покрытии, состоящем из дефектных кристаллов произошли такие же фазовые превращения уже при температуре 500°C (рис. 3 б). Другой экзотермический пик может быть связан именно с релаксацией запасенной в образце упругой энергии, связанной с наличием в кристаллах высокоэнергетических дефектов дисклинационного типа.



а



б

Рис. 3 Микрофотографии поверхности меди после ДСК а) без активации катода;  
б) с механоактивацией катода

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а

1. Gryzunova N.N., Denisova A.G., Yasnikov I.S. and A.A. Vikarchuk Preparation of Materials with a Developed Surface by Thermal Treatment and Chemical Etching of Electrodeposited Icosahedral Small Copper Particles // Russian Journal of Electrochemistry, 2015, Vol. 51, No. 12, pp. 1176–1179.
2. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, М.Р. Шафеев, А.М. Грызунов Создание развитой поверхности сетчатого металлического носителя из нержавеющей стали // Вектор науки Тольяттинского государственного университета/ Тольятти: Изд-во ТГУ, 2014 - № 4(30). С. 25-29.
3. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Романов А.Е. Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях // Materials Physics and Mechanics 21 (2014) 119-125.
4. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., и др. // Патент № 2574629, Российская Федерация.
5. Н.Н. Грызунова, А.А. Викарчук, В.В. Бекин, А.Е. Романов Создание развитой поверхности медных электролитических покрытий методом механоактивации катода и последующей термообработки // Известия РАН. Серия физическая, 2015, том 79, № 9, с. 1238.
6. Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрохрустализации металлов. – Тольятти: ТГУ, 2006. – 206 с.
7. Викарчук, А.А, Грызунова Н.Н. Спирально-дисклинационный механизм формирования нитевидных пентагональных кристаллов в процессе электрохрустализации // Материаловедение. 2008, № 6 С.7-13.

8. Викарчук А.А., Власенкова Е.Ю., Грызунова Н.Н. Получение металлических нанообъектов методом термической обработки пентагональных частиц и трубок // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Выпуск 6. С. 44-49.

## **GUBAYDULLINA A.V. METHODICAL FEATURES OF CLAY ROCK SAMPLE PREPARATION FOR THERMAL ANALYSIS**

**1Gubaydullina A.V., 1Lygina T.Z., 1Shinkarev (Jr) A.A., 2Shinkarev A.A., 1Lin E.V.**

<sup>1</sup>Russian Federation, Kazan, Central Research Institute Geology of Industrial Minerals, alfgub@mail.ru, alex.shinkarev@gmail.com

<sup>2</sup>Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University, ashinkar@mail.ru

*It was shown with clay sediment rocks as examples that the mild pre-drying of samples over  $P_2O_5$  is a useful tool for sample preparation. The mild dehydration expands possibilities of thermal analysis for the evaluation of organic substances associated with mineral surfaces.*

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ В ПРОБОПОДГОТОВКЕ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД К ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ**

**1Губайдуллина А.М., 1Лыгина Т.З., 1Шинкарев А.А. (мл), 2Шинкарев А.А., 1Лин Е.В.**

<sup>1</sup>Россия, Казань, Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, alfgub@mail.ru, alex.shinkarev@gmail.com

<sup>2</sup>Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ashinkar@mail.ru

*На примере глинистых осадочных пород показано, что предварительное высушивание образцов над  $P_2O_5$  является полезным инструментом пробоподготовки. «Щадящая» дегидратация расширяет возможности термических методов в оценке органического вещества связанного минеральными поверхностями.*

Для изучения глинистых пород, которые обычно имеют полиминеральный состав, широко используются современные прецизионные методы термического анализа, позволяющие получить новые сведения о фазовом составе, структурных и физико-химических особенностях термоактивных фаз изучаемых объектов, и на качественно ином уровне провести оценку сырья. Важным аспектом обеспечения правильности результатов термических исследований является соблюдение требований к условиям проведения экспериментов. Термические кривые, записанные при различных условиях эксперимента, отличаются друг от друга даже для одного и того же вещества и к числу факторов, оказывающих наибольшее воздействие на значения термоаналитических характеристик, относится влажность образца. Методические указания по обеспечению качества результатов термического анализа природных объектов и техногенных образований предусматривают предварительную выдержку образца в сушильном шкафу или в атмосфере, насыщенной водяными парами, или с заданной величиной относительного давления водяных паров  $P/P_0$  [1].

В экспериментальной практике содержание адсорбированной и слабо связанной влаги в полиминеральном образце чаще всего фиксируют, проводя предварительную дегидратацию над насыщенным раствором  $Ca(NO_3)_2 \times 2H_2O$  ( $P/P_0 = 0.55$ ) [2] или  $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$  ( $P/P_0 = 0.5295$ ) [4]. Такая предварительная пробоподготовка обеспечивает стандартизацию влажности, четкость эндотермических эффектов в интервале температур 40-350 °C, и позволяет сравнивать термические кривые разных образцов, используя указанный интервал для определения соотношения компонентов полиминеральных смесей.

Вместе с тем в практике термического анализа могут появляться специфические задачи, связанные с необходимостью диагностики свойств концентрированного и рассеянного сингенетического органического вещества (ОВ) в глинистых осадочных породах, решение которых может иметь большое значение, например, для реконструкции их генезиса и эволюции. При нагревании таких образцов в атмосфере воздуха, присущее в них ОВ окисляется, что сопровождается выделением тепла и появлением экзотермических эффектов в интервалах температур до 500 °C, в которых термоактивные минеральные компоненты пород, наоборот, поглощают тепло. При этом пики экзотермических реакций окисления ОВ могут перекрываться эндотермическими эффектами дегидратации тонкодисперсных минеральных компонентов. Общепринятая процедура удаления гигроскопической влаги путем высушивания при 105 °C не решает проблему в принципе, поскольку совмещенными методами термического анализа в атмосфере аргона и ИК-Фурье спектроскопии авторами ранее было показано, что дегидратация при этой температуре может приводить к потере летучих органических продуктов из образцов [3]. Альтернативным вариантом пробоподготовки образцов глинистых пород, содержащих сингенетическое ОВ, к термоаналитическому эксперименту может быть предварительная дегидратация над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при комнатной температуре. Целью предлагаемой работы является исследование влияния дегидратации над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на термоаналитические характеристики образцов осадочных глинистых пород содержащих сингенетическое ОВ.

В экспериментах были использованы образцы глинистых пород пермского, юрского и плиоценового комплексов. Характеристика образцов, термическое поведение которых отражено на рисунке, приведена в табл. 1 и 2. До анализов образцы хранились в эксикаторах над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и насыщенным раствором Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Осушитель заменяли, когда он распылялся.

Исследование термического поведения в динамических неизотермических условиях проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx производства фирмы **Netzsch**. Образцы нагревались от комнатной температуры до 800 °C со скоростью 5 К/мин в платиновых тиглях, закрытых проницаемыми крышками. Анализ проводился в атмосфере воздуха. Измерение температуры осуществлялось платина-платинородиевой термопарой. Разрешение аналитических весов составляло 2 мкг, стабильность по температуре ±0.03 К.

Результаты термического анализа показали достаточно однотипную картину влияния предварительной дегидратации образцов над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поведение кривых термогравиметрии (ТГ), термогравиметрии по производной (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в области до 500 °C (рисунок). Синхронно с уменьшением потери массы в интервале температур, соответствующих дегидратации, произошло сильное ослабление эндотермических эффектов в низкотемпературной области. Элиминирование эндотермических эффектов обусловленных потерей слабо связанной воды, в полном соответствии с теоретическими ожиданиями, привело к усилению нехарактерных для глинистых минералов экзотермических эффектов в интервале температур от 200 до 500 °C. В большинстве случаев кривые ДСК заметно сместились в сторону низких температур, а на кривых ДСК образцов глинистых пород пермского комплекса (№5 и №6) появилось отчетливое плечо в интервале температур 200-300 °C. В ряде случаев предварительная дегидратация позволяет не только усилить полезный аналитический сигнал, но и добиться разделения перекрывающихся экзотермических эффектов окисления ОВ и отчетливо фиксировать локальные максимумы, соответствующие отдельным экзотермическим эффектам (№ 5). Таким образом, дегидратация над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может оказаться полезным инструментом пробоподготовки

расширяющим возможности термических методов в оценке ОВ, связанного минеральными поверхностями.

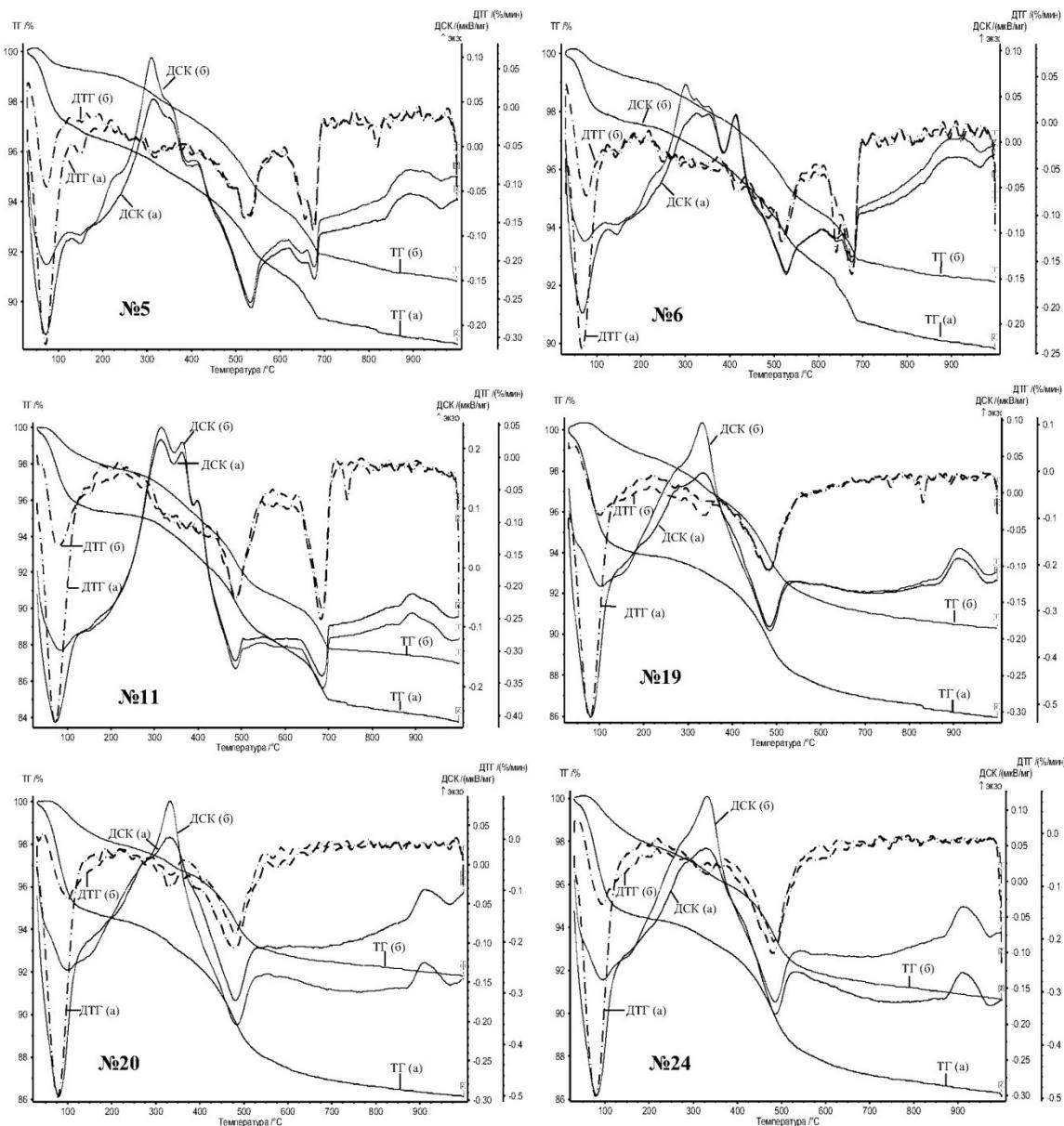


Рисунок. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК образцов глинистых осадочных пород пермского (№5, №6), юрского (№11) и плиоценового (№19, №20, №24) комплексов после выдерживания над насыщенным раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) и дегидратации над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (б).

Таблица 1. Характеристика глинистых пород

Номер образца	Название и местоположение объекта		Возраст	Сорг во фракции <10 мкм, %
Пермский комплекс				
5	Новонадыровская перспективная площадь (Альметьевский район РТ)		P <sub>2</sub> kz <sub>1</sub>	1,44
6	Зайская перспективная площадь (Нижнекамский район РТ)		P <sub>2</sub> kz <sub>1</sub>	1,39
Юрский комплекс				
11	Вожжинская перспективная площадь (Тетюшский район РТ)		J <sub>3</sub> o-km	1,13
Плиоценовый комплекс				
19	Муслюмкинское проявление (Чистопольский район РТ)		N <sub>2</sub> a	1,24
20			N <sub>2</sub> a	1,24
24	Тарн-Варское месторождение (Нурлатский район РТ)		N <sub>2</sub> a	1,30

Таблица 2. Минеральный состав глинистых пород (рентгенографический фазовый анализ), %

Пермский комплекс											
№	кварц	кальцит	доломит	К-полевые шпаты	Плагиоклаз	гипс	иллит-смектит-вермикулит	иллит	хлорит-смектит 50/50	Хлорит	
5	21	18	7	6	4	-	18	10	10	6	
6	24	11	2	7	4	8	21	8	11	4	
Юрский комплекс											
№	Кальцит	кварц	Арагонит	К-полевые шпаты	Плагиоклаз	гипс	анатаз	иллит-смектит	иллит	каолинит	Хлорит
11	15	14	11	1	1	3	п	25	6	6	п
Плиоценовый комплекс											
№	кварц	К-полевые шпаты	плагиоклаз	цеолит	иллит-смектит			слюда	каолинит	Хлорит	
19	9	2	1	п	80			4	4	п	
20	8	1	1	п	81			5	4	п	
24	10	2	1	п	77			6	4	п	

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-04-01599).

- Обеспечение качества результатов термического анализа природных объектов и техногенных образований / Исполнители: А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина, Б.С. Чуприна, У.Н. Шляпкина, Г.Г. Исламова. Методические указания №43. ФМНЦ «ВИМС». М., 2007. – 31 с.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. – Тула: Гриф и К, 2005. – 336 с.
- Шинкарев (мл) А.А., Губайдуллина А.М., Бреус И.П., Лыгина Т.З., Шинкарев А.А. Удаление гигроскопической влаги в стандартных условиях и возможное необратимое

изменение сорбционных свойств почв // Ученые записки Казанского государственного университета. Естеств. науки. – 2009. – Т. 151. Кн. 4. – С. 124–134.

4. Soil survey laboratory methods manual // Soil survey investigations report. – 2004. – Version 4.0. – № 42. – 700 p.

## **GUREVICH V.M. THE HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ORTHOVANADATE TBVO<sub>4</sub> IN THE RANGE 0–344 K (UPDATED DATA)**

**Gurevich V.M.<sup>1</sup>, Gavrichev K.S.<sup>2</sup>, Tyurin A.V.<sup>2</sup>, Ryumin M.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, 119991, ul. Kosygina 19, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, e-mail: gurevichvm@mail.ru

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, 119991, Leninskii pr. 31, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences

*The temperature dependence of TbVO<sub>4</sub> heat capacity based on the literature data was refined in the range of 0–10 K. This investigation allowed us to calculate the absolute values of S<sup>0</sup>(298.15 K), ΔG<sup>0</sup>(298.15 K) and other thermodynamic functions of TbVO<sub>4</sub>. Parameters of the heat capacity anomaly (the total entropy ΔS<sub>tran</sub> and enthalpy ΔH<sub>tran</sub> of magnetic and structure transitions in the range 0–42 K) were determined. The values of the Schottky anomaly C<sub>an</sub>(T) were estimated in the range of 7–344 K.*

## **ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОРТОВАНАДАТА ТЕРБИЯ TBVO<sub>4</sub> В ОБЛАСТИ 0–344 К (УТОЧНЕННЫЕ И ДОПОЛНЕННЫЕ ДАННЫЕ)**

**Гуревич В.М.<sup>1</sup>, Гавричев К.С.<sup>2</sup>, Тюрин А.В.<sup>2</sup>, Рюмин М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Москва 119991, ул. Косыгина 19, Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского Российской Академии наук, e-mail: gurevichvm@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, Москва 119991, Ленинский пр. 31, Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Российской Академии наук.

*На основании литературных данных изучена зависимость C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T) TbVO<sub>4</sub> в области 0–10 K, что позволило рассчитать абсолютные величины S<sup>0</sup>(298.15 K), ΔG<sup>0</sup>(298.15 K) и других термодинамических функций TbVO<sub>4</sub>. Определены параметры аномалии теплоемкости C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T) в интервале температур 0–42 K (энтропия и энталпия перехода: ΔS<sub>tran</sub> и ΔH<sub>tran</sub>). Рассчитаны величины C<sub>an</sub> аномалии Шоттки в области 7–344 K.*

Зависимость C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T) TbVO<sub>4</sub> в экспериментальном отношении охарактеризована довольно полно. Исследованию теплоемкости ортованадата тербия посвящено несколько работ [1–4], в которых проведены измерения в широком интервале температур от 0.5 до 859 K. Wells et al. [1] определили C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T) TbVO<sub>4</sub> в интервале температур 0.5–50 K и показали наличие на кривой теплоемкости аномалии с экстремумами при 0.5 и 33 K (рис. 1), с которыми авторы связывают наличие у TbVO<sub>4</sub> магнитного и структурного переходов (из антиферро- в парамагнитное состояние и эффекта Яна-Теллера). Сирота и др. [2] и Shmidt et al. [3] измерили C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T) TbVO<sub>4</sub> в широком интервале температур от супернизких до комнатных (5–340 и 1.8–320 K, соответственно). Полученные данные имели противоречивый характер. Противоречия были в значительной мере устранены благодаря исследованию Денисовой и др. [4] (область 5–859 K), которое позволило согласовать низко- и высокотемпературные ветви кривой теплоемкости, а также отбраковать некоторые сомнительные данные.

Однако в вышеупомянутых работах [1–4] авторы не уделили должного внимания интервалу температур 0–10 K, важному с точки зрения оценки абсолютных величин  $S^0(298.15 \text{ K})$  и  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$  TbVO<sub>4</sub>. Исследованию этого интервала посвящена часть нашей работы. Кроме того сделаны оценки энтропии и энтальпии перехода из антиферро- в парамагнитное состояние и эффекта Яна-Теллера. Оценены величины  $C_{an}(T)$  аномалии Шоттки для ванадата тербия.

В процессе исследования интервала 0–10 K для промежутка 0.5–6 K были использованы экспериментальные данные работы [1], которые в этой области удовлетворительно согласуются с результатами других авторов [2–4] и для интервала 6–10 K – данные Денисовой и авт. [4]. Для промежутка 0–0.5 K принималось, что теплоемкость пропорциональна кубу температур. С помощью, определенной таким образом зависимости  $C_p^0(T)$ , были рассчитаны величины абсолютных  $S^0(298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$  и других термодинамических функций TbVO<sub>4</sub> при температуре 298.15 K (табл. 1). Интервал 0–10 K также важен для оценки величин аномальной энтропии  $\Delta S_{tran}(T)$  в области 0–42 K. Учет вклада на этом интервале ведет к увеличению  $\Delta S_{tran}(T)$  вдвое. Рассчитанные величины  $\Delta S_{tran}$  и  $\Delta H_{tran}$  приведены в табл. 2. В ходе расчета значения аномальной теплоемкости  $C_{p,tran}(T)$  отсчитывались от базовой линии, полученной экстраполяцией кривой теплоемкости  $C_p^0(T)$  из области 42–344 к 0 K (рис. 1). Эта кривая описывается уравнением DE [5]:

$$C_p^0(T) = n[(1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\theta_j/T) + a_4 E(\theta_E/T)], \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в молекуле вещества (для TbVO<sub>4</sub>  $n = 6$ ); D и E – дебаевская и эйнштейновская функции. Значения параметров  $a_1, \dots, a_4, \theta_1, \dots, \theta_E$ , определенные нелинейным МНК [6], приведены в табл. 3.

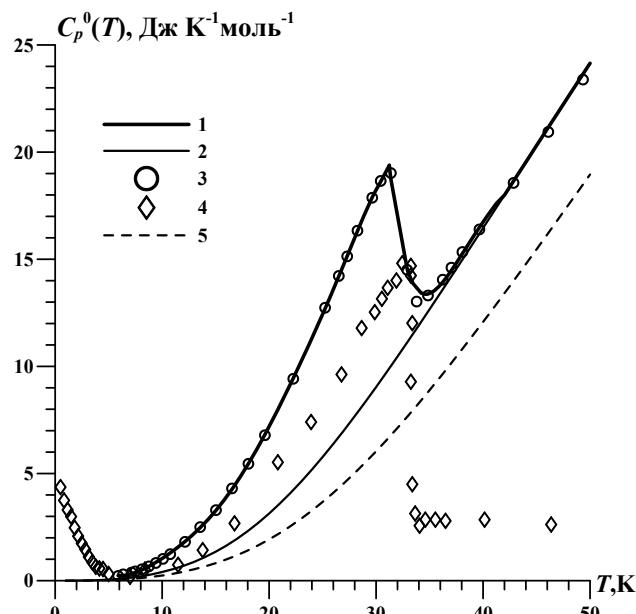


Рисунок 1. 1 – зависимость  $C_p^0(T)$  TbVO<sub>4</sub> области 0.50–50 K; 2 – экстраполяция кривой DE (ур-е 1) от 42 к 0 K; 3 – экспериментальные точки Денисовой и др. [4]; 4 – экспериментальные точки Wells et al. [1]; 5 –  $C_p^0(T)$  LuVO<sub>4</sub> [7].

Таблица 1. Термодинамические функции TbVO<sub>4</sub> при T=298.15 К.

$\Delta H^0(298.15 \text{ K})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$-1811.9 \pm 2.1$ [8]
$\Delta G^0(298.15 \text{ K})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$-1702.5 \pm 2.2$
$\Delta S^0(298.15 \text{ K})$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$-366.9 \pm 0.7$
$C_p^0(298.15 \text{ K})$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$112.36 \pm 0.06$
$S^0(298.15 \text{ K})$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$145.9 \pm 0.5$
$H^0(298.15 \text{ K}) - H^0(0 \text{ K})$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$20.699 \pm 0.005$
$\Phi^0(298.15 \text{ K})$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	$76.46 \pm 0.06$

Таблица 2. Параметры аномалии теплоемкости в области 0–42 К.

$\Delta S_{tran}$ , Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	12.40
$\Delta H_{tran}$ , Дж моль <sup>-1</sup>	126
$T_{max}$ , К	31.23

Таблица 3. Параметры уравнения DE

$a_1$	0.83200
$a_2$	0.75283
$a_3$	0.83733
$a_E$	0.16850
$\theta_1$ , К	204
$\theta_2$ , К	540
$\theta_3$ , К	1394
$\theta_E$ , К	339

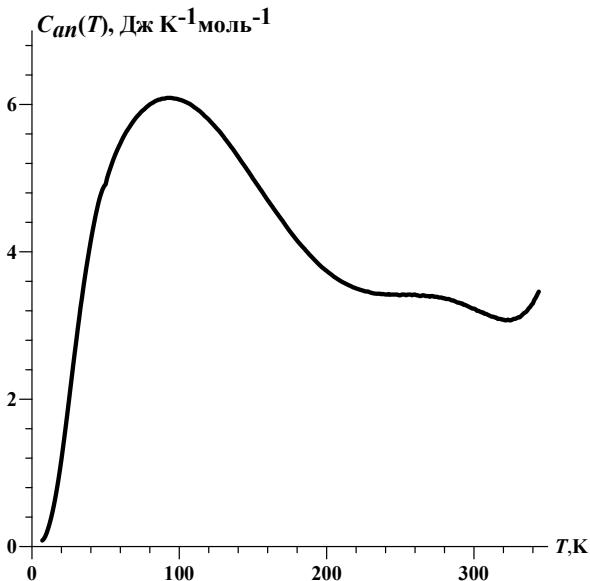


Рисунок 2. Величины  $C_{an}(T)$  аномалии Шоттки в области 7–344 К.

Величины аномальной теплоемкости Шоттки  $C_{an}(T)$  ортovanадата тербия были рассчитаны как разность  $C_p^0(T)$  TbVO<sub>4</sub> и решеточной теплоемкости этого соединения. Принималось, что последняя равна теплоемкости диамагнетика LuVO<sub>4</sub> [7]. Таким образом:

$$C_{an}(T) = C_p^0(T) \text{ TbVO}_4 - C_p^0(T) \text{ LuVO}_4 \quad (2).$$

Величины теплоемкости ортovanадата тербия в области 7–344 К были вычислены с помощью уравнения (1). Рассчитанная на основании уравнения (2) зависимость  $C_{\text{an}}(T)$  показана на рис. 2.

1. Wells M.R., Worswick R.D. // Phys. Lett. 1972. V. 42A. № 4. P. 269.
2. Сирота Н.Н., Новиков А.В., Новикова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 7. С. 1750.
3. Schmidt M. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 284–292
4. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Т. и др. // Журн. неорг. химии 2016. Т. 61. № 1, с. 3–8
5. Гуревич В.М., Кусков О.Л., Гавричев К.С., Тюрин А.В. // Геохимия. 2007. № 2. С. 97–100.
6. Гуревич В.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Ходаковский И.Л. // Геохимия. 1999. № 4. С. 423–434.
7. Гавричев К.С., Рюмин М.А., Тюрин А.В., Комисарова Л.Н. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 867–874.
8. Dorogova M., Navrotsky A., Boather L.A. // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. P. 847–851.

## HETMAŃCZYK J. THERMAL PROPERTIES, PHASE TRANSITION AND VIBRATIONAL DYNAMICS OF POLYCRYSTALLINE [CA(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](REO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Hetmańczyk J.<sup>1,2</sup>, Hetmańczyk Ł.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6,  
141980, Dubna, Russia, joanna@nf.jinr.ru

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060, Kraków, Poland

One reversible phase transition at  $T_c^h = 261.2$  K (upon heating) was observed for  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  in the 120–300 K range. Thermal hysteresis of the phase transition temperature  $T_c$  of ca. 30 K and heat flow anomaly sharpness suggest that the detected phase transition is of a first-order type. The entropy change value ( $\Delta S \approx 1.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), associated with the observed phase transition (PT), indicates a moderate degree of molecular dynamical disorder. X-ray single crystal and neutron powder diffraction measurements indicate that the crystal space group (I 2/a) is the same for the high and low temperature phases. However, FT-IR and RS spectra show a narrowing (during sample cooling) of the bands connected with vibrations of the H<sub>2</sub>O molecules and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions. This suggests that the anions and the ligands from the complex cation perform rapid (picosecond correlation time scale, which is characteristic for optical spectroscopy) stochastic reorientational motions in the low and high temperature phases.

Diaquacalcium rhenate(VII), with the formula:  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$ , is a particularly interesting molecular material, because of the occurrence of phase transition and fast reorientational motions of the H<sub>2</sub>O ligands and ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions. Similar compounds with the same anion but with ammine ligands exhibit also an interesting polymorphism [1,2].

X-ray diffraction intensity measurements performed for the single crystal sample at 293K and 105 K were carried out on a Nonius Kappa CCD diffractometer. Diaquacalcium rhenate(VII) crystallises in the centrosymmetric monoclinic system in the space group I 2/a, No. = 15 with eight molecules per unit cell ( $Z = 8$ ) in the high and low temperature phases. The structure determined at room temperature are close to those reported earlier [3]. However, in the literature one can find that this compound crystallizes in noncentrosymmetric monoclinic space group Cc [4] or C2 [5]. The ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions have a mostly regular tetrahedral geometry with an average Re-O bond length of 1.72 Å. The calcium atoms in this structure are surrounded by eight oxygen atoms

with an average Ca–O distance of ~2.46 Å. The  $\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{10}$  polyhedral long-chain structure is formed. Figure 1 shows the view of the elementary cell of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  at 105 K.

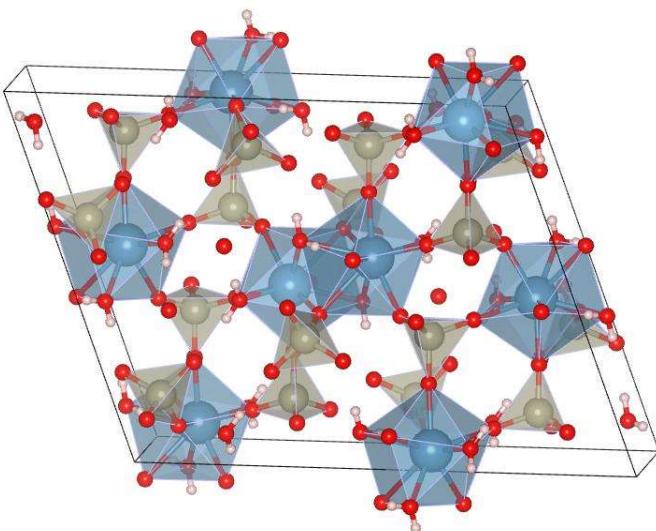


Figure 1. View of the unit cell of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  at 105 K.

The neutron powder diffraction (NPD) patterns were measured with NERA [6] time of flight pectrometer (Dubna in Russia) at four selected temperatures of measurement: 295, 250, 200 and 5 K. We cannot see any important differences between the NPD patterns obtained for both crystalline phases. This means that the crystal structure of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  does not change (or the changes are very small) after the phase transitions, at least as measured by the neutron diffraction method.

We have studied thermal decomposition of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The gaseous products of the title compound decomposition process were identified online by a quadruple mass spectrometer (QMS). The thermal decomposition of the title compound is shown in Fig. 2 and proceeds in three main stages. In a first stage dehydration of diaquacalcium rhenate(VII) to calcium rhenate(VII) undergoes in one step and all (two) of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are liberated. In the second stage the investigated anhydrous  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  remains unchanged up to ca. 1180 K. Stage III (above 1185 K) is connected with the decomposition of  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ .

The polymorphism of the mentioned above compound was investigated by us by means of differential scanning calorimetry (DSC). The measurements were performed in the temperature range of 300–120 K on cooling and heating of the sample at different rates. One phase transition (PT) at  $T_{\text{C1}}^{\text{h}} = 261.2$  K (onset on heating) and at  $T_{\text{C1}}^{\text{c}} = 231.2$  K (onset on cooling) was detected for  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  in the 120–300 K range. The thermodynamic parameters for phase I  $\leftrightarrow$  phase II transition are presented in Table 1. The presence of 30 K hysteresis of the phase transition temperature at  $T_{\text{C}}$  and sharpness of the heat flow anomaly attest that the detected phase transition is of the first-order type.

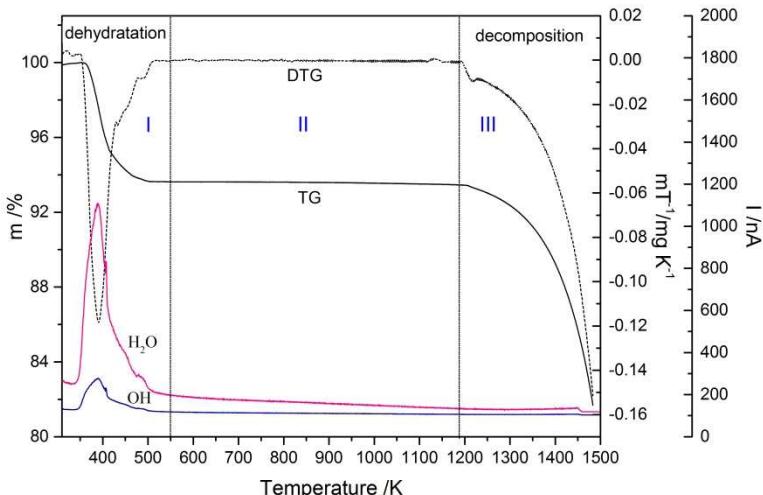


Figure 2. TG, DTG and QMS curves for  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  registered at heating rate of  $10 \text{ Kmin}^{-1}$  in the temperature range of  $310\text{--}1500 \text{ K}$ .

Table 1. Thermodynamic parameters of the phase transitions of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$

Thermodynamics Parameters	$T_c / \text{K}$	$\Delta H \pm \Delta \delta H / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta S \pm \Delta \delta S / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
heating	$261.2 \pm 1.5$	$415.4 \pm 23.3$	$1.60 \pm 0.08$
cooling	$231.2 \pm 0.3$	$416.7 \pm 34.5$	$1.80 \pm 0.15$

Vibrational–reorientational dynamics of  $\text{H}_2\text{O}$  ligands and  $\text{ReO}_4^-$  anions in the high- and low-temperature phases of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4)_2$  were investigated by Fourier transform middle and far-infrared spectroscopy (FT-MIR and FT-FIR), Raman Spectroscopy (RS). Using complementary methods (IR and RS) all characteristic frequencies of the internal vibrations of  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  and  $\text{ReO}_4^-$  as well as external, lattice vibrations were detected. FT-MIR, FT-FIR and FT-RS measurements showed that bands associated with  $\text{H}_2\text{O}$  vibrations modes narrow continuously with decreasing of the temperature. Moreover, apart from the narrowing, the splitting of some bands can be seen below the phase transition which may indicate that local symmetry within complex cation can change.

- [1] Hetmańczyk Ł. and Hetmańczyk J. (2015), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 1415–1428.
- [2] Hetmańczyk Ł. and Hetmańczyk J. (2016), *Spectrochimica Acta Part A*, 164, 24–32.
- [3] Baur W. H. and Kassner D. (1992), *Journal of Solid State Chemistry*, 100, 166–169.
- [4] Matveeva R. G., Ilyukhin V.V., Varfolomeev M. B., Belov N. V. (1980), *Soviet Physics – Doklady*, 252, 92–102.
- [5] Picard J. P., Besse J. P., Chevalier R. (1987), *Journal of Solid State Chemistry*, 69, 380–384.
- [6] Natkaniec I., Chudoba D., Hetmańczyk Ł., Kazimirow V.Yu., Krawczyk J., Sashin I.L., Zalewski S., (2014), *Journal of Physics: Conference Series*, 554, 012002.

# **KHABIBULLINA I.A. APPLYING OF SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS**

## **METHOD FOR IDENTIFICATION OF CARBON ALLOTROPIC FORMS**

**Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Lobach A.S., Kazakov V.A., Shmytkova E.A.**

Russia, Moscow, Federal State Unitary Enterprise "Keldysh Research Center",

e-mail: [nanocentre@kerc.msk.ru](mailto:nanocentre@kerc.msk.ru)

*Work is devoted to detection of distinctive characteristics of allotropic forms of carbon and development of a technique of the qualitative analysis of their mixes. The complex analysis by methods of raster electronic microscopy, spectroscopy of combinational dispersion of light and the synchronous thermal analysis with studying of composition of the emitted gases is offered. It is shown that researches of carbon structures and their mixes by the declared methods well will be coordinated and complement each other.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

**Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Лобач А.С., Казаков В.А., Шмыткова Е.А.**

Россия, г. Москва, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», e-mail: [nanocentre@kerc.msk.ru](mailto:nanocentre@kerc.msk.ru)

*Работа посвящена выявлению отличительных характеристик аллотропных форм углерода и разработке методики качественного анализа их смесей. Предложен комплексный анализ методами: растровой электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и синхронного термического анализа с изучением состава выделившихся газов. Показано, что исследования углеродных структур и их смесей заявленными методами хорошо согласуются и взаимодополняют друг друга.*

Углерод является одним из наиболее распространенных элементов на Земле, в том числе как составная часть всех органических соединений и всех живых организмов. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций, каждая из которых характеризуется определенной энергией связи, строением и физико-химическими свойствами. Аллотропные модификации подразделяют на структурированные формы, такие как алмаз ( $sp^3$  гибридизация орбиталей), графит ( $sp^2$ ), фуллерены ( $sp^2$ ), нанотрубки ( $sp^2$ ), и аморфные – уголь, сажа [1].

В настоящее время, из всего многообразия углеродных материалов наибольшее внимание в науке и технике уделяется углеродным нанотрубкам. Именно для углеродных нанотрубок идет разработка стандартов различного уровня, нормирующих их характеристики и методы оценки этих характеристик. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатываются международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке чистоты и свойств УНТ [2] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), рамановскую спектроскопию, УФ-ВИД-ближнюю ИК-спектроскопию, термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений однослойных УНТ [3]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, Рамановская спектроскопия, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо

учитывать при выборе метода исследования и оценке полученных результатов в каждом конкретном случае [4].

Для диагностики других разнообразных форм углерода наиболее широко применяется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), зарекомендовавшая себя как быстрый и доступный метод. Алмаз, графит, карбин, фуллерены имеют характерные частоты фононных колебаний и потому могут быть легко идентифицированы с помощью этого метода. Кроме того, благодаря эффекту пространственной локализации фононов вnanoструктурированных углеродных материалах из спектров КРС могут быть оценены характерные размеры фрагментов углеродных частиц [5, 6]. Однако данный метод имеет некоторые ограничения, которые не позволяют ему стать универсальным, а именно спектр многостенных нанотрубок (в отличие от спектра одностенных) не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Также метод КРС не позволяет однозначно судить о качестве исследуемых нанотрубок в силу большого числа возможных причин повышенной интенсивности D-полосы по сравнению с интенсивностью G-полосы [5, 6, 7]. Таким образом, спектроскопия КРС не дает полной информации, которая необходима для идентификации различных углеродных структур. Заполнить образовавшийся пробел может комплексный подход к исследованию углеродных материалов, который состоит из сопоставления результатов полученных различными методами.

Таким образом, целью работы является выявление отличительных характеристик аллотропных форм углерода и разработка методики качественного анализа их смесей.

Для реализации поставленной цели в рамках настоящей работы было выбрано три метода исследования аллотропных форм углерода:

- спектроскопия КРС;
- синхронный термический анализ (СТА), одновременно с которым проводился анализ изотопного состава газов, выделившихся при окислении углеродных материалов;
- растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Выбор СТА обоснован зависимостью температуры окисления углеродного материала от его структуры и степени совершенства. Комплексный анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы образцов углеродных структур и их смесей в процессе нагрева в кислородосодержащей атмосфере совместно с изучением выделившихся газовых продуктов разложения дает возможность идентификации не только «чистых» аллотропных форм углерода, а также позволяет проводить диагностику составных частей смесей из различных форм углерода [8].

Для исследования были выбраны следующие материалы:

- ОУНТ ( $d_{cp}=1,5$  нм, содержащие ОУНТ  $\geq 75\%$ , металлических примесей  $< 15\%$ , аморфного углерода  $< 1\%$ ), TUBALL, г. Новосибирск, Россия;
- МУНТ ( $d_{cp} \sim 80$  нм.), Showa Denko, Япония;
- МУНТ ( $d_{cp}=20-40$  нм,  $L=1-2$  мкм, чистота  $\geq 95\%$ , аморфный углерод  $< 3\%$ ), S.MWNTs-2040, Shenzhen Nanotech Port Co, Китай;
- Наноалмазы (зернистость  $< 80$  нм), ДНА-СТП, «Алмазный центр», г. Санкт-Петербург, Россия;
- Фуллерен  $C_{60}$ , полученный многоступенчатой экстракцией бензолом из сажи, образовавшейся при испарении графита в дуге, ИПХФ РАН, г. Черноголовка, Россия;

- Аморфный углерод (сажа), полученная сжиганием метана в недостатке кислорода с последующим осаждением продуктов горения на лабораторном стекле, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, Россия;
- Графит мелкозернистый (МПГ-7), АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;
- Углеродное волокно из пека, АО НИИ «Графит», г. Москва, Россия;
- Смеси углеродных структур, приготовленные на основе вышеперечисленных образцов: смесь №1 – ОУНТ и МУНТ различных производителей; смесь №2 – наноалмазы, углеродное волокно, ОУНТ и МУНТ; ряд смесей №3 – ОУНТ с добавлением различного содержания аморфного углерода (сажи).

Микроструктура образцов изучалась с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 600 FEG с приставкой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDAX.

Строение исследуемых образцов изучали на спектрометре комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 ( $\lambda=514$  нм, диапазон частот от 100 до 3500  $\text{cm}^{-1}$ , мощность излучения лазера – 1 мВт, время накопления сигнала – 60 с).

Анализ характерных температур тепловых эффектов и изменения массы изучаемых материалов был проведен на установке STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром MS 403C Aëlos (температурный диапазон от 50 до 1000 °C, скорость нагрева 5 °C/мин, навеска образца 1-4 мг, рабочая среда – поток воздуха 70 мл/мин, поток аргона 30 мл/мин, тигли из оксида алюминия с крышками, в которых сделаны дополнительные отверстия для выхода продуктов окисления [9, 10]).

РЭМ и спектроскопия КРС преимущественно подтвердили заявленные производителями характеристики исследуемых образцов. В таблице 1 представлены характеристические температуры ТГ и ДСК кривых исследуемых образцов. По ним можно судить об устойчивости каждой из аллотропных форм углерода к температурному воздействию. Характерными компонентами, выделяющимися при окислении углеродных материалов, являются:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , C,  $\text{O}_2$ , O.

Таблица 1. Характеристические температуры ТГ и ДСК исследуемых образцов.

Образец	$T_{\text{начала окисления}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{конца окисления}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max ДСК-пика}}, ^\circ\text{C}$	Потеря массы, %
ОУНТ, TUBALL	554	680	614,8	85
МУНТ, Showa Denko	752	816,3	799,5	97,16
МУНТ, Shenzhen Nanotech Port Co	573,7	647,7	618,9	97,58
Наноалмазы	495,7	541	526,7	96,40
Фуллерен $\text{C}_{60}$	536,5	647,5	611,2	99,07
Сажа	517,9	629,2	598,7	98,66
Графит	736,9	828,7	798,9	100
Углеродное волокно	768,1	849,9	833,9	99,86

Из проведенных исследований видно, что чем выше температура окисления углеродного материала, тем более упорядоченную структуру он имеет. К таким материалам относятся: графитовое волокно, графит, качественные МУНТ (Showa Denko). У материалов со структурными дефектами увеличивается интенсивность G-полосы в спектрах КРС, а также они обладают слабой устойчивостью к температурному воздействию. Данными структурами являются: сажа, УНТ, содержащие примеси аморфного углерода и/или имеющие дефектную структуру (Shenzhen Nanotech Port Co).

Для изучения возможности диагностики составных частей смеси из различных аллотропных форм углерода были приготовлены их смеси из равных по массе частей. При исследовании ТГ и ДСК кривых сгорания смесей была выявлена закономерность сдвига температуры окисления более устойчивых компонентов смеси в низкотемпературную область. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что неустойчивые к температурному воздействию материалы при горении образуют локальные очаги перегрева, что в свою очередь инициирует горение более устойчивых структур. По этой же причине УНТ с примесями аморфного углерода имеют размытые границы температуры окисления, сдвинутые в низкотемпературную область, а также широкий по сравнению с чистыми УНТ ДСК-пик.

Результаты исследований аллотропных форм углерода методами СТА, РЭМ и КРС хорошо согласовываются и взаимодополняют друг друга.

1. Угай Я.А. Неорганическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов. – М.: Выш. шк., 1989, 463 с.
2. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat.
3. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freiman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA – DSC, 2008.
4. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристизации свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. т. 7. №. 4. С. 351-373.
5. Тимофеев О., Чеченин Н. Комбинационное рассеяние УНТ, полученных различными методами // Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине, Москва 21-22 ноября 2011. – НИИЯФ МГУ Москва, 2011. С. 118-123.
6. S. Costa1, E. Borowiak-Palen and etc. Characterization of carbon nanotubes by raman spectroscopy centre of knowledge based nanomaterials and technologies, Materials Science-Poland, Vol. 26, No. 2, 2008.
7. Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. 2011. № 1. С. 28-32.
8. Харитонова Е.П. Практический курс Термогравиметрия наноуглеродных пленок. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010, 23 с.
9. S. Arepalli, P. Nikolaev, Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, Carbon 42 (2004). С. 1783-1791.
10. Thermogravimetric Analysis of Single-Wall Carbon Nanotubes, Lyndon B. Johnson Space Center, Houston, Texas. MSC-23507-1. NASA Tech Briefs, April 2010.

## **KNYAZEVA S.S. PHASE TRANSITIONS AND POLYMORPHISM IN SPINELS**

**Knyazeva S.S.<sup>1</sup>, Mączka M.<sup>2</sup>, Baidakov K.V.<sup>1</sup>, Shipilova A.S.<sup>1</sup>, Gusarova E.V.<sup>1</sup>,**

**Paranyuk A.R.<sup>1</sup>, Knyazev A.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [bess1706@rambler.ru](mailto:bess1706@rambler.ru)

<sup>2</sup>Poland, Wroclaw, Institute of Low Temperature and Structure Research,  
[M.Maczka@int.pan.wroc.pl](mailto:M.Maczka@int.pan.wroc.pl)

*The temperature dependences of heat capacity of  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ,  $LiMn_2O_4$  and  $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  have been measured for the first time in the range from 6 to 330 K by precision adiabatic vacuum calorimetry. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions,*

namely the heat capacity, enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and Gibbs function  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , for the range from 0 to 330 K. Additional X-ray and spectroscopic studies were carried out to study the nature of the phase transitions.

Materials with the spinel structure have been extensively studied for a range of applications including their use as inorganic pigments, component of Mixed-Oxide (MOX) fuel for atomic energy, ion conductors, Li-battery electrodes, and for production of heat-insulated materials and materials for microelectronics. The ideal spinel structure has cubic symmetry (space group Fd3m) and crystal chemistry formula  $M^{[4]}A_2^{[6]}X_4^{[4]}$ . M atoms are located in tetrahedral positions 8a, while A atoms are located in octahedral positions 16d. X atoms of 32e position form compact layer. Typically X is  $O^{2-}$  but X may also be an anion such as  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Cl^-$  or  $F^-$ . The goals of this work include calorimetric determination of the temperature dependences of the heat capacity of  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ,  $LiMn_2O_4$  and  $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  from 6 to 330 K, detection of the possible phase transitions, and calculation of the standard thermodynamic functions in the range from 0 to 330 K.

The heat capacity of the  $LiMn_2O_4$  in intervals from 6 to 240 and from 304 to 347 K gradually increases with rising temperature and does not show any peculiarities, but from 240 to 304 K there is seen an anomalous heat capacity (*Figure 1*). The transition temperature of the sample under study  $T_{tr} = 286.0 \pm 0.1$  K was estimated as the temperature of maximal heat capacity value within the temperature interval of the transition (Table 1). Oikawa *et al.* proposed that the low-temperature phase has an orthorhombic symmetry with space group *Fddd*, based on their XRD and neutron diffraction results. Rodriguez-Carvajal *et al.* solved the structure of the low-temperature phase at 230 K, considering all the neutron and electron diffraction results. Electron diffraction study revealed an *Fddd* unit cell. Our X-ray studies confirmed the results of these works (*Figure 2*). In our view, a reversible phase transition is associated with partial charge ordering and accompanied orbital ordering due to the Jahn–Teller effect in  $Mn^{3+}$  ions. The entropy of the phase transition associated with the relative change of the unit cell volume. Interpolation of the volumes of the unit cells in the phase transition temperature and the calculation ( $-\Delta V/V$ ) have shown small changes of the cell volume. This explains the small entropy of the phase transition for  $LiMn_2O_4$ . Nevertheless, this value agrees well with the entropy of the phase transition in the compound  $Co_2SiO_4$ . It should be noted that the obtained thermodynamic functions of the phase transition may characterize the distortion energy of the spinel. This result is very interesting for theoretical crystal chemistry.

The heat capacity of the  $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  in intervals from 6 to 55 and from 70 to 327 K gradually increases with rising temperature and does not show any peculiarities, but from 55 to 70 K there is seen an anomalous heat capacity. The transition temperature of the sample under study  $T_{tr} = 60.3 \pm 0.1$  K (Table 1). The magnetization measurements of the  $Co_{7/3}Sb_{2/3}O_4$  compounds revealed the presence of a spin-glass transition, which should be a result of the competition between several magnetic interactions depending on the  $Co^{2+}$  site occupation. It should be noted that the transitions at temperatures below 70 K were often observed in spinels containing d-metals. There are at least two factors related to the spin-glass transition: (a) a competition between the diamagnetic  $Sb^{5+}$  and the ferromagnetic  $Co^{2+}$  ions both occupying the same crystallographic site; (b) the different crystallographic sites occupied by the  $Co^{2+}$  ions, as we observe in the structural analysis. It is believed that there are several possible magnetic interactions that could contribute to the spin-glass transition. Firstly, the spin-glass transition could be related to diamagnetic and ferromagnetic interactions between the  $Sb^{5+}$  and  $Co^{2+}$  ions. Also, the spin-glass behavior could be attributed to antiferromagnetic interaction between the  $Co^{2+}$  ions in the octahedral–octahedral or tetrahedral–tetrahedral sites or the ferromagnetic interaction between

$\text{Co}^{2+}$  ions in the octahedral–tetrahedral sites. In this sense, the magnetic frustration in the spinel structure could be a consequence of the competition among these magnetic interactions.

Table 1. Characteristics of phase transitions

Compound	$T_{\text{tr}}$ , K	$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$ , (J/mol)	$\Delta_{\text{tr}}S^{\circ}$ , (J/(mol·K))
$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	$7.5 \pm 0.1$	—	—
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$286.0 \pm 0.1$	$1157 \pm 2$	$4.045 \pm 0.040$
$\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$	$60.3 \pm 0.1$	$15.8 \pm 0.5$	$0.258 \pm 0.007$

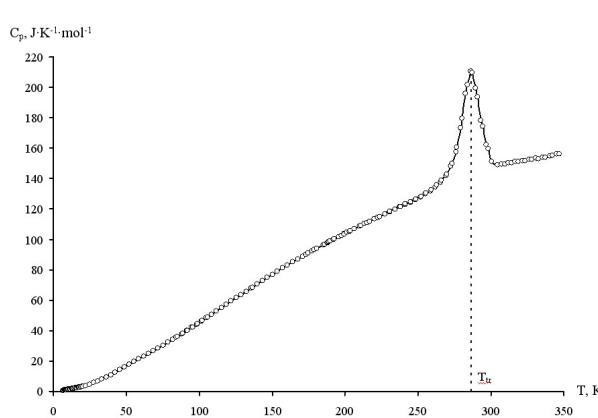


Figure 1. Temperature dependence of the heat capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

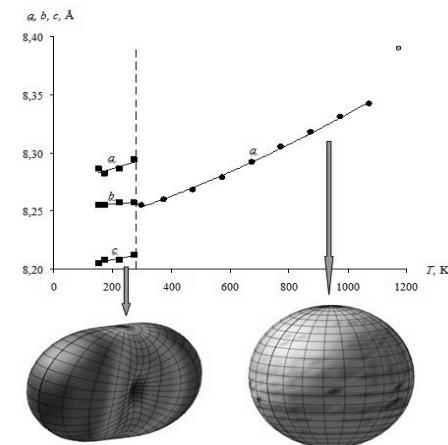


Figure 2. Plot of unit cell parameter vs. temperature and 3D thermal expansion diagram for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

The heat capacity of the  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  in interval from 12 to 670 K gradually increases with rising temperature and does not show any peculiarities, but over the range from 6 to 12 K there is seen an anomalous heat capacity. The transition temperature of the sample under study  $T_{\text{tr}} = 7.5 \pm 0.1$  K (Table 1). The nature of this transition is not clear at this time.

Table 2. Standard thermodynamic functions of studied compounds

Compound	$-\Delta_f H^{\circ}(298)$ (kJ/mol)	$S^{\circ}(298)$ (J/(mol·K))	$-\Delta_f S^{\circ}(298)$ (J/(mol·K))	$-\Delta_f G^{\circ}(298)$ (kJ/mol)
$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	$2050 \pm 10$	$108.8 \pm 0.5$	$391.5 \pm 0.6$	$1933 \pm 10$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$1381.5 \pm 3$	$133.7 \pm 0.5$	$369.7 \pm 0.6$	$1271.5 \pm 3$
$\text{Co}_{7/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$	—	$153.4 \pm 0.5$	$357.5 \pm 0.6$	—

The absolute entropies of compounds and the corresponding simple substances were used to calculate the standard entropy of formation of the compound under study at 298.15 K. Received values of standard enthalpies and entropies of formation were used to calculate the standard Gibbs function of formation at 298K by Gibbs–Helmholtz equation (Table 2).

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-03-00288).

**KOMOVA O.V. THE STUDY OF THERMAL TRANSFORMATION OF CO-B  
CATALYSTS FORMED IN BORON-CONTAINING HYDRIDE MEDIUM**

**Komova O.V.<sup>1</sup>, Netskina O.V.<sup>1</sup>, Ozerova A.M.<sup>1</sup>, Kanazhevskiy V.<sup>1</sup>, Kochubey D.I.<sup>1</sup>,  
Kellerman D.G.<sup>2</sup>, Simagina V.I.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, [komova@catalysis.ru](mailto:komova@catalysis.ru)

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry UrB RAS, Ekaterinburg, Russia

*The results presented in this work were obtained by the combination of thermal analysis, magnetic measurements, EXAFS, and X-ray diffraction. Their analysis allows us to present more information about structure transformation with temperature for amorphous ferromagnetic Co-B catalyst obtained by the reduction of cobalt chloride in NaBH<sub>4</sub> aqueous solution. It was shown that the nature of boron-containing hydride (NaBH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) determined the physicochemical properties of Co-B catalysts, the routes of their thermal transformation and reactivity.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ СО-В КАТАЛИЗАТОРОВ,  
ФОРМИРУЮЩИХСЯ В СРЕДЕ БОРСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРИДА**

**Комова О.В.<sup>1</sup>, Нецкина О.В.<sup>1</sup>, Озерова А.М.<sup>1</sup>, Канажевский В.В.<sup>1</sup>, Kochubey D.I.<sup>1</sup>,  
Келлерман Д.Г.<sup>2</sup>, Симагина В.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия,

[komova@catalysis.ru](mailto:komova@catalysis.ru)

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*В работе представлены результаты, полученные комбинацией методов термического анализа, измерения намагниченности, данных EXAFS и рентгенофазового анализа, обобщение которых позволило получить более полную информацию о структурных превращениях, наблюдающихся при термообработке аморфных ферромагнитных Со-В катализаторов, полученных восстановлением хлорида кобальта в водном растворе NaBH<sub>4</sub>. При этом природа борсодержащего гидрида (NaBH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) определяет физико-химические свойства формирующихся Со-В катализаторов, маршруты их термических превращений, а также реакционную способность.*

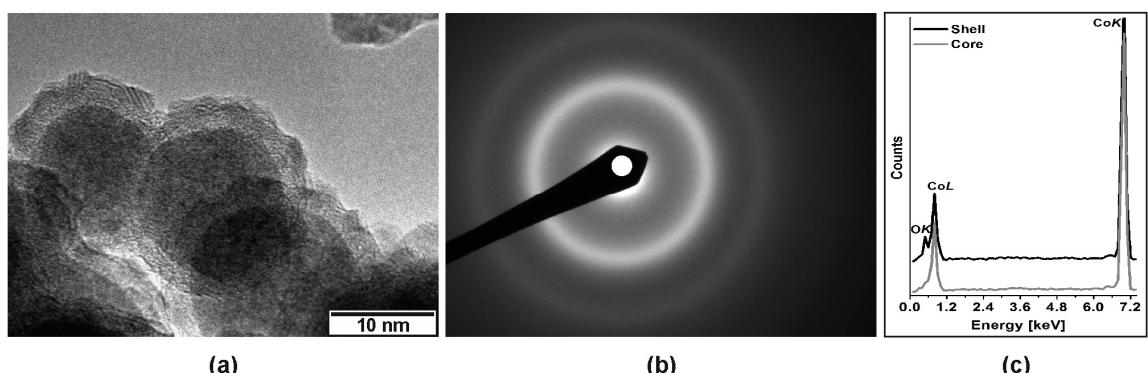
Общепризнанно, что аморфные нанодисперсные материалы, содержащие металлы подгруппы железа и бор, обладают уникальными физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств кристаллических боридов. Это обусловило высокий исследовательский интерес к этим системам и их применение в различных областях материаловедения и катализа [1]. В данной работе объектами исследования были выбраны рентгеноаморфные образцы Со-В катализаторов, полученные восстановлением хлорида кобальта в водном растворе борсодержащих гидридов (NaBH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) при температуре окружающей среды. Внимание к ним связано с их высокой активностью в процессе гидролиза NaBH<sub>4</sub> – перспективном способе получения высокочистого водорода для низкотемпературных топливных элементов. Несмотря на рост публикаций, посвященных изучению каталитических свойств аморфных Со-В катализаторов, в данный момент в литературе практически отсутствует информация об их структуре [2], также, представлены единичные и несистематизированные факты, свидетельствующие о содержании в них водорода [3]. Данные проблемы объяснимы сложностью исследования аморфных нанодисперсных объектов.

Проведенное нами исследование методом ПЭМ (Рис. 1) показало, что формирующиеся нанодисперсные частицы Со-В образца рентгеноаморфны, имеют сферическую форму и окружены кислородсодержащей оболочкой толщиной 3-4 нм. По

данным химического анализа, высушенный образец Co-B содержит 81,7 мас.% Co и 7,4 мас.% B. Расчетное мольное соотношение Co:B составляет 2:1, что типично при использовании  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NaBH}_4$  в качестве исходных реагентов. Это взаимодействие можно представить следующим образом:



По данным EDX-анализа (Рис. 1), кислород преимущественно локализован в оболочке исследуемых частиц и входит в состав оксида либо бората кобальта, как было ранее нами показано [4,5]. Данные РФЭС согласуются с данными с ПЭМ ВР и подтверждают, что и кобальт и бор в исследуемом образце находятся как в окисленном, так и в восстановленном состоянии. После частичного удаления кислородсодержащей оболочки путем бомбардирования поверхности Co-B образца ионами аргона наблюдалось существенное снижение содержания окисленных состояний при одновременном росте концентрации  $\text{Co}^0$  и  $\text{B}^0$ . Согласно данным EXAFS, в случае влажного образца, извлеченного из реакционной среды непосредственно перед записью спектров, первая координационная сфера кобальта описывается набором расстояний Co-Co и Co-B. При этом короткое расстояние 2,04 Å с координационным числом 1,6 можно отнести к Co-B, а расстояние 2,46 Å с координационным числом 2,7 к Co-Co. Эти структурные данные свидетельствуют о формировании тетramerов кобальта.



**Рис. 1.** Микрофотография Co-B катализатора: (а) – морфология, (б) – дифракция, соответствующая аморфному состоянию образца, (с) – EDX-анализ ядра и оболочки.

Одним из традиционных способов исследования аморфных фаз является изучение процессов их термического превращения. В этой работе представлены результаты, полученные комбинацией методов термического анализа, измерения намагниченности, данных EXAFS и рентгенофазового анализа (РФА), обобщение которых позволило получить более полную информацию о структурных превращениях, имеющих место при термообработке исследуемого аморфного ферромагнитного Co-B образца, полученного восстановлением хлорида кобальта в водном растворе  $\text{NaBH}_4$  и высушенного под вакуумом при температуре окружающей среды.

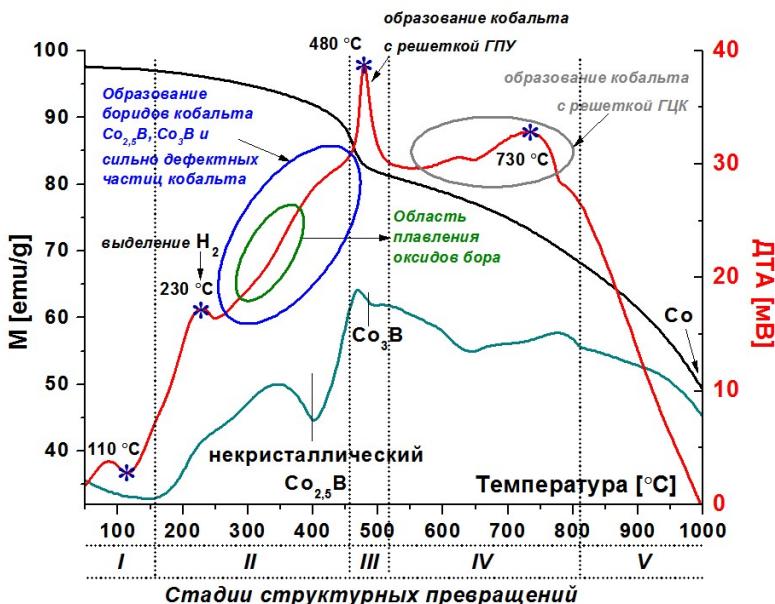
Показано, что в процессе термической трансформации Co-B катализатора условно можно выделить 5 стадий (Рис. 2): (I) 25-160 °C - удаление физически адсорбированной воды без заметных структурных перестроек; (II) 160-460 °C - десорбция водорода, которая приводит к структурной перестройке с образованием некристаллических фаз  $\text{Co}_{2,5}\text{B}$ ,  $\text{Co}_3\text{B}$  и кобальта, сопровождающейся потерей бора из локального окружения кобальта и резким ростом намагниченности образца; (III) 460-520 °C - кристаллизация кобальта с формированием частиц, имеющих гексагональную решетку; (IV) 520-810 °C - фазовый

переход гексагонального кобальта в термодинамически стабильную ГЦК фазу; (V) 810-1000 °C - завершение структурной перестройки, сопровождающаяся быстрым уменьшением теплового эффекта на кривой ДТА и снижением намагниченности при температуре выше 950°C из-за приближения к температуре Кюри металлического кобальта (1115°C).

Было доказано, что в состав Co-B катализатора входит водород в количестве 0,46 мас.%. Скорректировано мольное соотношение элементов Co:B:H:O = 3,2:1,5:1: 1,4. Это позволило высказать предположение о том, что рост образующихся в среде гидрида кластеров кобальта ограничен их стабилизацией в бороводородной матрице.

Описанные выше структурные перестройки катализатора приводят к изменению его активности в реакции гидролиза NaBH<sub>4</sub>. Образование фазы металлического кобальта способствует существенному снижению скорости генерации водорода из водного раствора NaBH<sub>4</sub>.

Дополнительные исследования показали, что природа борсодержащего гидрида определяет реакционную способность и физико-химические свойства формирующихся частиц Co-B катализаторов. Так, при взаимодействии CoCl<sub>2</sub> с раствором NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> происходит образование аморфной фазы с мольным соотношением Co:B = 3:1. Более низкая восстановительная способность NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> приводит к формированию крупных частиц катализаторов. Использование более сильного восстановительного агента - NaBH<sub>4</sub>, как было показано выше, обеспечивает мгновенное образование высокодисперсной фазы Co-B (20-60 нм). Проведено сопоставительное исследование процессов их кристаллизации термическим и рентгенофазовым анализами. По методу Киссинджера была рассчитана эффективная энергия активации данного фазового превращения (355 и 541 кДж/моль, при восстановлении в NaBH<sub>4</sub> и в NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, соответственно). Показано, что кислород и кислородсодержащие соединения существенно влияют на процесс кристаллизации исследуемых образцов. Присутствие кислорода в высокодисперсном образце Co-B катализатора, формирующемся в среде боргидрида натрия, способствует кристаллизации фазы металлического кобальта [4].



**Рис. 2.** Сопоставление данных ДТА (He, 130 мг, 10°C/мин) с результатами влияния температуры на величину намагниченности для Co-B катализатора.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют эффективность комплексного подхода при изучении термического превращения аморфных ферромагнитных Co-B систем методом термического анализа параллельно с измерением магнитных свойств нагреваемого образца, а также со структурными методами исследования (EXAFS, РФА).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-22-01045-офи-м.

- [1] Y. Pei, G. Zhou, N. Luan, B. Zong, M. Qiao, F. Tao. *Synthesis and catalysis of chemically reduced metal–metalloid amorphous alloys*. Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 8140-8162.
- [2] U.B. Demirci, P. Miele. *Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>*. Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 6872-6885.
- [3] C. Maybury, R.W. Mitchell, M.F. Hawthorne. *Hydrogen Adducts of Cobalt and Nickel Boride*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 14 (1974) 534-535.
- [4] А.М. Озерова, О.А. Булавченко, О.В. Комова, О.В. Нецкина, В.И. Зайковский, Г.В. Одегова, В.И. Симагина. *Изучение кобальтборидных катализаторов для систем хранения водорода на основе NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> и NaBH<sub>4</sub>*. Кинетика и катализ 53(№ 4) (2012) 534-544.
- [5] A.M. Ozerova, V.I. Simagina, O.V. Komova, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, N.A. Rudina. *Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride*. J. Alloy. Compd. 513 (2012) 266-272.

## **KOMSHINA M.E. THERMOPHYSICAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SOME THORIUM-CONTAINING COMPOUNDS**

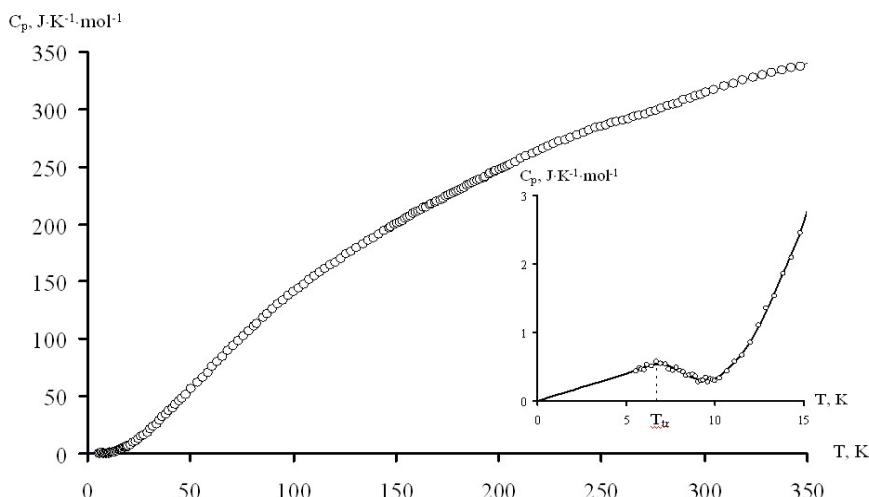
**Komshina M.E., Savushkin I.A., Knyazev A.V., Lukoyanov A.Yu.**

Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [m.komshina@yandex.ru](mailto:m.komshina@yandex.ru)

*The temperature dependences of heat capacity of KTh<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) have been measured for the first time in the range from 5.5 to 330 K by precision adiabatic vacuum calorimetry. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions, namely the heat capacity, enthalpy, entropy and Gibbs function for the range from T → 0 to 350 K. The fractal dimension value D in the function of multifractal generalization of Debye's theory of the heat capacity of solids was estimated and the character of heterodynamics of structure was detected. The decomposition, high-temperature phase transitions and thermal expansion of some thorium-containing phosphates, silicates and K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O were studied by differential scanning calorimetry and high-temperature X-ray diffraction.*

At the present time decision of radiochemical problems is impossible without fundamental information about the oxygen-containing thorium compounds. The knowing of dependences “composition-structure-properties” is of great importance. The widespread minerals of thorium are oxide, silicates and phosphates. Double thorium phosphates M<sub>k</sub>Th<sub>3-k</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4-k</sub> (M<sup>I</sup> = Li, Na, Ag, K, Rb, Tl, Cs; M<sup>II</sup> = Cd, Ca, Sr, Pb) are crystallized in the monoclinic system (space group C2/c for M<sup>I</sup>Th<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and P2<sub>1</sub>/n for M<sup>II</sup>Th(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Several stoichiometric compositions are known today for thorium-containing silicates: ThSiO<sub>4</sub> (Th : Si = 1 : 1), MM'CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (Th : Si = 1 : 8), Ca<sub>6</sub>Th<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Th : Si = 2 : 3), Na<sub>12</sub>Th<sub>3</sub>(Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>)<sub>4</sub>·18H<sub>2</sub>O (Th : Si = 3 : 32). Among the minerals containing Th and Si, the most diverse ones are minerals with the general formula MM'CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) (M - □, Li, Na, K, Rb, Cs; M' - Na, Ca). In ekanite (space group I422) the M' positions are occupied by Ca ions. In turkestanite minerals (space group P4/mcc) Na and K atoms take the M positions. Besides, an M'NO<sub>3</sub> – Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (M<sup>I</sup> - alkali metals and ammonium)

system is interesting for studies of the state of thorium in nitric acid solutions. Nitric acid is the most effective reagent for thorium extraction from natural ores.



**Figure 1.** Temperature dependence of the heat capacity of  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$

The goals of this work include calorimetric determination of the temperature dependences of the heat capacity of  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{KNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$  from 5.5 to 330 K, as well as detection of the possible phase transitions. We also present results of the crystal structure determination of  $\text{K}_2\text{Th}_2(\text{NO}_3)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  by X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry and high-temperature X-ray diffraction studies in order to obtain information about properties.

The phosphates and silicates were prepared by the solid-state reactions. Synthesis of single crystals of  $\text{K}_2\text{Th}_2(\text{NO}_3)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  was carried out by isothermal crystallization from an hydroalcoholic solution at 290 K.

The experimental values of the molar heat capacity of  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$  over the range from 5.5 to 350 K and the averaging  $C_p = f(T)$  plot are presented in Figure 1. The heat capacity of potassium dithorium trisphosphate in interval from 10 to 350 K gradually increases with rising temperature and does not show any peculiarities, but over the range from 5.5 to 10 K there is seen an anomalous heat capacity. The transition temperature of the sample under study  $T_{tr} = 6.7 \pm 0.2$  K was estimated as the temperature of maximal  $C_p$  value within the temperature interval of the transition. In the literature, there are practically no results of a study of the temperature dependences of the heat capacity of thorium compounds at liquid-helium temperatures. Apparently the transition caused by the Kondo effect. A investigation of the molar heat capacity of  $\text{KNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$  over the range from 5.5 to 350 K and the averaging  $C_p = f(T)$  plot showed no sign of any effect.

To calculate the standard thermodynamic functions of these compounds, their values were extrapolated from the temperature of the measurement beginning at approximately 5.5 K to 0 K by graphic method. The absolute entropies of  $\text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3$ , synthetic analogue of turkestanite mineral  $\text{KNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$  and the corresponding simple substances were used to calculate the standard entropy of formation of the compound under study at 298.15 K,  $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KTh}_2(\text{PO}_4)_3, \text{cr}) = -1186.3 \pm 1.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{KNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20}), \text{cr}) = -1868.5 \pm 1.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.

Thermal analysis of the compounds  $\text{M}_k\text{Th}_{3-k}(\text{PO}_4)_{4-k}$  showed that they are stable up to 1723 K, except for  $\text{CsTh}_2(\text{PO}_4)_3$  whose thermogram exhibits an endothermic effect at 1588 K (Table 1.). This compound irreversibly decomposes without melting. A study of the thermal

stability of MM'CaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) showed that Ca<sub>2</sub>Th(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) is stable up to 1723 K, whereas turkestanite group compound incongruently melts at 1494 K. The reaction scheme can be presented as follows:



Table 1. Phase transition and melting temperatures of some thorium phosphates and silicates

Compound	T <sub>tr</sub> , K	T <sub>m(dec)</sub> , K
KTh <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6.7	
CsTh <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		1588
ThSiO <sub>4</sub>	1498	2248
LiNaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		1437
Na <sub>2</sub> CaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		1498
KNaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		1494
RbNaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		1471
CsNaCaTh(Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )		1537

On heating, K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O decomposes in several stages with the evolution of water molecules and nitrogen oxides. The thermal decomposition of this compound can be presented as the following scheme: K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·15H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{50^\circ\text{C}}$  K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·14H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{77^\circ\text{C}}$  K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·12H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{133^\circ\text{C}}$  K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{189^\circ\text{C}}$  K<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>10</sub>  $\xrightarrow{234^\circ\text{C}}$  (K<sub>2</sub>O·2ThO<sub>2</sub>·3.5N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  $\xrightarrow{362^\circ\text{C}}$  (K<sub>2</sub>O·2ThO<sub>2</sub>·2N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  $\xrightarrow{718^\circ\text{C}}$  (K<sub>2</sub>O·2ThO<sub>2</sub>)

Dehydration of the compound takes place in four stages. It should be noted that the water molecules which are not coordinated on the thorium atom are removed up to 100°C. The formation of monohydrate leads to amorphization of structure. Removal of nitrogen and carbon oxides at the high temperature is characteristic for compounds with actinides.

The temperature dependences of the unit cell parameters and the thermal expansion coefficients of turkestanite and ekanite were determined by high-temperature X-ray diffraction. For a more illustrative representation of the information on thermal deformations in the compound, we have developed a visualizer for constructing three-dimensional thermal expansion figures on the basis of the Maple 16 software (Figure 2). A 3D figure is constructed in a spherical coordinate system, whose center is brought in coincidence with a lattice node to demonstrate the possible anisotropy of thermal deformations in different crystallographic directions.

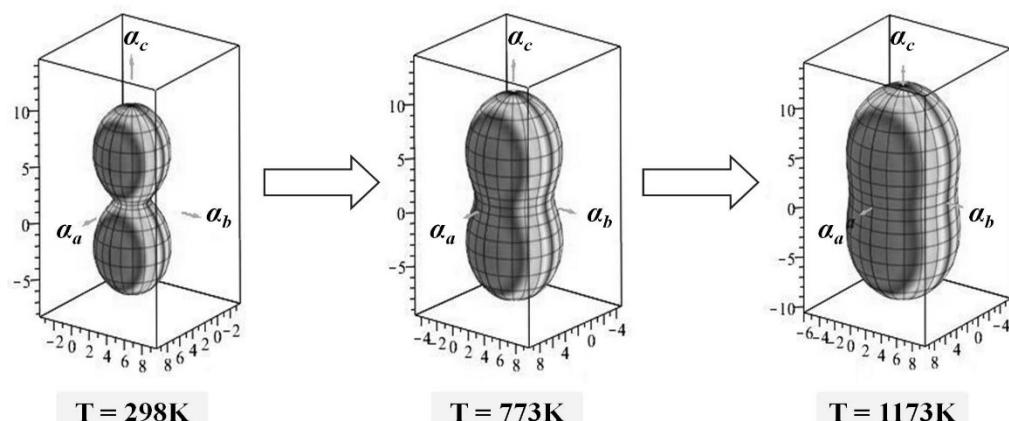


Figure 2. 3D thermal expansion figures for KNaCaTh(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>) at 298, 773 and 1173 K respectively

# KONDRAT'EVA O.N. TERMODYNEMIC FUNCTIONS OF GALLIUM SUBSTITUTED MAGNESIUM FERRIT $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$ IN THE TEMPERATURE RANGEE 0-800 K

Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V., Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Ketsko V.A.,  
Gavrichew K.S.

Russia, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS  
E-mail: [ol.kondratieva@gmail.com](mailto:ol.kondratieva@gmail.com)

The heat capacities of  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  were measured by the adiabatic calorimetry in the low temperature region. The high-temperature heat capacity of  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Experimental and literature data were smoothed jointly to calculate the temperature-dependence of heat capacity and thermodynamic functions  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)$ - $H^\circ(0\text{ K})$  and  $\Phi^\circ(T)$  in temperature range 0-800 K. The Debye characteristic temperatures for  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  and  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  were calculated from the low-temperature heat capacity data. The configurational entropy of solid solutions were estimated.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАЛЛИЙ-ЗАМЕЩЕННОГО ФЕРРИТА МАГНИЯ В ОБЛАСТИ 0-800 К

Кондратьева О.Н., Тюрин А.В., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Кецко В.А.,  
Гавричев К.С.

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
E-mail: [ol.kondratieva@gmail.com](mailto:ol.kondratieva@gmail.com)

Методом адабатической калориметрии измерена теплоемкость образцов  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  в области низких температур. Теплоемкость в области высоких температур для образца  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основе обобщения экспериментальных и литературных данных получены температурные зависимости  $C_p^\circ(T)$  твердых растворов, и, исходя из этого, рассчитаны термодинамические функции  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)$ - $H^\circ(0\text{ K})$  и  $\Phi^\circ(T)$  в области 0-800 K. На основе экспериментальных данных по  $C_p^\circ(T)$  определены характеристические температуры Дебая  $\Theta_D$ . Оценены конфигурационные энтропии твердых растворов.

Известно, что материалы на основе ферритов являются одними из наиболее перспективных материалов для спинtronики. В частности, авторы работы [1], анализируя физико-химические свойства системы Mg-Fe-Ga-O, установили, что в ряду твердых растворов, образующихся в этой системе, шпинель состава  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  характеризуется полупроводниковыми свойствами и высокой температурой Кюри (450 K). Учитывая вышесказанное, данный состав может быть использован для создания спинtronных устройств.

В тоже время, составы твердого раствора с большим содержанием ионов галлия являются диэлектриками. Состав  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  сочетает в себе одновременно магнитные и диэлектрические свойства и поэтому может быть использован для создания устройств магноники.

Следует отметить, что термодинамические характеристики для материалов системы Mg-Fe-Ga-O, представляющих несомненный практический интерес, в литературе практически отсутствуют. В связи с этим данная работа посвящена изучению теплоемкости  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и определению температурных зависимостей  $C_p^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)$ - $H^\circ(0\text{ K})$  и  $\Phi^\circ(T)$ .

Образцы  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  получали пирогидролитическим методом синтеза [2]. В качестве исходных компонентов для раствора использовали  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$  („хч“) с заданным мольным соотношением металлов, а также глицин  $H_2N-CH_2-C(O)OH$  („чда“). Исходный раствор упаривали в реакторе при интенсивном перемешивании до образования гелеобразной массы. При дальнейшем повышении температуры (до  $\sim 200^{\circ}C$ ) начиналась интенсивная реакция горения, которая в течение  $\sim 1$  мин распространялась по всему объему реакционной массы. Полученные мелкодисперсные порошки  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  кристаллизовали при  $900^{\circ}C$  (20 ч) и охлаждали с печью (4–5 ч).

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , Ge-монохроматор, геометрия съемки на отражение). На дифрактограммах образцов присутствовали только рефлексы, отвечающие  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ . Параметры кристаллических решеток синтезированных шпинелей хорошо согласуются с данными [1] (табл. 1).

Для изучения температурной зависимости теплоемкости образцов  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  в области  $4.65\text{--}343.51 \text{ K}$  и  $4.82\text{--}348.75 \text{ K}$ , соответственно, использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный АОЗТ „Термис“ (Менделеево, Московская обл.). Надежность измерительной процедуры была проверена путем измерения теплоемкости меди марки „ос. ч.“, стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки „К-2“, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений  $C_p(T)$  веществ при гелиевых температурах составляет  $\pm 2\%$ , уменьшается до  $\pm 0.4\%$  при  $T \rightarrow 40 \text{ K}$  и равна  $0.2\%$  в области  $40\text{--}350 \text{ K}$ .

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 1$ ) (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ )

Шпинель	Параметры элементарных ячеек, $\text{\AA}$		Источник
	Наши данные	Литература	
$MgFe_2O_4$	-	8.378	PDF № 01-071-1232
$Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$	8.35685(48)	8.355	[1]
$Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$	8.3339(35)	8.333	[1]
$MgGa_2O_4$	8.28746(89)	8.2883(3)	PDF № 01-070-5191

Теплоемкость в области высоких температур была изучена с использованием дифференциального сканирующего калориметра NETZSCH 449 F1 Jupiter® в потоке аргона (99.9995%) в платиновых тиглях с крышкой. Перед измерениями проводили несколько циклов „откачка – заполнение инертным газом“ внутреннего объема печи и весов. Для сравнения использовали синтетический сапфир ( $\alpha-Al_2O_3$ ). Скорость нагревания при исследовании теплоемкости составляла 20 К/мин. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости не превышает 2.85%, что соответствует паспортным данным прибора.

Температурные зависимости теплоемкостей  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  в области низких температур представляют собой монотонно возрастающие кривые без видимых аномалий. Экспериментальные данные по теплоемкости сглаживали с помощью уравнения, представляющего собой линейную комбинацию функций Дебая и Эйнштейна [6]:

$$C_p(T) = n \left[ (1/3) \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j / T) + a_4 E(\Theta_E / T) \right]. \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в молекуле вещества (для  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$   $n = 7$ );  $D$  и  $E$  – функции Дебая и Эйнштейна;  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$ ,  $\Theta_3$ ,  $\Theta_E$  – характеристические температуры;  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$  – линейные коэффициенты.

Величины параметров  $a_1$ , ...,  $a_4$ ,  $\Theta_1$ , ...,  $\Theta_E$  определяли нелинейным МНК согласно алгоритму, изложенному в [3]. На основании уравнения (1) были рассчитаны сглаженные значения теплоемкости, энтропии, изменения энталпии и приведенной энергии Гиббса  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ .

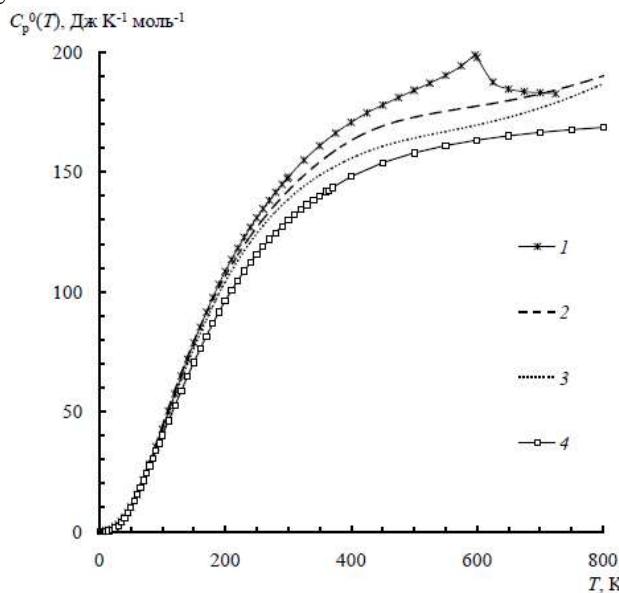
Экспериментальные данные по теплоемкости  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$ , определенные методом ДСК в области 304.9–804.9 К, были аппроксимированы с помощью полинома:

$$C_p^\circ(T) = k_0 + k_{\ln} \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} \quad (2)$$

Величины параметров полинома (2) определяли методом наименьших квадратов. На основании полинома (2) были рассчитаны сглаженные значения теплоемкости, энтропии, изменения энталпии и приведенной энергии Гиббса  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ . Теплоемкость образца  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  была измерена ранее методом ДСК в области высоких температур [4].

При согласовании низко- и высокотемпературной ветвей теплоемкости  $C_p^\circ(T)$   $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  мы исходили из того, что, во-первых, точность определения  $C_p^\circ(T)$  методом ДСК значительно уступает точности метода адиабатической калориметрии, и, во-вторых, аппроксимирующее уравнение (1), в отличие от полинома (2), принципиально исключает осцилляцию кривой  $C_p^\circ(T)$  при экстраполяции. Следовательно, область согласования должна находиться выше 340 К. В качестве точек стыка были выбраны середины отрезков, на которых наблюдаются минимальные расхождения кривых  $C_p^\circ(T)$ , и значения теплоемкостей совпадают в пределах ошибки эксперимента (разница составляет  $\sim 0.01 \text{ Дж K}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ).

Сглаженные температурные зависимости теплоемкости  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  и  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  в области 0–800 К приведены на рис. 1. Кроме того, для сравнения даны  $C_p^\circ(T)$   $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ .



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкостей: 1 –  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [5]; 2 – сглаженные значения  $C_p^\circ(T)$   $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  в области 0–800 К; 3 – сглаженные значения  $C_p^\circ(T)$   $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.4})_2\text{O}_4$  в области 0–800 К; 4 –  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  [6].

Значения характеристической температуры Дебая ( $\Theta_D$  ( $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$ ) = 663 К и  $\Theta_D(Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4)$  = 680 К) были определены из экспериментальных данных по теплоемкости путем трансформирования зависимости  $C_p^\circ(T)$  в зависимость  $\Theta_D(T)$  с использованием модели фрактала для неорганических соединений. Сравнение экспериментально найденной температурной зависимости теплоемкости твердых растворов и ее оценки по правилу Неймана-Коппа (как суммы теплоемкостей механической смеси феррита и галлата магния в заданных мольных соотношениях) показало, что величины  $C_p^\circ(T)$  для  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  заметно отличаются от кривых теплоемкости соответствующих механических смесей. Оценена конфигурационная энтропия твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-08-00933) с использованием научного оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

- [1] G.D. Nipan, A.I. Stognij, V.A. Ketsko, Oxide ferromagnetic semiconductors: coatings and films, Russ. Chem. Rev. 81 (2012) 458-475.
- [2] V.A. Ketsko, E.N. Beresnev, M.A. Kop'eva et al., Specifics of pyrohydrolytic and solid-phase syntheses of solid solutions in the  $(MgGa_2O_4)_x(MgFe_2O_4)_{1-x}$  system, Russ. J. Inorg. Chem. 55 (2010) 427-429.
- [3] V.M. Gurevich, V.E. Gorbunov, K.S. Gavrichev, I.L. Khodakovskii, A calorimeter for heat capacity measurements from 50 to 300 K: the heat capacity of kogarkoite  $Na_3SO_4F$  at low temperatures, Geochem. Int. 37 (1999) 367-377.
- [4] O.N. Kondrat'eva, A.V. Khoroshilov, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev, Heat capacity and thermodynamic functions of  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  at high temperatures, Russ. J. Inorg. Chem. 60 (2015) 1544-1547.
- [5] A.I. Turkin, V.A. Drebushchak, Y.A. Kovalevskaya, I.E. Paukov, Low-temperature heat capacity of magnesioferrite,  $MgFe_2O_4$ , J. Therm. Anal. Calorim. 92 (2008) 717-721.
- [6] O.N. Kondrat'eva, A.V. Tyurin, G.E. Nikiforova et al., Thermodynamic functions of magnesium gallate  $MgGa_2O_4$  in the temperature range of 0-1200 K, (2016), in press.

## **KOROKIN V.ZH. DETERMINATION OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SR<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O COMPOUND WITH APATITE STRUCTURE**

**Korokin V.Zh.**

*In the present work the temperature dependence of strontium tetrapraseodymium tris(silicate) oxide heat capacity have been measured for the first time in the range of 6 to 336 K. The experimental data were used to calculate the standard thermodynamic functions, namely the heat capacity  $C_p^\circ(T)$ , enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , the entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and the Gibbs function of  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  for range 0-336 K. The differential thermal analysis was used to determine the melting temperature of the test compound.*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОЕДИНЕНИЯ SR<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА**

**Корокин В.Ж.**

Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
[vit-korokin@yandex.ru](mailto:vit-korokin@yandex.ru)

*В настоящей работе исследована температурная зависимость теплоемкости окситрисиликата празеодима и стронция, которая была изучена впервые, в диапазоне от 6 до 336 К. Экспериментальные данные использовались для расчета стандартных термодинамических функций, а именно теплоемкости  $C_p^\circ(T)$ , энталпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  и функции Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для диапазона 0-336 К. Дифференциальный термический анализ использовался для установления температуры плавления изучаемого соединения.*

Как известно, апатиты встречаются в природе в виде минералов, в связи с чем они представляют большой интерес для геологии и геохимии [1, 2]. Несмотря на то, что апатиты известны уже более двух веков, их применение зачастую ограничивалось использованием в ювелирном деле и в производстве фосфатных удобрений [3, 4]. Однако в последние несколько десятилетий были обнаружены множество новых полезных свойств апатитов, благодаря которым количество областей применения данных веществ значительно увеличилось. Известно, что апатиты имеют хорошие люминесцентные свойства [5-7] и могут быть использованы при утилизации токсичных элементов [8], создании ионных проводников [9-12], лазеров [13], и неорганических пигментов [14].

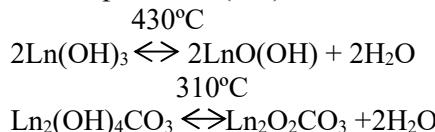
Помимо этого было установлено, что один из представителей данного класса соединений, гидроксиапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , является синтетическим аналогом костной ткани человека [15, 16]. Благодаря уникальному химическому составу материалы на основе гидроксиапатита в основном используются для создания биоактивных материалов медицинского назначения (костные имплантаты [17], биологически активные добавки [18]).

Как уже было сказано выше, количество областей применения соединений со структурой апатита постоянно увеличивается. Стоит также отметить, что почти все из этих приложений связаны с использованием материалов в широких интервалах температур. Исходя из вышесказанного, изучение теплофизических свойств апатитов, является крайне важным аспектом исследования.

Число научных публикаций, посвященных изучению термодинамических и теплофизических свойств апатитов, весьма ограничено и связано с изучением лишь некоторых отдельных представителей этого класса соединений. Гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и фторапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  являются наиболее изученными представителями соединений подгруппы апатита, тогда как хлор- и бром-содержащие апатиты, в том числе содержащие отличные от кальция катионы (такие как кадмий, свинец, марганец, стронций и др.) изучены гораздо в меньшей степени, и вопросы, связанные с их относительной стабильностью, растворимостью и другими физико-химическими свойствами возникают регулярно.

Для проведения фундаментальных исследований и решения большого числа прикладных задач необходимы надежные и легко применимые термодинамические данные, такие как функция Гиббса, энталпия, энтропия, или теплоемкость. Следует также отметить, что, несмотря на растущую важность применения апатитов (в том числе и оксисиликатов) существует недостаток исследований этих соединений, особенно термодинамических и теплофизических свойств. В настоящей работе была исследована температурная зависимость теплоемкости окситрисиликата празеодима и стронция. Образец  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  был получен методом твердофазной реакции между карбонатом стронция, оксидом празеодима и оксидом кремния. Синтез проводили в платиновом тигле, в который была помещена реакционная смесь в стехиометрическом соотношении. Из литературных источников достоверно известно [19], что при формировании целевого продукта оксиапатита, возникает значительное количество нежелательных примесей.

Наиболее устойчивой и чаще всего образующейся примесной фазой является фаза пиросиликата редкоземельного элемента  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}$ : La - Lu). При температуре окружающей среды оксиды редкоземельных элементов содержат примеси фаз  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  и  $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{CO}_3$ . При температуре выше 300°C происходит разложение данных фаз с образованием фазы  $\text{LnO}(\text{OH})$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  по следующим реакциям:



В момент формирования фазы апатита в результате последовательной термической обработки при температуре выше 450°C происходит формирование примесной фазы  $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Данная фаза устойчива до температуры 1700°C и получение чистой фазы  $\text{SrLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  возможно лишь при температуре выше 1800°C. ( $\text{Ln}$ : La - Lu). Во избежание появления нежелательных примесных фаз была предложена следующая схема синтеза: 1. Предварительный отжиг исходных реагентов. 2. Диспергирование в присутствие этилового спирта. 3. Высушивание при 130°C. 4. Отжиг при 450°C. 5. Синтез при температуре 1300°C.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  в области 7 – 336 К применялась теплофизическая автоматизированная установка БКТ – 3.0. Было получено 233 экспериментальных значения изобарной теплоемкости  $C_p^{\circ}$  в двух сериях опытов. В интервале температур 6-336 К теплоемкость образца составляет от 30% до 70% от общей теплоемкости системы «калориметрическая ампула + образец». Кривая теплоемкости  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  в интервале температур 6-336 К представлена на рисунке 1. Изобарная теплоемкость исследуемого вещества монотонно возрастает с увеличением температуры. На кривой наблюдается эффект при температуре ~9 K. Природа данного эффекта на сегодняшний день до конца не объяснена.

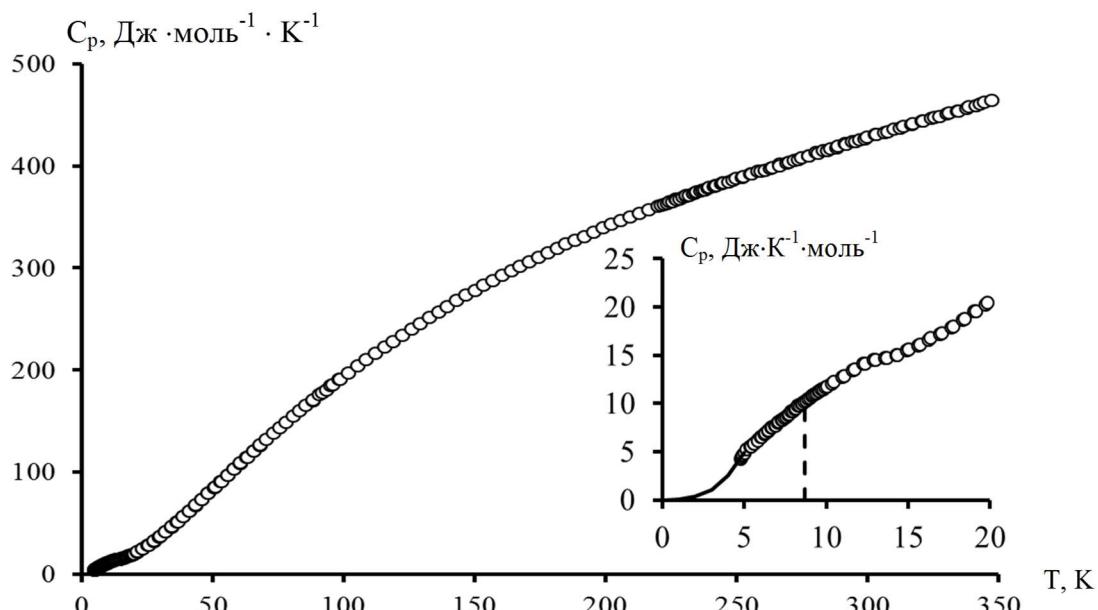


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$

Среднее квадратичное отклонение от усредняющей кривой  $C_p^{\circ} = f(T)$  составило  $\pm 0,15\%$  в интервале  $T = (6-30)$  K,  $\pm 0,075\%$  при  $T = (25-150)$  K,  $\pm 0,15\%$  при  $T = (130-370)$  K.

Значение энтропии перехода оказалось равным  $\Delta_{tr}S^\circ = 2,658 \pm 0,004$  Дж/моль·К. Значение энталпии перехода  $\Delta_{tr}H^\circ = 23,16 \pm 0,05$  Дж/моль. Расчет стандартных термодинамических функций показал, что  $C^\circ p = 426,4$  Дж/моль·К,  $H^\circ(T) - H^\circ(0) = 74,05$  кДж/моль,  $S^\circ(T) - S^\circ(0) = 489,8$  Дж/моль·К и функция Гиббса при 298,15 К равна  $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = 71,98$  кДж/моль.

- [1] Бетехин, А.Г. Курс минералогии. / Государственное издательство геологической литературы. – 1951. – 542 с.
- [2] Г.Н. Вертушков, В.Н. Авдонин. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: Справочник. / М.: Недра: – 1992. – 489 с.
- [3] Химическая энциклопедия. / Под ред. И.Л. Куняняца. – М.: Изд-во “Советская энциклопедия”, 1988. – С. 191-192.
- [4] I. Pelly, P. Bar-on. Production of magnesium phosphate from apatite and carnallite. 1. Chemistry and Mineralogy. / J. Agric. Food Chem. – 1979. – Vol. 27 (1). – P. 147–152.
- [5] S.C. Gedam, S.J., Dhoble, S.V. Moharil. Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup> emission in sulphate based phosphors. / S.C. Gedam, // Journal of Luminescenc. – 2008. - Vol. 128. - P. 1–6.
- [6] P.S. Thakre, S.C. Gedam, S.J. Dhoble, R.G. Atram / Luminescence investigations on sulfate apatite Na<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>FCl:RE (RE = Dy, Ce or Eu) phosphors. / Journal of Luminescence. – 2011. - Vol. 131. - P. 2683–2689.
- [7] P.S. Thakre, S.C. Gedam, S.J. Dhoble, R.G. Atram. Ce<sup>3+</sup> → Tb<sup>3+</sup> energy transfer in Na<sub>6</sub>Pb<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> halosulphate phosphor. / International Journal of Luminescence and Applications. - 2008- Vol.1. - P. 97-99.
- [8] V. Ettler, O. Sebek, T. Grygar, M. Klementova, P. Bezdicka, H. Slavikova. Controls on Metal Leaching from Secondary Pb Smelter Air-Pollution-Control Residues. / Environ. Sci. Technol. – 2008. - Vol. 42. - P. 7878–7884.
- [9] A. Laghzizil, A. Bouhaouss. Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites. / Solid State Ionics. – 1993. - Vol. 67. - P. 137-143.
- [10] S. Nakayama, M. Sakamoto. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor RE<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). / Journal of the European Ceramic Society. – 1998. - Vol. 18. – P. 1413-1418.
- [11] Y. Hideki, N. Yoshihiro, T. Shigeo. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. / Solid State Ionics. – 2008. - Vol. 179. - P. 2165–2169.
- [12] Y. Higuchi, M. Sugawara, K. Onishi, M. Sakamoto, S. Nakayama. Oxide ionic conductivities of apatite-type lanthanum silicates and germanates and their possibilities as an electrolyte of lower temperature operating SOFC. / Ceramics International. – 2010. - Vol. 36. - P. 955–959.
- [13] K.B. Steinbruegge, T. Henningsen, R.H. Hopkins, R. Mazelsky, N.T. Melamed, E.P. Riedel, G.W. Roland. Laser Properties of Nd<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> Doped Crystals with the Apatite Structure // Applied Optics, vol. 11, 1972, pp. 999-1012.
- [14] D.A. Grisafe, F.A. Hummel Crystal Chemistry and color in apatites containing cobalt, nickel, and rare-earth ions // The American Mineralogist, vol. 55, 1970, pp. 1131-1145.
- [15] Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. Биологическая химия: Учебник. / М.: Медицина: 1988. – 704 с.
- [16] K. Yamagishi, K. Onuma, T. Suzuki, F. Okada, J. Tagami, M. Otsuki, P. Senawangse. Synthetic enamel for rapid tooth repair // Nature, vol. 433, 2005.
- [17] S.M. Best, A.E. Porter, E.S. Thian, J. Huang. Bioceramics: Past, present and for the future // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – vol. 28. – p. 1319-1327.

[18] Официальный сайт научно-производственного предприятия “БИОМЕД” // <http://www.bio-med.ru/t4.htm>.

[19] E. Keler, N.A. Godina, E.P. Savchenko. Reactions in the solid phase of silica with oxides of rare earth elements ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) / Inorganic and analytical chemistry. – 1961. - Vol. 10. - pp. 1728-1735.

## **KOVALENKO L.YU. THERMOLYSIS OF POLYANTIMONIC ACID**

**Kovalenko L.Yu., Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A.**

Russian Federation, Chelyabinsk, Chelyabinsk State University, [LKovalenko90@mail.ru](mailto:LKovalenko90@mail.ru),  
[fedor\\_yaroshenko@mail.ru](mailto:fedor_yaroshenko@mail.ru)

*The paper is devoted to clarify the composition and structure of phases formed at various stages of the thermolysis of the polyantimonic acid in the temperature of 24-1000°C. It was shown, the process of thermolysis takes place in 5 steps. A model of filling the pyrochlore-type structure for each stage is proposed by analyzing the X-ray data by the Rietveld method.*

## **ТЕРМОЛИЗ ПОЛИСУРЬЯНОЙ КИСЛОТЫ**

**Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А.**

Россия, Челябинск, Челябинский государственный университет, [LKovalenko90@mail.ru](mailto:LKovalenko90@mail.ru),  
[fedor\\_yaroshenko@mail.ru](mailto:fedor_yaroshenko@mail.ru)

*Работа посвящена уточнению состава и структуры образующихся фаз на различных стадиях термолиза полисурьмяной кислоты в интервале температур 24 – 1000°C. Показано, что процесс термолиза протекает в 5 стадий. Анализ рентгеновских данных методом Ритвельда позволил предложить модель заполнения позиций структуры типа пирохлора для каждой стадии.*

Согласно литературным данным, термолиз полисурьмяной кислоты (ПСК) имеет ряд особенностей. Он протекает в широком температурном интервале 100 - 850 °C в ряд стадий, на каждой из которых формируются фазы определенного состава, имеющие структуру типа пирохлора [1,2]. Устойчивость фаз определяется наличием положительно заряженных ионов (протонов, ионов трехвалентной сурьмы), компенсирующих отрицательный заряд сурьмяно-кислородных октаэдров [3]. По-видимому, стадийность процесса термолиза обусловлена наличием различных протонных группировок (ионов оксония, молекул воды, гидроксильных групп и т.д.), восстановлением  $\text{Sb(V)} \rightarrow \text{Sb(III)}$  и переходом эквивалентного количества ионов сурьмы из 16c в 16d позиции [2]. Однако в литературе остаются противоречивыми вопросы о роли ионов стабилизаторов и составе образующихся фаз.

В связи с этим целью работы явилось уточнение состава и структуры образующихся фаз на различных стадиях термолиза ПСК и определение последовательности фазовых превращений при нагревании.

В качестве объекта исследования была взята мелкокристаллическая ПСК, синтезированная по известной методике [4]. Термические и рентгеновские исследования провели на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 Jupiter в интервале температур 24 – 1000°C и рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance соответственно. При нагревании образцов ПСК (10 град/мин) фиксировали изменения массы (ТГ), скорость изменения массы (ДТГ) и тепловой энергии (ДСК). Количественной мерой расчета состава фаз, образующихся при термолизе ПСК, приняты:  $\mu_{\text{теор}}$  – относительное изменение массы

образца, найденное по уравнению реакции;  $\mu_{\text{эксп.}}$  - относительное изменение массы образца, рассчитанное по данным ТГ относительно конечной стадии, на которой образуется фаза –  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  [2].

По данным рентгеновских исследований методом Ритвельда с использованием программы GSAS+EXPGUI было определено расположение ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора пр. гр. симм. Fd3m для ПСК и полученных фаз.

Как следует из данных ТГ и ДТГ, процесс термолиза, в температурном интервале 24-1000°C, протекает в 5 стадий (рис 1). На каждой из них фиксируется плато на кривых ТГ, а на ДТГ наблюдаются максимумы (рис. 1) при температурах: 94°C (I – стадия), 295°C (II – стадия), 390°C (III – стадия), 580°C (IV – стадия), 950°C (V- стадия). Температуры максимумов ДТГ удовлетворительно совпадают с температурами минимумов на кривых ДСК (рис. 1). Это свидетельствует о протекании эндотермических процессов при максимальных скоростях реакций, что обусловлено удалением из системы молекул воды и кислорода.

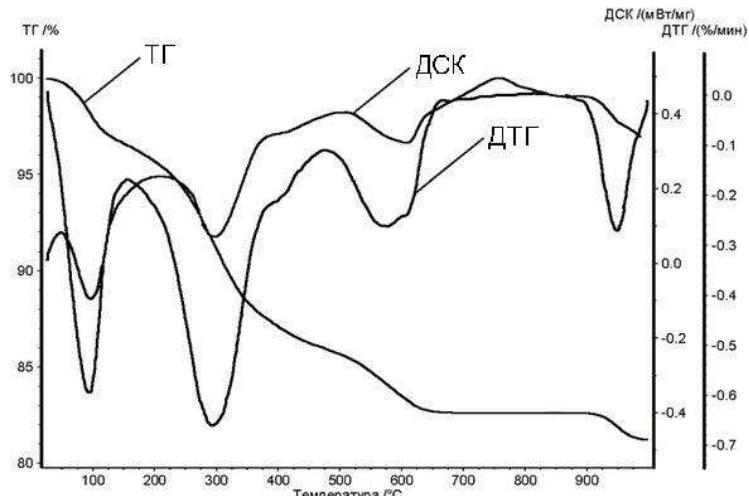


Рисунок 1. Зависимости изменения массы ПСК (ТГ), скорости изменения массы (ДТГ) и скорости тепловых потоков (ДСК) от температуры

Из данных ТГ и ДТГ определены температурные интервалы стадий, рассчитаны составы образующихся фаз, и проведено сопоставление относительного изменения массы образца, полученного теоретически и экспериментально (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные  $\Delta\mu_{\text{эксп.}}$ , и теоретические  $\Delta\mu_{\text{теор.}}$  изменения массы ПСК на разных стадиях термолиза

№ п/п	Реакция	$t_{\text{max}},$ °C	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$\Delta\mu_{\text{эксп.}},$ %	$\Delta\mu_{\text{теор.}},$ %
1	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	94	24-200	5,85	5,91
2	$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_{0,2}\text{Sb}_{1,8}\text{O}_{4,1} (\text{OH})_{1,4} + 1,3\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{O}_2$	295	200-360	8,87	8,65
3	$\text{Sb}_{0,2}\text{Sb}_{1,8}\text{O}_{4,1} (\text{OH})_{1,4} \rightarrow \text{Sb}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{O}_4 (\text{OH})_{0,8}\text{O}_{0,2} + 0,3\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{O}_2$	390	360-490	2,96	2,80
4	$\text{Sb}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{O}_4 (\text{OH})_{0,8}\text{O}_{0,2} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_{4,34} + 0,4\text{H}_2\text{O} + 0,135\text{O}_2$	580	500-670	3,75	3,82
5	$\text{Sb}_2\text{O}_{4,34} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 0,165\text{O}_2$	950	850 - 990	1,74	1,77
	ИТОГО		24-990	23,17	22,95

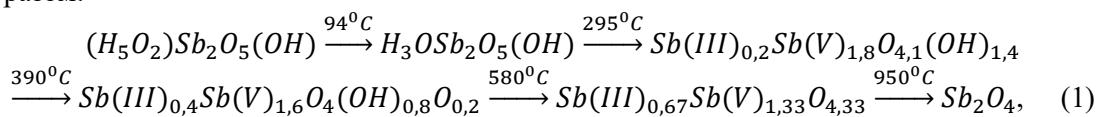
Как следует из приведенных данных, на первой стадии термолиза при температуре 94°C происходит удаление только молекул воды, а при температурах выше 300 °C удаления воды и кислорода (табл. 1). На этих стадиях восстанавливается часть ионов Sb(V) до Sb(III).

Проведение полнопрофильного рентгеновского анализа структуры ПСК и полученные составы образующихся фаз (табл.1) позволили предложить модель заполнения позиций структуры типа пирохлора (табл. 2), согласно которой ионы Sb(V) располагаются в 16c позициях и с анионами кислорода и гидроксильными группами, занимающими 48f-позиции, образуют сурьмянокислородные октаэдры. Ионы оксония и молекулы воды в ПСК образуют диакваводородные ионы и располагаются в центре гексагональных полостей (16d и 8b-позиции). При восстановлении ионы трехвалентной сурьмы статистически занимают 16d-позиции, а анионы кислорода заполняют вакантные 8b-позиции.

Таблица 2. Модель структуры ПСК и фаз, образующихся в результате термолиза.

№ п/п	Состав образующихся фаз	Распределение ионов по правильной системе точек структуры типа пирохлора			
		16d	16c	48f	8b
1	(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> )Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH)	-	16 Sb(V)	40 O <sup>2-</sup> , 8 OH <sup>-</sup>	8(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
2	H <sub>3</sub> OSb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH)	-	16 Sb(V)	40 O <sup>2-</sup> , 8 OH <sup>-</sup>	8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
3	Sb <sub>0,2</sub> Sb <sub>1,8</sub> O <sub>4,1</sub> (OH) <sub>1,4</sub>	2 Sb(III)	16 Sb(V)	38 O <sup>2-</sup> , 10 OH <sup>-</sup>	-
4	Sb <sup>3+</sup> <sub>0,4</sub> Sb <sup>5+</sup> <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>0,8</sub> O <sub>0,2</sub>	4 Sb(III)	16 Sb(V)	40 O <sup>2-</sup> , 8 OH <sup>-</sup>	2 O <sup>2-</sup>
5	Sb <sup>3+</sup> <sub>0,67</sub> Sb <sup>5+</sup> <sub>1,33</sub> O <sub>4,33</sub>	8 Sb(III)	16 Sb(V)	48 O <sup>2-</sup>	4 O <sup>2-</sup>
6	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-

Согласно полученным данным (табл 1, табл 2.), модель, описывающая последовательность фазовых превращений при термолизе ПСК, выглядит следующим образом:



На первой стадии термолиза происходит деструкция диакваводородных ионов и удаление молекул воды из полостей (16d и 8b-позиции). Образуется Р<sub>1</sub> – фаза, в которой в центре гексагональных полостей (8b позиции) располагаются ионы оксония (табл.2). При дальнейшем нагревании (II-стадия) происходит деструкция ионов оксония и удаление молекул воды. На третьей стадии происходит взаимодействие протонов с анионами кислорода, разрушение части сурьмяно-кислородных октаэдров, удаление молекул воды и кислорода и восстановление части ионов сурьмы (V), а также их переход из 16c в 16d позиции. На четвертой стадии происходит взаимодействие гидроксильных групп и удаление из системы молекул воды и кислорода, что сопровождается восстановлением части Sb(V) до Sb(III). Образуется фаза, хорошо описанная в литературе, состава Sb<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Дальнейшее нагревание приводит к удалению кислорода и восстановлению Sb(V), при этом образуется Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- Оленькова И.П., Плясова Л.М. // Журнал структурной химии. 1978. Т. 19. № 6. С. 1040.
- Klestchov D., Burmistrov V., Sheinkman A., Pletnev R. Composition and Structure of Phases Formed in the Process of Hydrated Antimony Pentoxide Thermolysis // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. № 2. P. 220–226.

3. Бурмистров В.А., Клещев Д.Г., Конев В.Н., Плетнев Р.Н. Состояние протонов в гидрате пятиокиси сурьмы// Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 366–368.
4. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. Неорганические ионообменные материалы на основе труднорастворимых соединений сурьмы (V) //Успехи химии. – 1980. – Т. 49. – №. 10. – С. 1904-1936.

## **KOZLOV P.V. THERMAL EFFECTS DURING CRYSTALLIZATION IN ALUMINUM-PHOSPHATE GLASSES CONTAINING HIGH-LEVEL WASTE SIMULATORS**

**N.P. Starovoitov, V.A. Dudkin, P.V. Kozlov, M.B. Remizov, V.A. Orlova, V.A. Sereda**  
FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Russian Federation, cpl@po\_mayak.ru

*The decrystallization processes of aluminum-phosphate glasses containing high-level waste simulators affected by thermal attacks were studied. X-ray diffraction analysis and differential thermal analysis were used in the course of investigations. Phase transformations and thermal effects were revealed within the temperature range from 20 to 900°C. Dependence of observed effects on glass composition was considered.*

## **ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИТАТОРЫ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

**Старовойтов Н.П., Дудкин В.А., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Орлова В.А., Середа В.А.**  
Российская Федерация, г.Озерск, ФГУП «ПО «Маяк», cpl@po\_mayak.ru

*Изучены процессы раскристаллизации алюмофосфатных стекол с включенными имитаторами высокоактивных отходов, происходящие в ходе термического воздействия на материал. Исследования проведены с привлечением методов ДТА и РФА. Установлено наличие фазовых превращений и тепловых эффектов в температурном диапазоне от 20 до 900 °C. Рассмотрено влияние состава стекла на показатели наблюдаемых эффектов.*

В процессе переработки облученного ядерного топлива экстракционным методом образуются жидкие высокоактивные отходы, представляющие собой азотнокислые растворы, содержащие продукты деления, уран и трансурановые элементы, а также элементы конструкционных материалов тепловыделяющих элементов.

Одним из вариантов иммобилизации высокоактивных отходов в России является включение их в алюмофосфатное стекло. Подобная технология промышленно эксплуатируется на ФГУП «ПО «Маяк» с 1987 года. Перевод радиоактивных отходов в стеклоподобную форму обеспечивает локализацию радионуклидов в твердую компактную матрицу, устойчивую к внешним и внутренним воздействиям, создавая первый инженерный барьер на пути их распространения в окружающую среду.

Высокоактивные отходы (BAO) перерабатываются на стекловаренной печи прямого электрического нагрева. Раствор BAO, флюсованный фосфорной кислотой и нитратом натрия, непрерывно подается на поверхность натрийалюмофосфатного расплава. В зоне варки на поверхности расплава стекла происходит удаление воды, разложение термически нестабильных соединений и растворение образовавшегося кальцината в расплаве. Образующиеся газы удаляются из печи через специальную систему газоочистки. Слив расплавленной стекломассы производится периодически через торцевое сливное устройство в бидоны объемом 200 л, которые после установки в дополнительные пеналы направляются на долговременное контролируемое хранение в специализированное

хранилище. По истечении определенного времени (около 50 лет), необходимого для спада тепловыделения в стекле (обусловленном радиоактивным распадом радионуклидов), остеклованные отходы будут направлены на глубинное захоронение.

Одним из показателей качества остеклованных ВАО, характеризующих их соответствие критериям приемлемости для захоронения, является термическая устойчивость, которая определяет способность стеклоподобного материала к раскристаллизации в процессе охлаждения из расплавленного состояния, а также последующего хранения в поле температур до 400-500 °C, обусловленном выделением тепла при распаде иммобилизованных радионуклидов. Образование кристаллических фаз, как правило, приводит к снижению качественных показателей отверженного продукта, в первую очередь, химической устойчивости.

В работе изучены методом ДТА тепловые эффекты, возникающие в процессе раскристаллизации алюмофосфатных стекол с включенными имитаторами ВАО.

Фазовые превращения были исследованы в температурном диапазоне от 20 до 900 °C, охватывающем этапы обращения с остеклованными ВАО (охлаждение, контролируемое хранение и захоронение), с использованием термоанализатора STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH-Gerätebau GmbH. Для экспериментов брали предварительно сваренные (при температурах от 850 °C до 900 °C) алюмофосфатные и алюмоборофосфатные стекла шести составов, содержащих в различных пропорциях имитаторы компонентов ВАО (оксиды железа, хрома, никеля, цезия, кальция и серы), закаленные резким охлаждением при сливе расплава на металлическую плиту. При проведении измерения проба стекломатериала массой около 10 мг нагревалась, а затем охлаждалась в атмосфере азота со скоростью 10 °C/мин.

Наличие фазовых превращений подтверждалось съемкой рентгенограмм исходного стекломатериала (закаленного) и после термообработки на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с фокусировкой по Брэггу-Брентано в диапазоне углов отражения  $2\theta$  от 10 до 100° с длиной волны рентгеновского излучения 1,54061 Å ( $\text{CuK}_\alpha$ ), шагом 0,01° по  $2\theta$  и временем экспозиции 0,02 с в каждой точке в непрерывном режиме. Обработку полученных данных выполняли с использованием программного пакета DIFFRAC.Suite, DIFFRAC.Topas и базы данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (версия 2014 г.).

По данным рентгенографии все закаленные образцы являются рентгеноаморфными, за исключением двух составов, не содержавших в своем составе бор. На их рентгенограммах присутствуют небольшие по интенсивности рефлексы отражения, характерные для фосфата алюминия  $\text{AlPO}_4$ . Отожженные стекла визуально характеризовались пористостью и частичной кристаллизацией, что подтверждается данными дифрактометрии.

Результаты распределения образующихся кристаллических фаз в зависимости от состава композиции сведены в таблицу 1. Фазы расположены по убыванию их концентраций в соединении по данным выполненного полуколичественного анализа по известным корундовым числам.

Рентгенограммы фосфатных стекол были сходны между собой по местоположению и интенсивности рефлексов отражения. Основные кристаллические фазы, присутствующие во всех композициях – сложные орто- и пирофосфаты натрия-алюминия, в качестве структурных аналогов выбраны  $\text{Na}_3\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ . Во всех борофосфатных стеклах также образуются первые две структуры. Последняя фаза смешанного пиро- и ортофосфата отсутствует, вместо нее в композиции под № 10 появляется фосфат натрия-кальция-алюминия типа  $\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ . Следует особенно отметить, что на рентгенограмме материала № 6 наблюдаются характерные для фосфатов NZP строения (каркасные фосфаты со структурой минерала коснарита). В качестве

структурных аналогов выбраны  $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{NaAlNb}(\text{PO}_4)_3$ . Соединения подобного типа обладают высокими показателями химической, термической и радиационной устойчивости за счет особенностей строения, а также широким изоморфизмом, позволяющим включать в свой состав 1-, 2-, 3-, 4- и 5-валентные элементы различного ионного радиуса.

Таблица 1 - Фазообразование в системе отожженных фосфатных и борофосфатных стекол

№ состава фосфатных стекол	Фаза (структурный аналог)	№ состава борофосфатных стекол	Фаза (структурный аналог)
1	<b><math>\text{Na}_5\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4</math></b> $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ <b><math>\text{Na}_7(\text{AlP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4</math></b> $\text{Al}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ $\text{AlPO}_4$	2	<b><math>\text{Na}_5\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4</math></b> <b><math>\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3</math></b> $\text{AlPO}_4$
5	<b><math>\text{Na}_5\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4</math></b> <b><math>\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4</math></b> $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$	6	$\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ $(\text{Li}_{0.72}\text{Na}_{0.98})(\text{Ti}_{1.4}\text{Al}_{0.6})(\text{PO}_4)_3$ <b><math>\text{Na}_5\text{CaAl}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4</math></b> <b><math>\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>
9	<b><math>\text{Na}_7\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4</math></b> $\text{AlPO}_4$ $(\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ $\text{Na}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2$ <b><math>\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3</math></b>	10	<b><math>\text{Na}_5\text{CaAl}(\text{PO}_4)_4</math></b> $\text{AlPO}_4$ $\text{NaMn}_3(\text{Na}_{1.63}\text{Ca}_{0.155})$ $(\text{Mg}_{1.9}\text{Mn}_{0.1})(\text{Al}_{0.83}\text{Fe}_{0.78}\text{Mg}_{0.38})(\text{PO}_4)_6$

Примечания: жирный шрифт – основные кристаллические фазы, курсив – фазы со структурой NZP (коснапита).

Методом ДТА установлено наличие эффектов, как в процессе нагрева стекла, так и его охлаждения для всех изученных составов. На рисунках 1 и 2 приведены для примера зависимости изменения теплопроводности стекол составов 1, 5 и 9 в диапазоне температур от 20 до 900 °C при нагреве (рис.1) и охлаждении (рис.2).

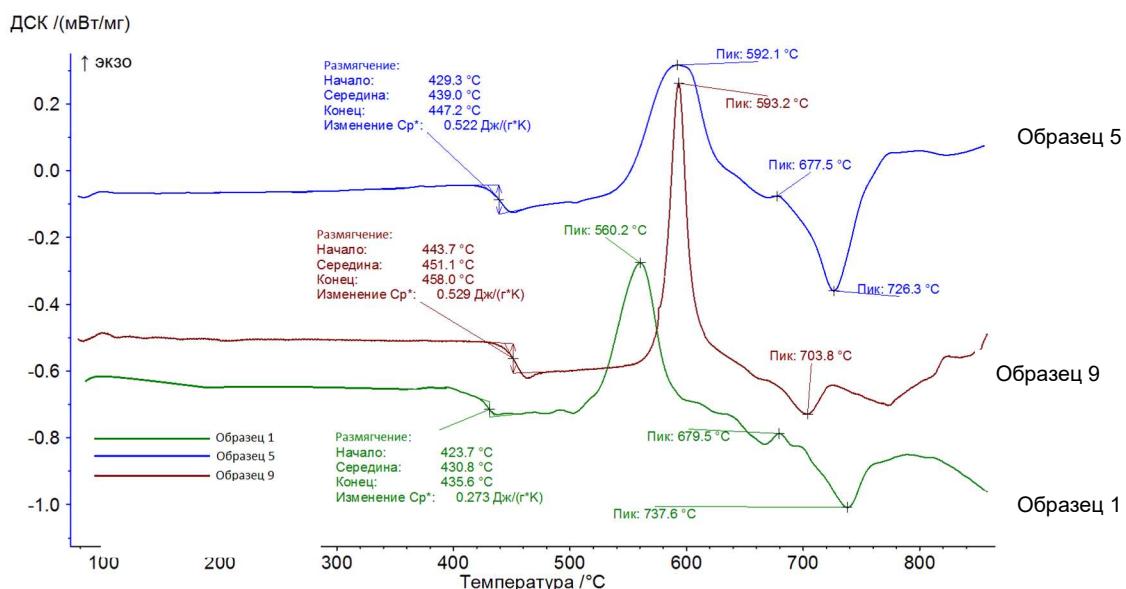


Рисунок 1 – Результаты дифференциального термического анализа стекол при нагреве

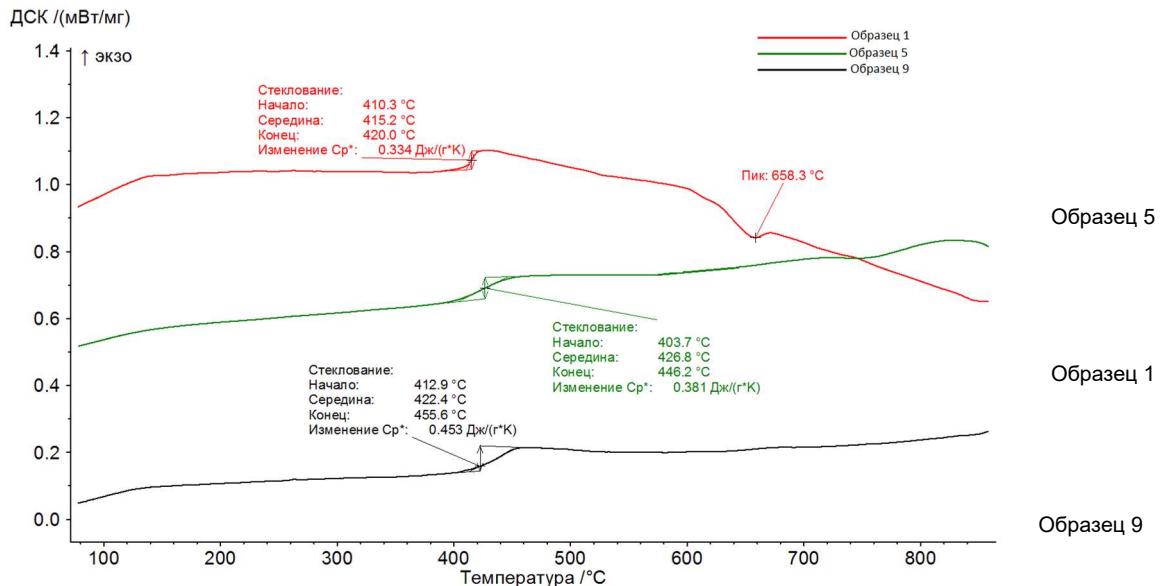


Рисунок 2 – Результаты дифференциального термического анализа стекол при охлаждении

При нагреве образцов наблюдаемые кривые близки по количеству и характеру пиков, отличаясь лишь сдвигом по оси температур на 10-30 °C. Первый эффект (420-450 °C) связан с размягчением стекла, второй (560-590 °C) и третий (~680 °C) – с высокотемпературной кристаллизацией, последний (700-740 °C) – с плавлением стекла.

При охлаждении образцов наблюдаемые кривые различаются по количеству пиков. Так, если в диапазоне температур от 410 до 450 °C на всех кривых присутствует пик, отражающий процесс стеклования (обратный размягчению), то в более высокотемпературной области только у образца №1 имеет место эндотермический пик, связанный, по-видимому, с кристаллизацией сложных орто- и пирофосфатов натрия-алюминия.

Отсутствие пика на кривой образцов №5 и 9 может быть связано с меньшей интенсивностью процесса кристаллизации и недостаточной для его фиксации чувствительностью прибора.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о наличии процессов кристаллизации в алюмофосфатных стеклах, содержащих компоненты-имитаторы ВАО, в ходе нагрева и охлаждения в изученном температурном интервале. Величина наблюдаемых эффектов и состав образующихся фаз зависят от состава исходного стекломатериала.

## KRITSKAYA A. P. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION IN YVO<sub>4</sub>-YPO<sub>4</sub> SYSTEM

**Kritskaya A. P., Никифорова Г.Е., Рюмин М.А.**

Russian Federation, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,  
[4iteleport@gmail.com](mailto:4iteleport@gmail.com)

*Samples of Y(VO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> solid solutions continuous series were obtained using solid state synthesis (1000 °C, 24h/48h), they were found to exhibit tetragonal xenotime structure (I4<sub>1</sub>/amd). By means of adiabatic calorimetry heat capacities of three samples (x = 0.25, 0.50, 0.75) were measured in low temperature range (5–350K). Thermodynamic functions were*

*calculated in studied temperature range. The data obtained was compared with thermodynamic properties of unsubstituted yttrium orthophosphate and yttrium orthovanadate from literature, excessive contributions in case of solid solution were estimated.*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ $\text{YVO}_4\text{-YPO}_4$

**Крицкая А.П., Никифорова Г.Е., Рюмин М.А.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

[4iteleport@gmail.com](mailto:4iteleport@gmail.com)

*Керамическим методом (1000 °C, 24ч/48ч) получены представители непрерывного ряда твердых растворов  $\text{Y}(\text{VO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$  со структурой ксенотима ( $I4_1/\text{amd}$ ). Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость трех образцов ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ) в области низких температур (5–350 К). Рассчитаны термодинамические функции в изученном температурном интервале. Проведено сравнение с ранее полученными литературными данными по термодинамическим характеристикам компонентов, оценены избыточные вклады для твердых растворов.*

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес с точки зрения получения функциональных материалов. Так, ортофосфаты и ортованадаты РЗЭ и твердые растворы на их основе обладают перспективными свойствами для применения их в качестве люминофоров и их матриц, активных сред твердотельных лазеров, термобарьерных материалов и веществ, пригодных для утилизации радиоактивных отходов и даже катализа [1, 2]. Люминофоры на основе ортованадата и ортофосфата иттрия уже широко используются в промышленности [3]. Работа в направлении улучшения их функциональных свойств не прекращается. Однако, с точки зрения термодинамики сведения об этих соединениях отрывочны и недостаточны. Поэтому целью настоящего исследования стало изучение такой фундаментальной характеристики, как теплоемкость.

Образцы были синтезированы твердофазным методом при температуре 1273 К. Фазовый состав был исследован при помощи РФА (Bruker D8 Advance, Cu– $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , геометрия съемки на отражение, интервал углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ , шаг сканирования 0.0133, чувствительность – до 2% примесной фазы). Образцы были получены однофазными, они обладали структурой ксенотима (рис. 1). Также были рассчитаны параметры ячейки полученных соединений, параметры подчинялись правилу Вегарда.

Образцы с замещением 25, 50 и 75 мол. % были изучены при помощи адиабатической калориметрии (вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (Менделеево Московской обл.) в области от 5 до 350 К. По результатам калибровки и проверки установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ в данном калориметре при гелиевых температурах составляет  $\pm 2\%$ , при повышении температуры до 50 К она уменьшается до  $\pm 0.4\%$  и в области температур 5–350 К составляет  $\pm 0.2\%$ . Аномалий на кривых теплоемкости обнаружено не было. Полученные значения теплоемкости сравнили с теплоемкостью исходных  $\text{YPO}_4$ [4] и  $\text{YVO}_4$  [5] и с рассчитанными по методу Неймана-Коппа значениями (с использованием теплоемкостей чистых ортофосфата и ортованадата иттрия). Экспериментальные значения теплоемкости были слажены при помощи полиномиальной аппроксимации:

$$C_p^0(T) = \sum_{j=0}^m A_j(1 - \exp(-0.001T))^j$$

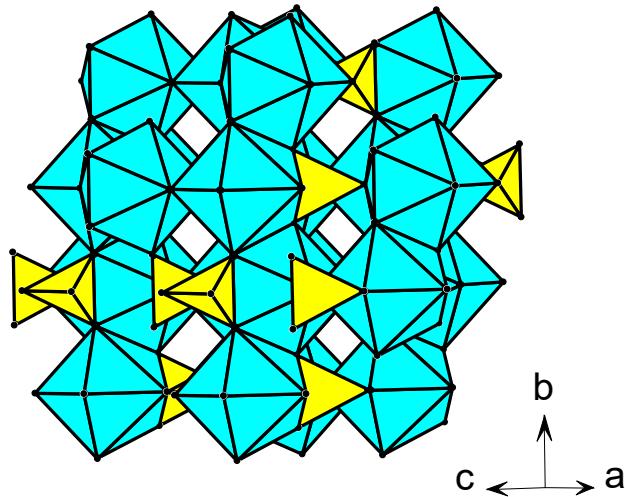


Рисунок 1. Структурный тип ксенотима (пр. гр.  $I4_1/amd$ )

Получены величины термодинамических функций (энтропии, приращения энталпии и приведенной энергии Гиббса), определены их значения при давлении 1.013 гПа и температуре 298.15 К. Оценена энтропия смешения. Близость рассчитанных по правилу Неймана-Коппа и полученных значений теплоемкости и наблюдаемый избыток энтропии позволяет считать поведение твердого раствора в данной системе близким к идеальному.

1. Boatner L.A., Beall G.W., Abraham M.M., Finch C.B., Huray P.G., Rappaz M. Monazite and other lanthanide orthophosphates as alternate actinide waste forms. *Sci. Basis Nucl. Waste Manage.*, 1980. V. 2. P. 289-296.
2. Li K.-T., Chi Z.-H. Selective oxidation of hydrogen sulfide on rare earth orthovanadates and magnesium vanadates. *Appl. Catal.*, 2001. A206. P.197-203.
3. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. М., «Наука», 1976, 204 с.
4. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Gurevich V.M., Komissarova L.N. Heat capacity and thermodynamic functions of xenotime  $\text{YPO}_4(\text{c})$  at 0–1600 K. *Geochemistry Int.* 2010. V. 48. №9. P. 932-939. doi:10.1134/S0016702910090065.
5. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Tyurin A.V., Gurevich V.M., Komissarova L.N. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of  $\text{YVO}_4$  in the 13 – 347 K Region. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. №12. P. 2049-2053. doi:10.1134/S0036023610120181.

## **KUZNETCOVA I.V. THERMAL ANALYSIS OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA IN THE SYSTEM $\text{ZRO}_2$ - $\text{LA}_2\text{O}_3$ , OBTAINED BY CO-PRECIPITATION METHOD**

**Niftaliev S.I.<sup>1</sup>, Kuznetcova I.V.<sup>1</sup>, Dorohova I.V.<sup>1</sup>, Saranov I.A.<sup>1</sup>, Chislov M.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Voronezh State University of Engineering Technology ,

[kuznetsovaiv@mail.ru](mailto:kuznetsovaiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, St. Petersburg State University

*The article deals with the Lantan Partially Stabilized Zirconia (3La-PSZ) nanoparticles production on the base of co-precipitation method using hydrogen peroxide. Characterisation of*

*the materials obtained has been conducted applying such techniques as Simultaneous Thermal Analysis - Mass Spectrometry (STA-MS). It has been described some actual mechanisms of the examined chemical processes on the various stages. The powder morphology has been identified by Scanning Electron Microscopy.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ В СИСТЕМЕ ZRO<sub>2</sub> - LA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ**

**Нифталиев С.И.<sup>1</sup>, Кузнецова И.В.<sup>1</sup>, Дорохова И.В.<sup>1</sup>, Саранов И.А.<sup>1</sup>, Числов М.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Воронеж, Государственный университет инженерных технологий,

[kuznetsovaiv@mail.ru](mailto:kuznetsovaiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, Санкт-Петербургский государственный университет

*Работа посвящена получению нанопорошков частично стабилизированного оксида циркония оксидом лантана (3La-ЧСЦ) методом соосаждения в присутствии пероксида водорода. Полученные материалы исследованы методами синхронного термического анализа с масс-спектрометрией. Определен химизм различных стадий процесса. Морфология порошков изучена методом сканирующей электронной микроскопии.*

Частично стабилизированный диоксид циркония (легированный оксидами кальция, магния, редкоземельных элементов менее 5% мол.) является одним из материалов, который находит широкое применение в науке и технике благодаря сочетанию высокой механической прочности и износостойкости с химической инертностью, что позволяет обеспечить надежность работы в условиях высоких температур и агрессивных сред [1]. Основная часть работ по получению нанопорошков направлена на совершенствование известных методов: соосаждения, золь-гель, криохимического и других путем подбора определенных условий (температуры, pH-среды, воздействия ультразвуком и др.). Другим направлением в области получения ультрамелких порошков является поиск новых прекурсоров, из которых можно получить наноразмерные материалы. Трудно растворимые соединения, содержащие в своем составе активный кислород в виде групп ООН, О-О либо H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> могут успешно использоваться в качестве прекурсоров оксидных материалов [2,3]. Эти соединения менее гидратированы, чем гидроксиды, при термообработке переходят в оксиды при более низких температурах, чем карбонаты, оксалаты и др. соли соответствующих катионов металлов. Для синтеза твердых растворов ZrO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащих 3 мол.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали соли ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Осаждение вели путем постепенного прибавления раствора гидрокарбоната аммония в присутствии 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до достижения pH 7,5 в смесь растворов нитратов солей на основе методики, описанной в [2]. Полученный раствор выдерживали при температуре +5 °C, фильтровали декантацией и промывали водой и спиртом. Осадок сушили при 100°C и отжигали при температурах 300, 700, 900°C.

Исследование поведения образцов в ходе нагрева производилось на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter с анализом выделяющихся газов на сопряженном масс-спектрометре Netzsch QMS 403 C Aeolos. Образцы исследовались в атмосфере аргона (99,999%, 100 мл/мин) со скоростью нагрева 10°C/мин в интервале температур 50-1050°C.

На рисунке 1а представлены результаты термического анализа образца ZrO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На кривой потери массы отмечено две ступени: первая - 18,6% (100 - 350°C); вторая - 6,8% (350 - 570°C).

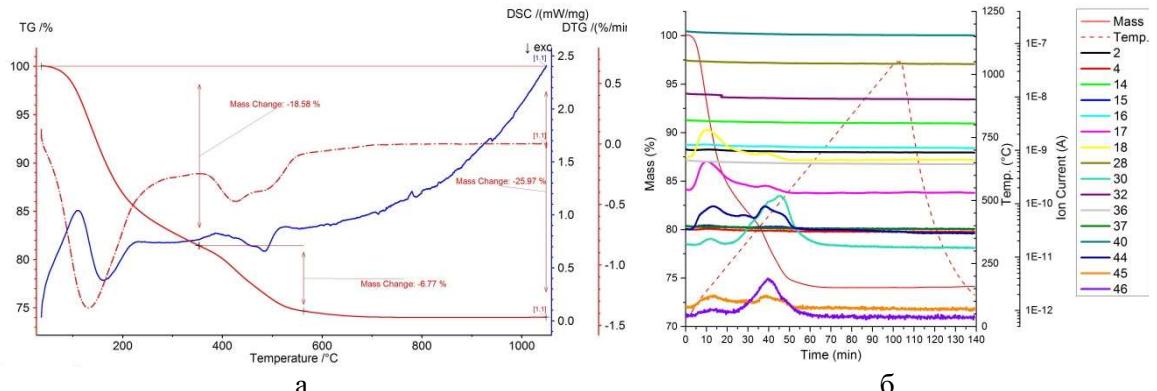


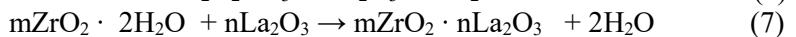
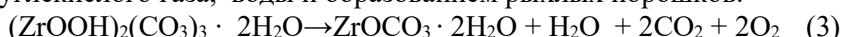
Рисунок 1. Термический анализ высушенных при 100 °С порошков ZrO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а), совмещенный с масс-спектрометрией (б)

Сопоставление данных термогравиметрического анализа с масс-спектроскопией (рисунок 1б) позволило предположить ряд соединений, образующихся в указанных температурных интервалах разложения. На первом этапе удаляется слабосвязанная вода в результате физической десорбции и разложения кристаллогидратов, идет частичное разложение гидроксокарбонатов с выделением CO<sub>2</sub>. Затем выделяются сильносвязанная вода при разложении гидроксидов и остаточный CO<sub>2</sub> в результате разложения карбонатов; NO, NO<sub>2</sub> – в результате разложения нитрата аммония, а также нитратов циркония и лантана (ионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> остались в осадке на фильтре, время промывания осадка необходимо увеличить).

Исходя из вышесказанного предложен следующий механизм процесса: в растворе, в процессе осаждения образуются гидроксопероксокарбонаты лантана и циркония по реакциям:



В процессе нагрева происходит разложение полученных соединений с выделением газообразных углекислого газа, воды и образованием рыхлых порошков:



Для изучения морфологии нанопорошков использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-6380LV в режиме вторичных электронов (рисунок 2). Образцы являются слабо агрегированными, размер частиц (10-20нм) практически не меняется в интервале отжига 100-700 °С. Учитывая фрактальный характер агрегатов [4], их прочность не высока, что позволяет легко разрушать агрегаты методами механического и ультразвукового воздействия. Под воздействием активного кислорода, высвобождающегося в процессе термообработки прекурсора (по реакции (3)), происходит дробление твердых частиц, приводящее к уменьшению агломерации и увеличению площади поверхности порошков.

Замедленный рост зерна, что является благоприятным фактором, можно объяснить разложением пероксокарбонатов по реакциям (3) - (6). Свыше 900 °С происходит спекание частиц.

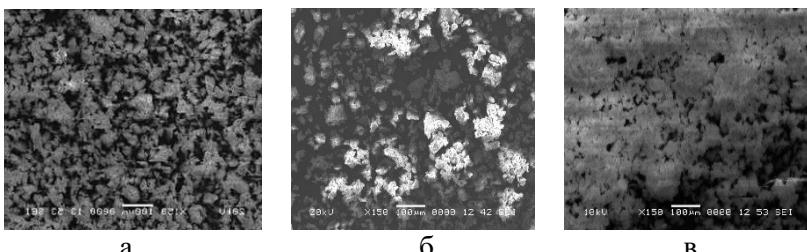


Рисунок 2. Эволюция морфологии порошков в зависимости от термической обработки  
(а - 100°C, б -700°C, в - 900°C)

Методом соосаждения солей лантана и циркония в присутствии пероксида водорода получены малоагломерированные нанопорошки с размером частиц 10-20 нм.

Термогравиметрическое исследование, совмещенное с масс-спектроскопическим анализом продуктов разложения, показало выделение при термолизе воды разной степени связности, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, что позволило предположить химизм процессов, происходящих в растворе и при нагревании.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

1. Gupta T.K., Lange F.E., Bechtold J.H. Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ). *J Am Ceram Soc.* 1977; 60:433-478.
2. Поликанова А. С. Синтез наноразмерных оксидов циркония и иттрия пиролизом пероксосоединений [Текст] : дис ... канд. хим. наук / Поликанова А. С. –М., 2007. - 250 с.
3. Piquemal J.-Y. Briot E., Brégeault J.-M. Preparation of materials in the presence of hydrogen peroxide: from discrete or “zero-dimensional” objects to bulk materials. *Dalton Trans.* 2013; 42:29-45.
4. Кравчик К.В., Гомза Ю.П., Пашкова О.В., Белоус А.Г., Несин С.Д.. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава 0.97ZrO<sub>2</sub>·0.03Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>// Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 3. С. 307-312.

#### **KUZNETSOVA I.V. SOL-GEL SYNTHESIS AND STUDY OF CeO<sub>2</sub>-GD<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM BY THERMAL ANALYSIS METHOD**

**Niftaliyev S. I.<sup>1</sup>, Kuznetsova I.V.<sup>1</sup>, Talmi Youssef<sup>1</sup>, Bubnova O. G.<sup>2</sup>, Chislov M. V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Voronezh, State University of Engineering Technology,

[kuznetsovaiv@mail.ru](mailto:kuznetsovaiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Saint Petersburg State University

*The work is dedicated to the production of solid solutions Ce<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>z</sub> by sol-gel method. The technique of obtaining stable sols based on agar-agar with various ratio of CeO<sub>2</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> components. The resulting materials were studied by X-ray and simultaneous thermal analysis with mass spectrometry.*

#### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ CeO<sub>2</sub>-GD<sub>2</sub>O<sub>3</sub> МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Нифталиев С.И.<sup>1</sup>, Кузнецова И.В.<sup>1</sup>, Талми Юссеф<sup>1</sup>, Бубнова О. Г.<sup>2</sup>, Числов М. В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Воронеж, Государственный университет инженерных технологий,

[kuznetsovaiv@mail.ru](mailto:kuznetsovaiv@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, Санкт-Петербургский государственный университет

*Работа посвящена получению твёрдых растворов  $Ce_xGd_yO_z$  золь-гель методом. Описана методика получения устойчивых золей на основе агар-агара с различным соотношением компонентов  $CeO_2$  и  $Gd_2O_3$ . Полученные материалы исследованы методами рентгенофазового и синхронного термического анализа с масс-спектрометрией.*

Нанодисперсный диоксид церия является перспективным материалом, находящим широкое применение в современных высокотехнологичных отраслях промышленности и медицине. Оксид церия широко применяется для получения керамики, катализаторов, технического стекла, косметических препаратов. Обладает низкой токсичностью и высокой кислородной нестехиометрией, обуславливающей его способность связывать активные формы кислорода.

Гадолиний содержащие соединения используются в качестве контрастирующих агентов в магнитно резонансной томографии. Модифицирование диоксида церия ионами гадолиния  $Gd^{3+}$  позволит не только повысить его кислородную нестехиометрию и, следовательно, увеличит антиоксидантную активность, но и обеспечит возможность визуализации распределения наночастиц  $Ce_xGd_yO_z$  в организме. Токсичность этого материала должна быть минимальной [1].

Целью работы явилось получение и исследование устойчивых золей в системе  $CeO_2 - Gd_2O_3$  из разбавленных водных растворов с использованием гидроксида аммония и агар-агара.

Для уточнения необходимого количества основания и pH осаждения было проведено потенциометрическое титрование растворов солей 0,1M  $Ce(NO_3)_3$  и 0,1M  $Gd(NO_3)_3$  6H<sub>2</sub>O водным раствором амиака. Готовили растворы с различным соотношением Ce : Gd = 0,9 : 0,1 - 0,1: 0,9 мольных долей. В целом наблюдали снижение pH осаждения для смешанных растворов по сравнению с pH осаждения для чистых компонентов, это можно объяснить накоплением кислоты за счёт гидролиза. Построены дифференциальные и интегральные кривые совместного титрования нитратов церия и гадолиния гидроксидом аммонием. При соотношениях Ce : Gd=0,8:0,2; 0,6:0,4; 0,2:0,8 наблюдается один скачок титрования, что может быть связано не с раздельным, а с совместным осаждением гидроксокомплексов церия и гадолиния. Схожие условия осаждения, близость ионных радиусов ( $Ce^{4+}$  - 0,102 нм,  $Gd^{3+}$  - 0,094 нм) позволяют предположить возможность образования совместных продуктов в дисперсной системе.

Прекурсорами для получения золей системы  $CeO_2-Gd_2O_3$  служили нитраты церия и гадолиния, 0,2% раствор агар-агара, 5% раствор амиака, раствор пероксида водорода.

Способ получения золя следующий: к 50 мл смешанных растворов нитратов церия и гадолиния в определенном соотношении добавляют 10 мл 0,2% раствора агар-агара. При непрерывном помешивании в систему вводят 3 мл 5% раствора амиака и 2 мл 50% раствора перекиси водорода для окисления  $Ce^{3+}$ . Полученный раствор кипятят 40-45 минут, подкисляют 0,1н азотной кислотой до pH 4,5. Выпавший осадок отделяют декантацией, промывают водой и растворяют в 50 мл водного раствора амиака (pH=8). В результате получают устойчивый золь  $CeO_2-Gd_2O_3$  оранжевого цвета.

Термолиз образцов проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter с одновременным анализом газовых продуктов на масс-

спектрометре Netzsch QMS 403 C Aeolos. Обработку полученных результатов осуществляли с использованием соответствующего прибором программного обеспечения.

На рисунке 1 и в таблице 1 представлены результаты термического анализа и масс-спектроскопии образца  $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{O}_z$ , высушенного при  $t=100$  °C. Нагрев осуществляли в атмосфере аргона(99,999%, 100мл/мин) со скоростью 10 С/мин до 1050 °C . На кривой DSC наблюдалось 2 эндо и 2 экзотермических эффекта, сопровождающиеся потерей массы (10,93%). Первый эндотермический эффект 50-250 °C соответствует потери массы за счет дегидратации, разложения азотсодержащих соединений и гидрокосоединений, второй (360-620 °C) – разложению органического вещества –агар-агара. Первый экзотермический эффект ( $t_{onset}=255,04$  °C,  $t_{peac}=275,93$  °C) соответствует кристаллизации соединения из аморфного состояния, второй ( $t_{onset}=317,44$  °C,  $t_{peac}=334,55$  °C) - возможному образованию твердого раствора  $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{O}_z$ .

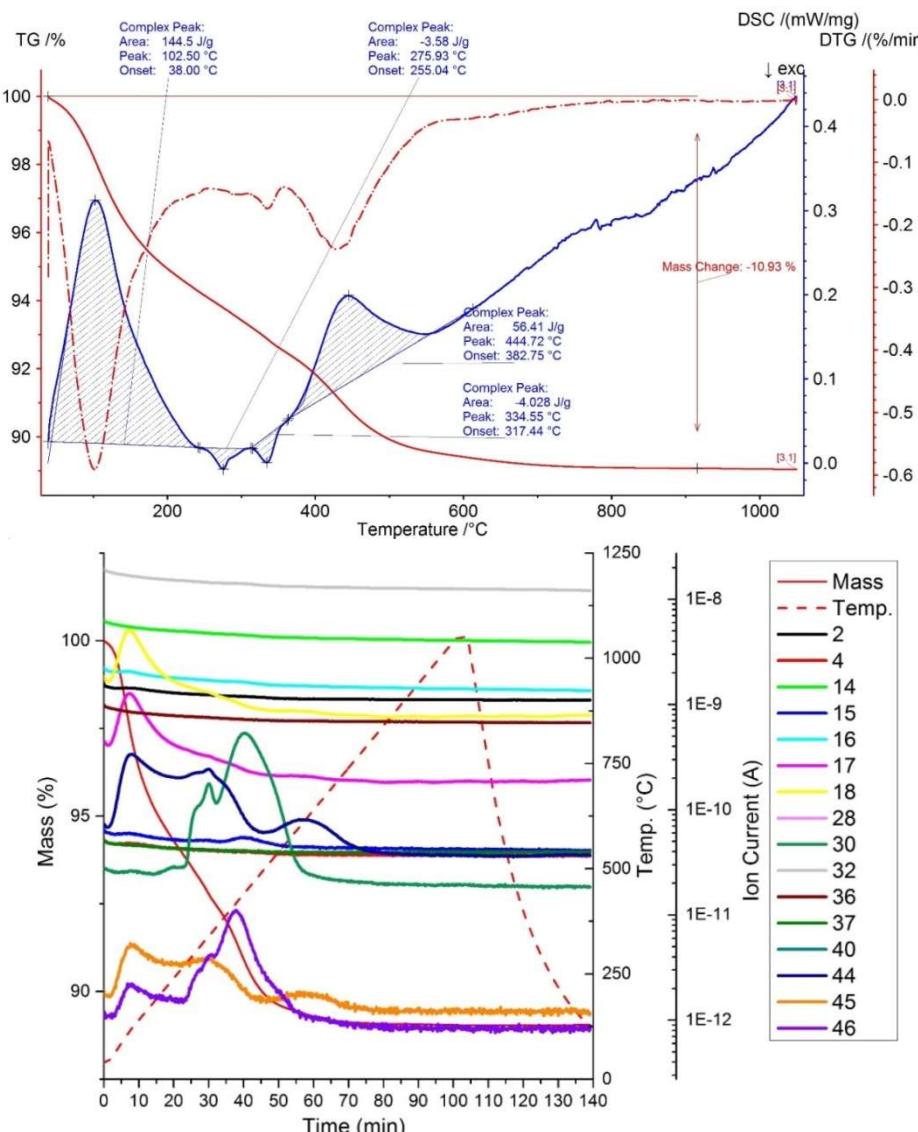


Рисунок 1. Термический анализ высушенного при 100 °C порошка системы  $\text{Ce}_x\text{Gd}_y\text{O}_z$  соотношением компонентов  $\text{Ce} : \text{Gd} = 0,9 : 0,1$  мольных долей, совмещенный с масс-спектрометрией

Таблица 1. Результаты термического анализа и масс-спектрометрии

Температурный интервал, °C	Вид эффекта	Процесс	Выделяющиеся газы
50-250	эндотермический	дегидратация, разложение азотсодержащих соединений и гидрокосоединений Ce <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
275,93 (peak)	экзотермический	кристаллизация из аморфного состояния	H <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
334,55 (peak)	экзотермический	образование твердого раствора	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , NO
360-620	эндотермический	разложение органической фазы—агар-агара	H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, CO <sub>2</sub>

Прокаленный при 700 °C образец с соотношением компонентов Ce : Gd = 0,9:0,1 подвергали рентгенофазовому анализу на автоматическом порошковом дифрактометре MiniFlexII (Rigaku, CuK $\alpha_{1+2}$ ). Идентификация фаз проводилась с использованием базы порошковых данных PowerDiffractionFile. Данные показали, что в образце присутствует одна фаза диоксида церия (табл.2), но параметры решетки отличаются от параметров решетки чистого оксида церия, что говорит о том, что ионы гадолиния могут входить в кристаллическую решетку оксида церия.

Таблица 2. Сравнение параметров элементарной ячейки образца Ce<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>z</sub> с данными из базы ISCD

Ce <sub>x</sub> Gd <sub>y</sub> O <sub>z</sub> исследуемый образец	CeO <sub>2</sub> cardnumber 01-089-8436	CeO <sub>2</sub> cardnumber 03-065-5923	Ce <sub>0.10</sub> Gd <sub>0.90</sub> O <sub>1.95</sub>
5.4155(2)	5.4112	5.4037	5.45230

Получен устойчивый золь в системе CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на основе агар-агара. Данные термического анализа совмещенные с масс-спектрометрией показали кристаллизацию твердых фаз при температурах 275,93 и 334,55 °C. Результаты рентгенофазового анализа позволили оценить параметры решетки и предположить возможность образования твердого раствора Ce<sub>x</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Рентгено-дифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

1. В. К. Иванов, А. Б. Щербаков, А. Е. Баранчиков, В. В. Козик. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Изд-во Том. универ. 2013. – 284 с.

## **KUZOVCHIKOV S.V. THERMODYNAMIC AND THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF AMMONIUM MAGNESIUM SULFATE HEXAHYDRATE**

**Kosova D.A., Kuzovchikov S.V., Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monaenkova A.S.**

Russian Federation, Moscow, Lomonosov Moscow State University, [dakosova@gmail.com](mailto:dakosova@gmail.com)

*Thermal stability of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> was investigated at atmospheric pressure by means of thermogravimetry. Melting point was obtained at external pressure 100 bar with the*

help of differential scanning calorimetry. Heat capacity measurements were performed at the temperature range 6 – 323 K by adiabatic calorimeter. The temperature dependence of the heat capacity was approximated by combination of Einstein-Plank functions. Enthalpy of solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  in water was measured in the precision calorimetric apparatus at 298.15 K. The main thermodynamic functions of  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $G^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$ ,  $H^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ - $S^\circ(0)$ ), and thermodynamic functions of formation at  $T = 298.15$  K were calculated on the basis of experimental data.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### ГЕКСАГИДРАТА СУЛЬФАТА АММОНИЯ МАГНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

Косова Д.А., Кузовчиков С.В., Дружинина А.И., Тифлова Л.А., Монаенкова А.С.  
Россия, Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

[dakosova@gmail.com](mailto:dakosova@gmail.com)

Исследована термическая стабильность  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  методом термогравиметрии (TGA) при атмосферном давлении. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определена температура плавления при внешнем давлении 100 бар. С помощью метода адиабатической калориметрии (АК) измерена теплоемкость в температурном диапазоне 6 – 323 К. Полученные данные аппроксимированы линейной комбинацией функций Эйнштейна-Планка. На прецизионной калориметрической аппаратуре при 298.15 К измерена энталпия растворения  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  в воде. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $G^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$ ,  $H^\circ(T)$ - $H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ - $S^\circ(0)$ ), а также термодинамические функции образования  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  при  $T=298.15$  K.

Моделирование геологических и технологических процессов требует знания термодинамических свойств участвующих в них соединений. При вскрытии серпентинитовых руд [1, 2], а также разработке новых комплексных удобрений [3] находят широкое применение серосодержащие соли аммония. Объектом настоящей работы стала двойная соль – гексагидрат сульфата аммония-магния  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , встречающийся в природе в виде минерала бузингальтита (boussingaultite). Синтез соединения провели кристаллизацией из пересыщенного водного раствора на основе сульфатов магния и аммония. Состав полученных кристаллов подтвердили методами рентгенофазового и химического анализа ( $\text{Mg}^{2+}$  6,73 масс.% (теор. 6,74 масс.%);  $\text{NH}_4^+$  10,00 масс.% (теор. 10,00 масс.%);  $\text{SO}_4^{2-}$  53,29 масс.% (53,28 масс. %)).

Термическую стабильность  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  изучили на воздухе при атмосферном давлении (Рисунок 1). Установлено, что  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре порядка 343 К. С помощью метода ДСК впервые проведена оценка температуры плавления  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ :  $T_m = 404,2 \pm 0,3$  K. Для подавления процессов разложения использовали приложение внешнего давления (100 бар) (рисунок 2).

Теплоемкость  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  при 6 – 323 K измерили на адиабатическом калориметре, устройство работы которого подробно описано в работе [4]. В настоящем исследовании были проведены опыты по изучению теплоемкости крупнокристаллического образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  (линейные размеры кристаллитов порядка 0,5 см) и мелкокристаллического образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , полученного перетиранием крупных кристаллов в агатовой ступке. Из рисунков 3 – 4 видно, что крупнокристаллический образец претерпевает обратимый фазовый переход при  $T= 270,6$

$\pm 0,4$  К, в то время как у мелкокристаллического образца фазовый переход отсутствует. Наличие фазового перехода у крупнокристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  подтверждено независимым методом: изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  (рисунок 5).

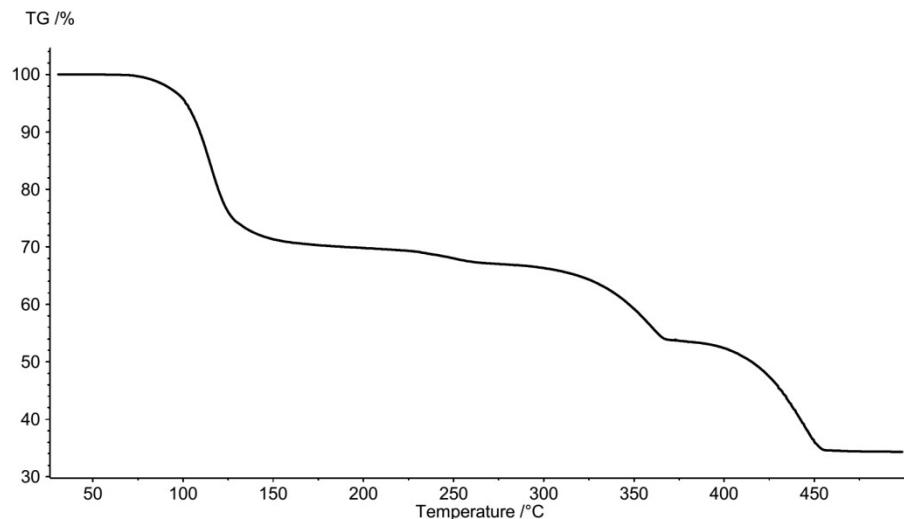


Рисунок 1. Результаты ТГА  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ . Условия съемки: поток сухого воздуха 20 мл/мин, HR (скорость нагревания)= $10$  °/мин

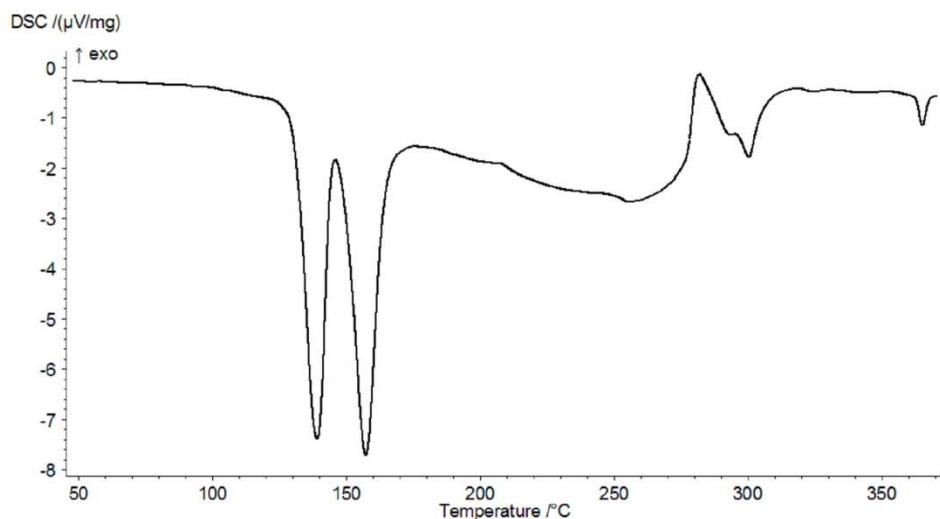


Рисунок 2. Кривая ДСК  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ . Условия съемки: $p=100$  бар,  $HR=10$  °/мин.

Крупнокристаллический образец  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  имеет аномалию на кривой диэлектрической проницаемости при температуре порядка 270 К.

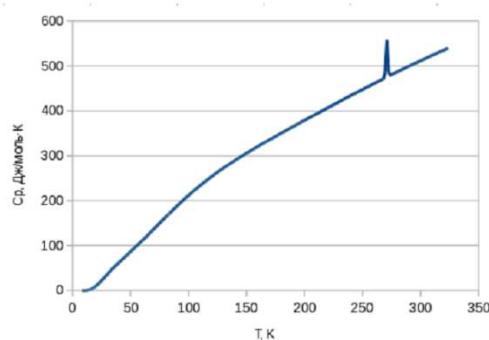
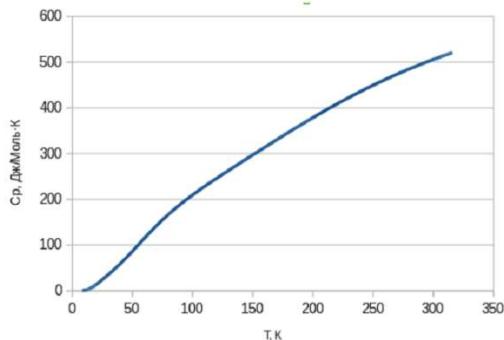


Рисунок 3. Результаты измерения теплоемкости мелкокристаллического (слева) и крупнокристаллического (справа) образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$

Измерение теплового эффекта растворения в воде образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  было проведено при  $T=298.15$  К в калориметре, устройство которого подробно описано в работах [5, 6]. Энталпия растворения  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  по результатам серии из пяти опытов составила  $\Delta_{\text{sol}}H_m^0 = (38.62 \pm 0.33)$  кДж/моль. Значение энталпии образования  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  было вычислено по закону Гесса:

$$\Delta_fH_m^0 ((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{cr}) = \Delta_fH_m^0 (\text{Mg}^{2+}, \text{aq}) + 2\Delta_fH_m^0 (\text{NH}_4^{+}, \text{aq}) + 2\Delta_fH_m^0 (\text{SO}_4^{2-}, \text{aq}) + 6\Delta_fH_m^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_{\text{sol}}H_m^0 ((\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = (-467.0 \pm 0.6)[7] + +2(-133.26 \pm 0.25)[7] + 2(-909.34 \pm 0.40)[7] + 6(-285.83 \pm 0.04)[7] - (38.62 \pm 0.33) = -(4305.8 \pm 1.2) \text{ кДж/моль.}$$

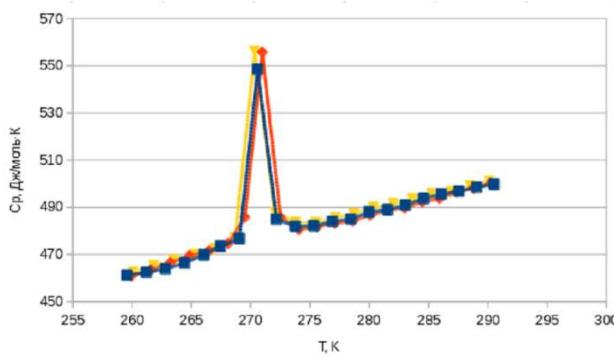


Рисунок 4. Результаты термоциклирования крупнокристаллического образца  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$  в области фазового перехода

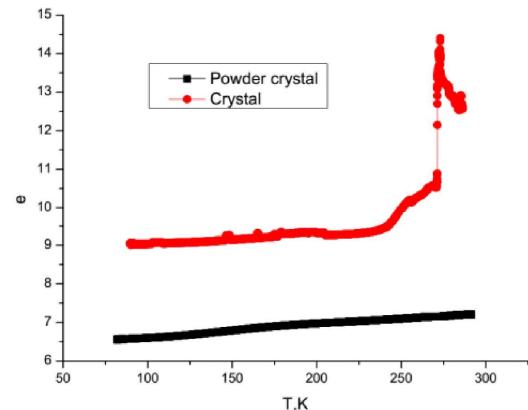


Рисунок 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ . Красный – крупнокристаллический образец, черный – мелкокристаллический

[1] James Highfield, HuiQi Lim, Johan Fagerlund and Ron Zevenhoven. Activation of serpentine for CO<sub>2</sub> mineralization by flux extraction of soluble magnesium salts using ammonium sulfate. RSC Adv., 2012, 2, 6535–6541.

[2] Mokhles M. Abd-Elzaher. Investigation of the Reaction of Roasted Serpentine Ore with Some Ammonium Salts. J Chin. Chem. Soc. Taip., 1999, 46, 975 – 982.

- [3] K.H. Zapp, Ammonium Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2012, 273–274
- [4] R. M. Varushchenko, A. I. Druzhinina and E. L. Sorkin. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluoroctane. J. Chem. Thermodynamics, 1997, 29, 623 – 637.
- [5] A. S. Monayenkova, S.A. Lezhava, A.A. Popova and L. A. Tiphlova. Enthalpy of formation of the yttrium ion in aqueous solution at infinite dilution. J. Chem. Thermodynamics, 2001, 33(12), 1679–1686.
- [6] A. S. Monayenkova, A.F. Vorob'ev, A.A. Popova and L. A. Tiphlova. Thermochemistry of some barium compounds. J. Chem. Thermodynamics, 2002, 34 (11), 1777–1785.
- [7] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics, NY, Washington, Philadelphia, London: Hemisphere, p.34-36, 1989.

## **LIN E.V. INVESTIGATIONS OF THERMAL BEHAVIOR OF TALC-CONTAINING ROCKS**

**<sup>1</sup>Gubaydullina A.M., <sup>1</sup>Lygina T.Z., <sup>1</sup>Lin E.V., <sup>1</sup>Khalitova A.N.**

**1Russian Federation, Kazan, Central Research Institute Geology of Industrial Minerals (FSUE CNIIgeolnerud), alfgub@mail.ru, [91\\_lena@mail.ru](mailto:91_lena@mail.ru)**

*The research of thermal behavior of different quality talc-containing raw has been carried out by the combined thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (STA). Usage of STA method is caused by the need of qualitative and quantitative characteristics assessment of talc ores.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТАЛЬКСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД**

**<sup>1</sup>Губайдуллина А.М., <sup>1</sup>Лыгина Т.З., <sup>1</sup>Лин Е.В., <sup>1</sup>Халитова А.Н.**

**1Россия, Казань, Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых (ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»), alfgub@mail.ru, [91\\_lena@mail.ru](mailto:91_lena@mail.ru)**

*Методами совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (СТА) проведено исследование термического поведения разнокачественных талькодержащих пород. Использование СТА обусловлено необходимостью оценки качественных и количественных характеристик тальковых руд.*

Физико-химические и технологические свойства различных типов тальковых руд изменяются в широких пределах, определяя тем самым их различную практическую направленность и технологическую эффективность использования. Основными потребляющими отраслями талька являются лакокрасочная, строительно-керамическая и химическая промышленности, в меньших объемах-медицинская, пищевая и парфюмерная. Тальк широко используется в качестве наполнителя в резиновой и бумажных отраслях [1].

При установлении пригодности промышленных минералов к их использованию, к числу которых относится тальк, необходим учет прежде всего основного показателя качества - содержания талька. Количественное определение содержания талька традиционным методом химического силикатного анализа затруднено и часто невозможно, поскольку оксид магния (один из важных показателей качества сырья) входит как в состав талька, так и сопутствующих минералов, что исключает разделенную оценку содержания собственно талька по данным химического состава. Прямым методом определения любой кристаллической фазы является рентгенографический метод анализа. Однако применение

рентгенографического метода в данном случае ограничено трудностями приготовления воспроизведенного разориентированного препарата и различиями интенсивностей базальных рефлексов разновидностей талька. В ряде случаев сложный фазовый состав также резко ограничивает возможности РФА.

Методы комплексного термического анализа (ДСК и ТГ-ДТГ) талька, основанные на количественной регистрации потери массы при дегидроксилизации талька, лишены указанных трудностей рентгеновских методов. Это позволяет успешно применять термоаналитические определения в качестве самостоятельных, привлекая рентгенографические методы в качестве контрольных.

Нами было проведено исследование методами термического анализа (ТГ-ДТГ, ДСК) более 180 проб тальксодержащих пород различных месторождений и проявлений.

Синхронный термический анализ (СТА) проводился на термоанализаторе STA 409PC Luxx. Съемки проводились в интервале температур 30-1100°C при динамическом нагреве со скоростями 5 и 10°C/мин. Результаты достаточно большого объема исследований, проведенных на разных этапах, систематизировались и рассматривались по характерному термическому поведению, по группам.

Кривые дифференциального термического анализа тальксодержащих пород использовались для целей количественного определения всех термоактивных фаз, что в свою очередь позволило выбрать оптимальные условия постановки эксперимента в целом для изучаемой серии образцов с учетом количественных соотношений определяемых компонентов. При анализе многокомпонентной тальксодержащей породы правильность измерения потери массы, соответствующей именно определяемой фазе, достигалась путем подбора оптимального режима регистрации термоаналитических кривых.

Наиболее распространенные, т.е. часто встречающиеся и в достаточно высоких концентрациях, в исследованных пробах являются четыре минерала: тальк, хлорит, слюда и кварц. Из числа термоактивных минералов отмечаются доломит, магнезит, глинистые минералы. В единичных случаях - гематит, пирит, гипс, полевые шпаты, гетит.

Высокотемпературная область дегидроксилизации талька в интервале температур 820-1100°C предопределяла возможность надежной его диагностики в присутствии многих минеральных примесей с более низкотемпературным интервалом разложения (магнезит, каолинит и др.), а также на фоне практически термогравинертных выше 800°C фаз (слюда, кварц, полевые шпаты). Присутствие подобных примесей контролировалось с привлечением рентгенографического метода фазового анализа.

На рис.1 представлены кривые наиболее типичных по термическому поведению образцов тальксодержащих пород, отличающихся по минеральному составу. Наличие и определение содержаний основного компонента талька и сопутствующих минералов проводилось по сопоставлению с характерными интервалами термических превращений стандартных образцов и искусственных смесей на их основе.

Характерной особенностью талька, значительно затрудняющей его точное определение, является малая величина потери массы при удалении гидроксильных групп; в пересчете на H<sub>2</sub>O она составляет лишь 4,8%. Подбор оптимальных величин навесок, когда еще не происходит или достаточно минимизирована степень наложения интервалов потери массы компонентов, позволил нам достаточно корректно определить содержание основного компонента. Кроме того, в наших исследованиях для определения содержания талька и сопутствующих минеральных фаз (магнезита, доломита, хлорита) использовались стандартные образцы фазового состава с известным содержанием определяемого компонента. При этом минералы-стандарты подбирались из тех же типов месторождений или проявлений, что и исследуемые пробы.

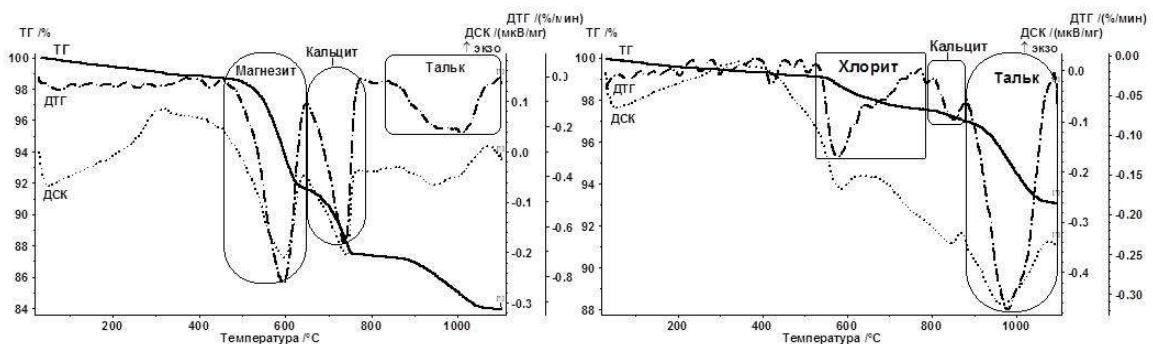


Рисунок 1. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК образцов с различным содержанием талька и термоактивных минеральных компонентов: а) содержание талька - 70 %, б) содержание талька -81 %.

В некоторых образцах в низкотемпературной области наблюдались незначительные эндотермические эффекты, которые можно отнести к наличию глинистых минералов.

Предложенные методические приемы позволили оценить минеральный состав талькитов и провести прецизионную количественную оценку не только основного компонента талька, но и присутствующих в талькитах глинистых и карбонатных минералов.

Проведенные нами исследования показывают большое разнообразие качественных и количественных характеристик тальковых руд. По термоаналитическим характеристикам выделены такие разновидности талькодержащих пород как талькиты, тальк-доломитовые, тальк-магнезитовые руды и тальковые камни.

- [1] Романович И.Ф., Саэтгалиев Я.Х., Рахматуллина Э.Х. Минеральное сырье. Тальк и пирофиллит //Справочник.- М: ЗАО «Геоинформмарк», 1998.-37 с.
- [2] Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З. Практические аспекты использования методов термического анализа при изучении минерального сырья. Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. С-Петербург, изд-во политехнического университета С.128-131

## **LOMANOVA N.A. THERMAL BEHAVIORS OF AURIVILLIUS PHASE $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$**

**N.A. Lomanova<sup>1)</sup>, I.V. Pleshakov<sup>1,2)</sup>, M.P. Volkov<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Russian Federation, St.Petersburg, Ioffe Institute, [natus@hotbox.ru](mailto:natus@hotbox.ru)

<sup>2)</sup> Russian Federation, St.Petersburg,, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University

*The thermal behavior of multiferroic Aurivillius phase  $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$  in the temperature range 2-1450 K was studied by differential scanning calorimetry as well as by analysis of the temperature dependence of the electrical and magnetic characteristics.*

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА $Bi_{13}Fe_5Ti_6O_{39}$**

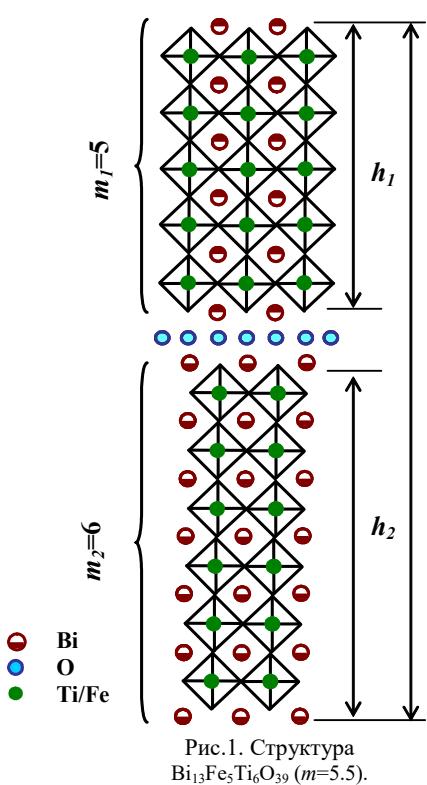
**Н.А.Ломанова<sup>1)</sup>, И.В.Плешаков<sup>1,2)</sup>, М.П. Волков<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Россия, Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, [natus@hotbox.ru](mailto:natus@hotbox.ru)

<sup>2)</sup> Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

*Изучено термическое поведение мультиферроика  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  со структурой фазы Ауривиллиуса в температурном диапазоне 2-1450К методами дифференциальной сканирующей калориметрии и с помощью анализа температурных зависимостей электрических и магнитных характеристик.*

Слоистые первовскитоподобные соединения типа фаз Ауривиллиуса с общей формулой  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  являются перспективными мультиферроиками. Строение этих соединений рассматривается как чередование флюоритоподобных слоев  $\{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$  и первовскитоподобных блоков  $\{(\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+1})^{2-}\}_\infty$  на основе мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ , состоящих из  $m=3-9$  слоев [1, 2]. При этом значения  $m$  могут быть и дробными, т.е. отвечающими структурам с различным числом первовскитоподобных слоев в блоке. К таким соединениям относится  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  ( $m=5.5$ ), в структуре которого чередуются первовскитоподобные слои с  $m_1 = 5$  и  $m_2 = 6$  (Fig. 1). Толщина первовскитоподобного блока в этом соединении  $h=(h_1+h_2)/2$  составляет  $\sim 2.3$  нм [2]. По данным [3-7] при  $m \approx 5-6$  наблюдается резкое изменение структурных параметров, устойчивости и свойств фаз Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ .



Образец соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  синтезировался методом твердофазных химических реакций из оксидов висмута, железа (III) и титана (IV). Методика синтеза подробно описана в работах [1, 3]. Полученный материал исследовался методами рентгенофазового анализа (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200), гелиевой пикнометрии (Ultrapusrometer 1000, Quanta Chrome). Результаты анализа свидетельствуют об однофазности материала и хорошем соответствии реального химического состава стехиометрии. При комнатной температуре  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  имеет ромбическую элементарную ячейку (пр. гр. Cmm2) с параметрами  $a=0.49$  нм,  $b=0.55$  нм,  $c=5.02$  нм. Пикнометрическая плотность составляет  $7.99 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup> и незначительно отличается от рентгеновской (8.11 г/см<sup>3</sup>), что связано с присутствием закрытых пор в образце.

Термическое поведение образца в диапазоне 200-1450К анализировалось методом дифференциально-сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 F3 Jupiter, NETZSCH). Кривые ДСК/ТГ образца приведены на Рис.2а.

Термический эффект на термограмме при  $T_C \approx 953$  К, коррелирующий с максимумом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$ , соответствует фазовому переходу II рода (точка Кюри) соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . Температура начала перитектического разложения образца  $T_S$ , определенная по пересечению касательных к началу максимума на кривых ДСК, составляет порядка 1260 К. Механизм термической деградации фазы Ауривиллиуса  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  может быть описан как последовательное разложение на соединения гомологического ряда  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $m \leq 5.5$ .

Термическое поведение образца в диапазоне 2-300К исследовалось путем анализа температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  (вибрационный магнитометр системы Physical Properties Measuring System, Quantum Design) (Рис.2б). Максимум на кривых  $dM/dt$  соответствует температуре магнитного упорядочения  $T_N$  (точка Нееля) соединения  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ . Анализ магнитного поведения образца показал, что возможным типом магнитного порядка  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  является антиферромагнетизм со слабым ферромагнетизмом, вызванным скосом магнитных подрешеток, характерным для фаз Ауривиллиуса.

Электрическое поведение образца исследовалось в диапазоне 300-1000К. Показано, что механизм проводимости  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$  изменяется с увеличением температуры: в области низких температур перенос носителей заряда происходит преимущественно в объеме зерна, а при увеличении температуры доминирующий вклад в проводимость вносят носители заряда на границах зерен. Для анализа процессов релаксации электрического поля в объеме материала исследовались частотные зависимости мнимой части электрического модуля и диаграммы Коула-Коула в диапазоне температур 595-675 К (измеритель иммитанса RCL-meter, Fluke PM6063). Показано наличие единичного процесса диэлектрической релаксации Дебаевского типа в объеме материала ( $E_M=0.87$  eV).

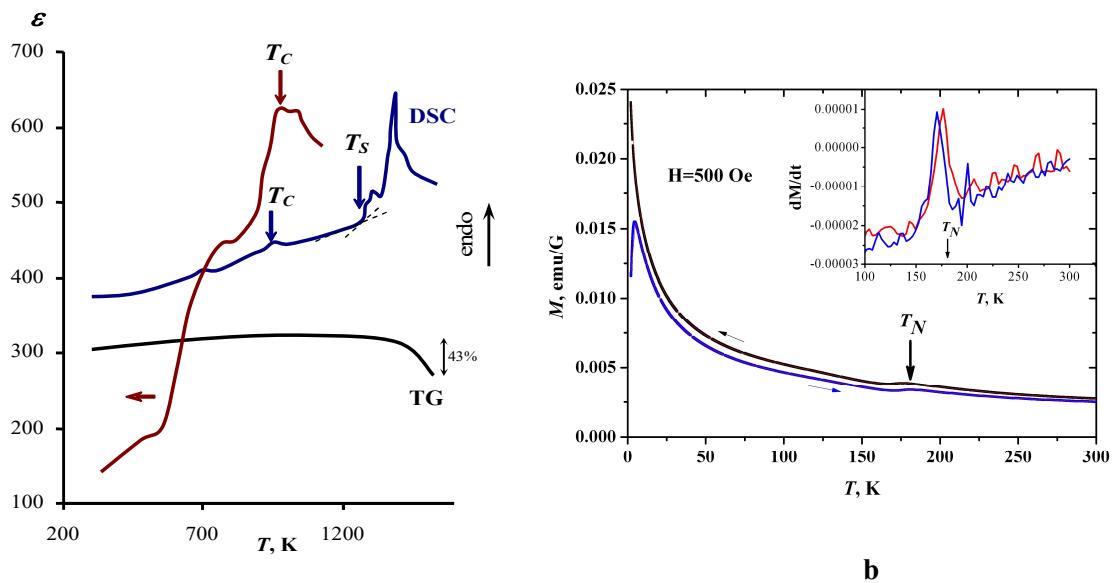


Рис.2. Термическое поведение  $\text{Bi}_{13}\text{Fe}_5\text{Ti}_6\text{O}_{39}$ :  
а) кривые ДСК(ТГ) и температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ ;  
б) температурные зависимости намагниченности  $M$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-01056).

1. Lomanova N. A., Morozov M. I., Ugolkov V. L., Gusarov V. V. Properties of aurivillius phases in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  system. J. Inorganic Materials. 2006. 42(2). C. 189–195.
2. Lomanova N.A., Gusarov V.V. On the limiting thickness of the Perovskite-like block in the Aurivillius phases in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2011. 2(3). P. 93–101

3. Lomanova N. A., Ugolkov V. L., Gusalov V. V. Thermal behavior of layered perovskite-like compounds in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  system. *Glass Physics and Chemistry*. 2007. 33(6). C. 608-612.
4. Lomanova N.A., Gusalov V.V. Phase states in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  section in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. 56(4). P. 616-620.
5. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusalov V.V. Structural changes in the homologous series of the Aurivillius phases  $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ . *J. Alloys and Compounds*. 2012. 528. 103–108.
6. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusalov V.V. Structural features and stability of the Aurivillius phases  $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ . *Dokl. Chem.* 2012. 447(2), P. 293-295.
7. Lomanova N.A., Gusalov V.V. Impedance spectroscopy of polycrystalline materials based on the Aurivillius phase system  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$ . *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2012, 3(6), P. 112–122

## **LOMANOVA N.A. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE AURIVILLIUS PHASES IN THE $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SRO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ SYSTEM**

**N.A. Lomanova<sup>1)</sup>, V. L. Ugolkov<sup>2)</sup>, I.V. Pleshakov<sup>1,3)</sup>, M.P. Volkov<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Russian Federation, St.Petersburg, Ioffe Institute, [natus@hotbox.ru](mailto:natus@hotbox.ru)

<sup>2)</sup> Russian Federation, St.Petersburg, Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS

<sup>3)</sup> Russian Federation, St.Petersburg,, Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University

*The formation of multiferroic Aurivillius phases in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  system by solid-state reactions is discussed. The thermal behavior of multiferroic Aurivillius phases in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  system in the temperature range 2-1450 K was studied by differential scanning calorimetry, by analysis of the temperature dependence of magnetic characteristics.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА В СИСТЕМЕ**

**$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SRO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$**

**Н.А.Ломанова<sup>1)</sup>, Уголков В.Л.<sup>2)</sup>, И.В.Плещаков<sup>1,3)</sup>, М.П. Волков<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Россия, Санкт-Петербург, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,

[natus@hotbox.ru](mailto:natus@hotbox.ru)

<sup>2)</sup>Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН

<sup>3)</sup> Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

*Рассмотрены вопросы получения мультиферроиков со структурой фаз Ауривиллиуса в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SrO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  при их синтезе методом твердофазных химических реакций. Изучено термическое поведение полученных материалов в температурном диапазоне 2-1470 методом дифференциальной сканирующей калориметрии и с помощью анализа температурных зависимостей магнитных характеристик.*

Слоистые перовскитоподобные оксиды типа фаз Ауривиллиуса  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$  ( $\text{A}$ - $\text{Bi}$ ,  $\text{Sr}$ ;  $\text{B}$ - $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ) являются потенциальными объектами для применения в магнитоэлектронике и спинtronике, т.к. обладают мультиферроидными свойствами. В общем случае структура  $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$  представляет собой комбинацию флюоритоподобных слоев  $\{( \text{Bi}_2\text{O}_2 )^{2+} \}_\infty$  и перовскитоподобных блоков  $\{ (\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-} \}_\infty$  на основе мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ , состоящих из  $m$  октаэдрических слоев.

Методом твердофазных химических реакций синтезированы образцы состава  $(Bi_{1-x}, Sr_x)_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$  ( $x=0.1-1.0$ ) с  $m=4-9$ . Анализ возможностей изоморфного замещения в висмутовой подрешетке проводился на примере фазы Ауривиллиуса  $Bi_{5-x}Sr_xFeTi_3O_{15-\delta}$  ( $x=0.1-1$ ), содержащей в структуре первовскитоподобный блок, состоящий из  $m=4$  слоев. Методом рентгенофазового анализа РФА (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu), совместно с данными энергодисперсионного микронализа EDX (сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 200) показано, что формирование слоистой первовскитоподобной структуры наблюдается при значениях  $x \leq 0.5$ . Поэтому механизм образования фаз  $(Bi_{1-x}, Sr_x)_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$  с большим числом слоев в структурном блоке ( $m>5$ ) изучался при значении  $x=0.3$ . Показано, что на начальных стадиях синтеза наблюдается образование фазы Ауривиллиуса и первовскитоподобного  $BiFeO_3$ , который не встроился в первовскитоподобный блок. Заметное увеличение скорости образования фаз Ауривиллиуса, связанное с активацией процессов массопереноса в реакционной среде при появлении в ней жидкокапельной фазы на основе оксида висмута при температурах выше 870 °C коррелирует с разложением  $BiFeO_3$  в этой температурной области. На последующих стадиях синтеза, по данным РФА, завершается формирование слоистой первовскитоподобной структуры с  $m=5-9$ . Однако данные электронной микроскопии и EDX показывают неоднородность фазового состава образцов с  $m>7$ , что коррелирует с концентрационными зависимостями параметров ромбических элементарных ячеек и показывает, что формирование фаз Ауривиллиуса такого состава маловероятно.

Термическое поведение образцов в интервале 350- 1450K исследовали методом дифференциальной-сканирующей калориметрии (STA 429 CD, NETZSCH). На Рисунке 1 представлены типичные кривые DSC(TG) на примере образца  $Bi_{5.7}Sr_{0.3}Fe_2Ti_3O_{18-\delta}$  ( $m=5$ ). Температурные эффекты, наблюдающиеся на термограммах при температурах выше 1203 K, соответствуют процессу разложения фаз Ауривиллиуса [1]. Данные термического анализа показали понижение термической устойчивости и температуры разложения  $T_S$  фаз Ауривиллиуса с увеличением  $m=4-7$ , что коррелирует с термическим поведением соединений  $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$  [1, 2]. При  $m>7$  фазовая неоднородность образцов не позволяет выявить особенности термического поведения материалов. Механизм разложения материалов может быть рассмотрен как последовательный, на фазы Ауривиллиуса с меньшим числом слоев в первовскитоподобном блоке.

Определено, что температуры фазовых трансформаций  $(Bi_{1-x}, Sr_x)_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$  находятся в диапазоне  $T_K=873-973$  K и понижаются с увеличением  $m$ . Превращение в данной температурной области соответствует фазовому переходу II рода (точке Кюри) по данным [3] для соединений  $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ .

Магнитные свойства материалов с  $m=4-7$  исследовались в интервале 5-300 K и поле 500 Oe путем анализа температурных и полевых зависимостей намагниченности на вибрационном магнитометре, входящем в систему PPMS (Physical Properties Measuring System, Quantum Design). На Рисунке 2 представлены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  на примере некоторых образцов. Установлено, что полученные материалы проявляют магнитные свойства, характер которых определяется содержанием антиферромагнетика  $BiFeO_3$  в первовскитоподобном блоке фаз Ауривиллиуса. Возможная физическая природа наблюдающихся особенностей обсуждается в докладе.

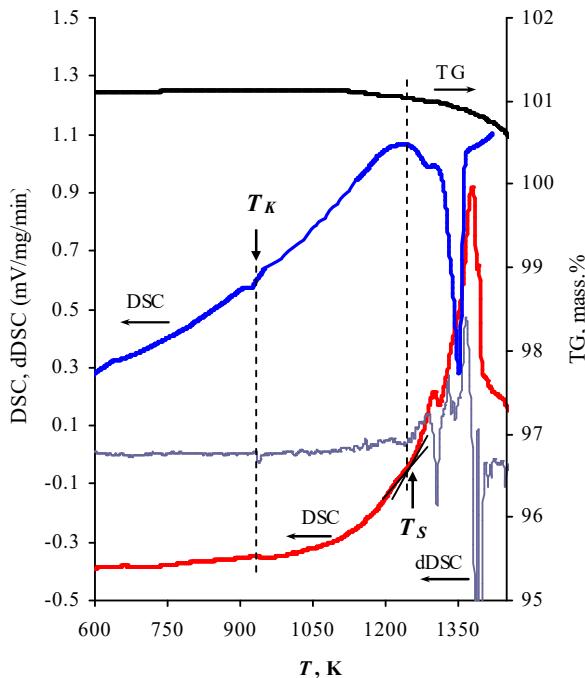


Рисунок 1. Термограммы образца  $\text{Bi}_{5.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18-\delta}$  ( $m=5$ ).

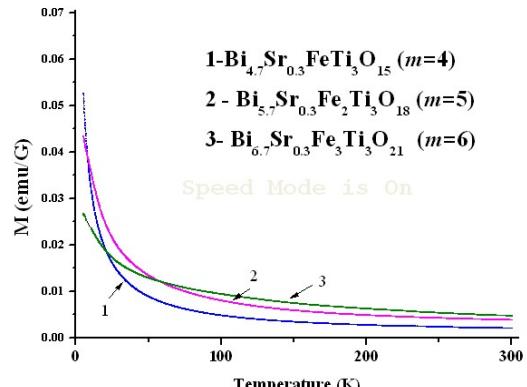


Рисунок 2. Температурные зависимости намагниченности  $(\text{Bi}_{1-x}, \text{Sr}_x)_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  с  $m=4, 5, 6$ .

1. Lomanova N. A., Ugolkov V. L., Gusalov V. V. Thermal behavior of layered perovskite-like compounds in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  system. *Glass Physics and Chemistry*. 2007. 33(6). C. 608-612.
2. Lomanova N.A., Gusalov V.V. Phase states in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  section in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. 56(4). P. 616-620.
3. Lomanova N. A., Morozov M. I., Ugolkov V. L., Gusalov V. V. Properties of aurivillius phases in the  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{BiFeO}_3$  system. *J. Inorganic Materials*. 2006. 42(2). C. 189–195.

## **MERZLYAKOV K.S. RESEARCH OF SALT HEAT-TRANSFER COOLING CAPACITY Merzlyakov K.S., Ouglev N.P.**

Russian Federation, Perm, Perm National Research Polytechnic University  
cs\_merzlyakov@list.ru

*Procedure and results of treating with liquid-phase regeneration salt heat-transfer cooling capacity research by finding of convective heat exchange coefficient are discussed. Coefficients numerical values of different heat-transfers are derived. The conclusion on expediency of application of liquid-phase regeneration method is drawn.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ Мерзляков К.С., Углев Н.П.**

*В работе представлены методика и результаты исследования охлаждающей способности солевого теплоносителя, подвергшегося жидкокапельной регенерации, путём определения коэффициента конвективного теплообмена. Получены численные значения коэффициентов различных теплоносителей. Сделан вывод о целесообразности применения метода жидкокапельной регенерации.*

Жидкокапельная регенерация солевых теплоносителей, содержащих нитриты и нитраты щелочных металлов, представляет собой достаточно перспективный метод очистки от накапливающегося в них загрязняющего агента, гидроксида натрия, отрицательно влияющего на их свойства. Технология регенерации предполагает растворение теплоносителя в минимальном объёме воды с последующим воздействием химического реагента и удалением воды. [1] Однако однозначно утверждать, что компонентный состав и, соответственно, теплофизические свойства регенерированного теплоносителя после очистки останутся такими, как у свежей смеси, нельзя. Таким образом, исследование теплоотводящей способности регенерированного солевого теплоносителя является достаточно актуальным.

Теплоотводящую способность измеряли следующим образом. Теплоноситель с помещённым в него цилиндрическим блоком из чистой меди термостатировали. При помощи микронагревателя внутрь медного блока подавали тепловой импульс, после чего через равные промежутки времени фиксировали температуру при помощи термопары, находящейся также внутри этого блока (рисунок 1).

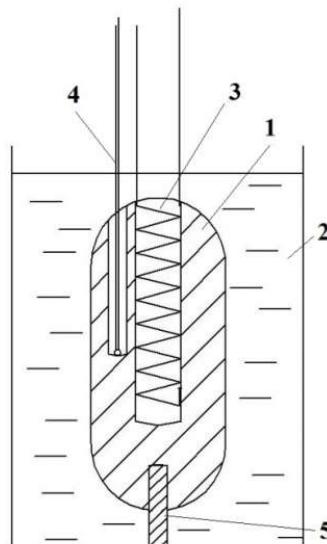


Рис. 1. Схема установки: 1 – медный блок; 2 – термостатированный теплоноситель;  
3 – микронагреватель; 4 – термопара; 5 – подставка

При этом изменение температуры меди (охлаждение) от времени представляет собой следующую зависимость (рисунок 2). Кривая охлаждения (правый склон на рисунке 2) линеаризуется в координатах « $\ln(T - T_e)$  – время», где  $T$  – температура медного блока,  $T_e$  – температура теплоносителя,  $^{\circ}\text{C}$ . В соответствии с уравнением Рихмана при низком значении числа Био угловой коэффициент полученных прямых совпадает с комплексным

коэффициентом конвективного теплообмена  $k$ , характеризующим процесс охлаждения медного блока. [2]

Подобным образом были получены коэффициенты  $k$  для этилового спирта (96,5 % об.), дистиллированной воды, модельной смеси состава 54 % мол. нитрита натрия + 46 % мол. нитрата калия (квалификация «ч.д.а.»), отработанного теплоносителя из реактора окисления ортоксила и регенерированного отработанного теплоносителя из реактора окисления ортоксила (таблица 1).

Таблица 1 Комплексные коэффициенты  $k$  различных теплоносителей

Комплексный коэффициент				
Этиловый спирт 96,5 %об.	Дистиллированная вода	Модельная смесь	Отработанный теплоноситель	Регенерированный теплоноситель
0,0140	0,0275	0,0082	0,0070	0,0131

Как видно из таблицы 1 наименьший коэффициент наблюдается у отработанного теплоносителя, уже имеющего в составе загрязняющий агент гидроксид натрия. При этом регенерация теплоносителя значительно увеличивает его теплоотводящую способность, что позволяет рекомендовать жидкофазный способ очистки нитрит-нитратных теплоносителей для практического применения.

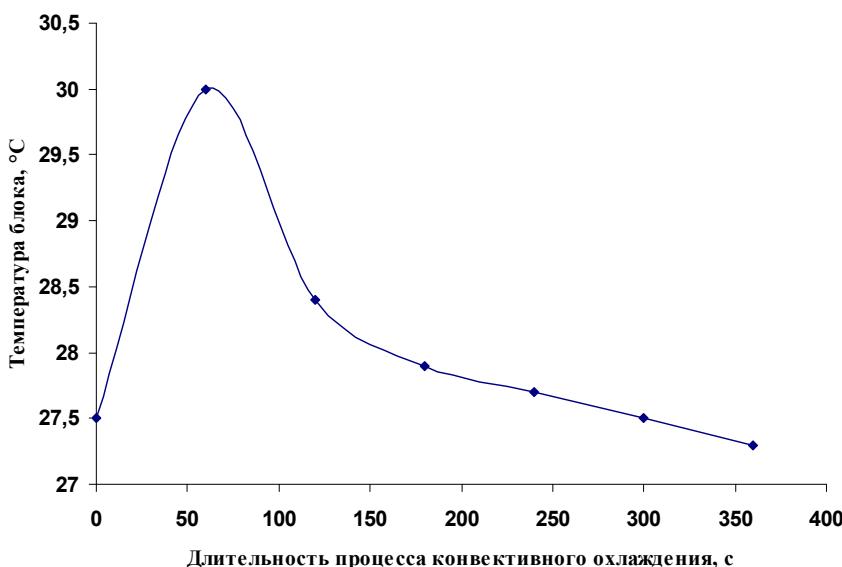


Рис. 2. Кривая охлаждения медного блока в этиловом спирте

- Способ реагентной регенерации жидкосолевого нитрит-нитратного теплоносителя: пат. № 2526547 Рос. Федерации : МПК C09L 5/12, C01B 21/50 / Углев Н.П., Мерзляков К.С., Бортников Д.А. : заявитель и патентообладатель Перм. нац. иссл. политех. у-нт. - № 2013120697 ; заявл. 06.05.2013 ; опубл. 27.08.2014, Бюл. № 24. – 8 с.
- Себиси Т., Брэдшоу П., Конвективный теплообмен. Физические основы и вычислительные методы, пер. с англ., М., 1987

**MINICH I.A. STUDY OF THE PROCESSES OF PROTONATION AND NITRATION OF BISMUTH TITANATE NIOBATE WITH METHODS OF SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS**

**Minich I.A., Silyukov O.I., Zanin I.V., Kulish L.D., Chislov M.V.**  
Russia, St Petersburg, St Petersburg State University, [iана.minich@mail.ru](mailto:iана.minich@mail.ru)

*Bithmuth-containing layered titanates  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ ,  $CsBi_3Ti_4O_{13}$ , and niobate  $CsBiNb_2O_7$ ) were obtained by solid state synthesis. The possibility to obtain their protonated derivatives using nitric acid was investigated. It has been found that in some cases, protonation process is accompanied by the formation of nitro derivatives of the starting compounds. The characterization of obtained samples was performed by X-ray powder diffraction analysis, thermal analysis and scanning electron microscopy.*

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ И НИТРОВАНИЯ  
ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТОДОВ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Минич Я.А., Силюков О.И., Занин И.В., Кулиш Л.Д. Числов М.В.**  
Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,  
[iана.minich@mail.ru](mailto:iана.minich@mail.ru)

*Методом твердофазного синтеза получены висмутсодержащие слоистые первовскитоподобные оксиды  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ ,  $CsBi_3Ti_4O_{13}$ , и  $CsBiNb_2O_7$ . Была изучена возможность получения их протонированных производных с использованием азотной кислоты. Обнаружено, что в ряде случаев процесс протонирования сопровождается образованием нитро-производных исходных соединений. Полученные образцы были исследованы с использованием методов рентгенофазового анализа, термического анализа и сканирующей электронной микроскопии.*

Перовскитоподобные оксиды являются предметом интенсивных исследований с момента открытия и до настоящего времени. Актуальность таких исследований определяется широким спектром их физико-химических свойств. Подобные соединения проявляют высокую каталитическую, и в частности фотокатализическую активность, колоссальное магнетосопротивление, обладают высокой ионной проводимостью, первовскитоподобные оксиды являются перспективными материалами для использования в качестве высокотемпературных ионных проводников в топливных элементах, катализаторов в промышленных реакциях, а также в материалах для очистки воды и воздуха, микроэлектроники и энергетики [1].

Особый интерес представляет способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена [2]. Много внимания в настоящее время также уделяется расщеплению (эксафолиации) слоистых оксидов и получению на их основе наночастиц и композитных органо-неорганических материалов [3].

Протонированные производные слоистых первовскитоподобных оксидов (в которых межслоевые катионы замещены на протоны) представляют особый интерес, так как способны вступать в реакции ионного обмена, интеркалировать молекулы воды и органических соединений с нуклеофильными центрами или неподеленной электронной парой на кислороде, с последующим расщеплением, приводящим к образованию гибридных наночастиц. Для получения протонированных производных в основном используется два способа: замещение щелочных металлов межслоевого пространства в

кислой среде (для фаз Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона) и растворение слоя  $\text{Bi}_2\text{O}_2^+$  для фаз Ауривилиуса.

В представленной работе исследована возможность получения протонированных производных висмутодержащих перовскитоподобных слоистых оксидов  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{CsBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ . Протонирование исходных соединений проводилось путем обработки растворами азотной кислоты с варьированием концентраций (0,1-6N) при комнатной температуре и 60°C. Термическая устойчивость полученных производных была охарактеризована на воздухе и в атмосфере аргона в интервале температур от комнатной до 800°C (рисунок 2).

Исследование полученных образцов проводилось с использованием методов рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku MiniFlex II), термического анализа (TG 209 F1 Libra, Netzsch (Ar, скорость нагрева 10°C/min), STA 449 F1 Jupiter, Netzsch с массспектрометром QMS 403C Aëlos, Ar скорость нагрева 20°C/min) а также сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Merlin scanning electron microscope)).

В результате были установлены условия получения протонированных образцов с различной степенью замещения межслоевых катионов на протоны, а также установлен факт образования нитро-производных слоистых оксидов при определенных условиях взаимодействия с азотной кислотой.

При выполнении исследования было использовано оборудование ресурсных центров «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ.

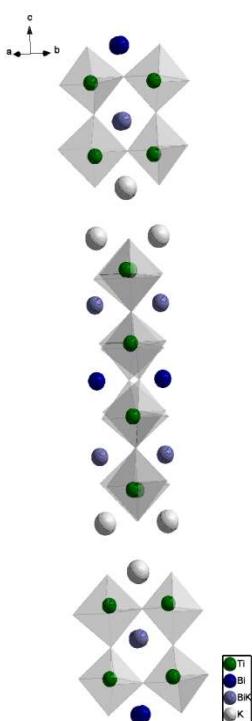


Рисунок 1.  
Структура слоистого  
титаната  
 $\text{K}_{2,5}\text{Bi}_{2,5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$

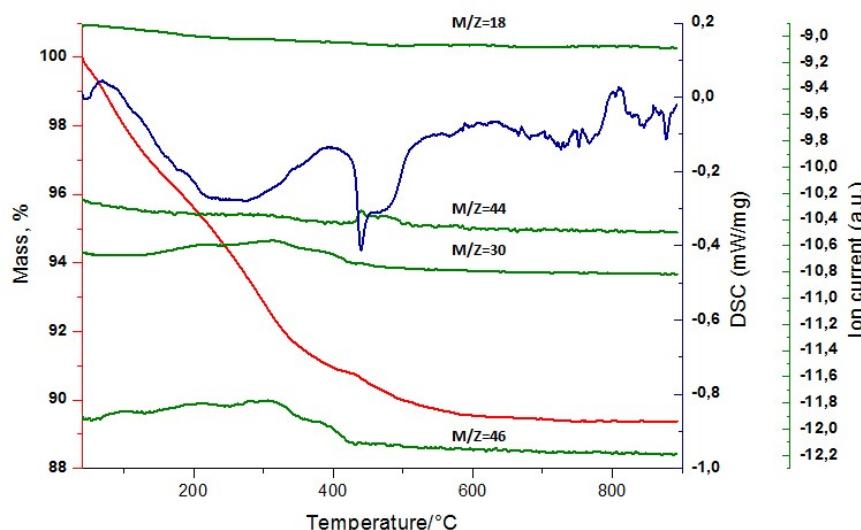


Рисунок 2. СТА  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  
обработанного 2N  $\text{HNO}_3$  при 60°C  
в течение 2 недель

Данная работа была поддержана РФФИ, гранты №16-33-00240 и №16-33-60082.

- [1] M.A. Peña, J. L.G. Fierro. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides//Chem. Rev., 2001, Vol.101 (7), pp 1981–2018
- [2] Raymond E. Schaak, Thomas E. Mallouk. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions//Chem. Mater.,2002. Vol. 14 (4), pp 1455-1471
- [3] Bayrammurad Saparov, David B. Mitzi.Organic–Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design//Chem. Rev., 2016, Vol. 116 (7), pp 4558–4596

## **MISSORIN D.S. HEAT CAPACITY OF HYPO-STOICHIOMETRIC URANIUM-GADOLINIUM OXIDE FUEL**

**Missorin D.S., Fedotov A.V., Mikheev E.N, Novikov V.V.**

Russia, Moscow, JSC "High-technological Research Institute of Inorganic Materials named after AA Bochvar" (VNIINM), DSMissorin@bochvar.ru

*Molar heat capacities were measured for solid solutions  $(U_{0,885}, Gd_{0,115})O_{1,986}$ ,  $(U_{0,858}, Gd_{0,142})O_{1,978}$ ,  $(U_{0,831}, Gd_{0,169})O_{1,970}$  and  $(U_{0,792}, Gd_{0,208})O_{1,959}$  (8, 10, 12 и 15 wt. %  $Gd_2O_3$  accordingly) by differential scanning calorimetry in the temperature region from 320 to 1673 K. Molar heat capacity decreases with increasing of  $Gd_2O_3$  content. Molar heat capacities of hypo-stoichiometric solid solutions slightly exceed the heat capacity of uranium dioxide in the temperature range of 320-500 K, and are close to the heat capacity of uranium dioxide within the experimental error at temperatures over 500 K. A tendency of molar heat capacity excess of hypo-stoichiometric solid solutions compared with solid solution of stoichiometric composition in the temperature range from 340 to 1100 K was found.*

## **ТЕПЛОЁМКОСТЬ ГИПОСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО УРАН-ГАДОЛИНИЕВОГО ОКСИДНОГО ТОПЛИВА**

**Миссорин Д.С., Федотов А.В., Михеев Е.Н., Новиков В.В.**

Россия, Москва, АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (ВНИИНМ),

DSMissorin@bochvar.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале от 320 до 1673 K измерена молярная теплоёмкость твёрдых растворов состава  $(U_{0,885}, Gd_{0,115})O_{1,986}$ ,  $(U_{0,858}, Gd_{0,142})O_{1,978}$ ,  $(U_{0,831}, Gd_{0,169})O_{1,970}$  и  $(U_{0,792}, Gd_{0,208})O_{1,959}$  (8, 10, 12 и 15 мас. %  $Gd_2O_3$  соответственно). Молярная теплоёмкость уменьшается с повышением содержания  $Gd_2O_3$ . В области температур 320-500 K молярная теплоёмкость гипостехиометрических твёрдых растворов незначительно превышает теплоёмкость диоксида урана, а при температурах более 500 K - близка к теплоёмкости диоксида урана в пределах экспериментальной погрешности. Обнаружена тенденция превышения молярной теплоёмкости гипостехиометрических твёрдых растворов по сравнению с твёрдыми растворами стехиометрического состава в области температур от 340 до 1100 K.*

Для компенсации избыточной начальной реактивности, выравнивания мощности по объёму активной зоны и поддержания температурного коэффициента реактивности на заданном уровне в легководяных реакторах типа ВВЭР применяется интегрированный выгорающий поглотитель – оксид гадолиния ( $Gd_2O_3$ ), который при спекании топлива

образует с диоксидом урана ( $\text{UO}_2$ ) твёрдые растворы  $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{2+x}$ . Одной из важных проектных характеристик ядерного топлива является теплоёмкость, которая необходима для оценки изменения температуры топлива при нормальных условиях эксплуатации и при запроектных авариях. Кроме того, температурная зависимость теплоёмкости используется при расчете теплопроводности.

Значительное расхождение результатов было выявлено в литературе [1-4] относительно теплоёмкости твёрдых растворов  $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{2+x}$ . Наиболее точные измерения теплоёмкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены в работе [3] для твёрдых растворов стехиометрического состава. Исследование теплоёмкости гипостехиометрического уран-гадолиниевого топлива инициировано в связи с тем, что состав топлива, изготавливаемого в настоящее время, регламентирован в гипостехиометрическом диапазоне. Так, например, для содержания 8 мас. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  атомное отношение O/M (где M=U+Gd) может меняться от 1,978 до 2,000.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование температурной зависимости теплоёмкости гипостехиометрических твёрдых растворов с содержанием 8, 10, 12 и 15 мас. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в диапазоне температур от 320 до 1673 К и выявление отличий в закономерностях изменения теплоёмкости гипо- и стехиометрических твёрдых растворов.

При замещении иона  $\text{U}^{4+}$  ионом  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллической решётке образуются либо анионные вакансии, либо, для поддержания электронейтральности, часть ионов  $\text{U}^{4+}$  окисляется до ионов  $\text{U}^{5+}$  или  $\text{U}^{6+}$  [5]. В зависимости от содержания Gd и степени отклонения от стехиометрии твёрдые растворы отличаются концентрациями ионов  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{5+}$ ,  $\text{U}^{6+}$  и анионных вакансий. При этом можно предположить, что при одинаковом содержании Gd изменение теплоёмкости с увеличением отклонения от стехиометрии будет определяться совокупностью изменений следующих вкладов в теплоёмкость:

- а) из-за увеличения концентрации ионов  $\text{U}^{4+}$  в твёрдом растворе
  - уменьшится частота фоновых колебаний (т.к. радиус ионов  $\text{U}^{4+}$  на 12 % больше, чем у ионов  $\text{U}^{5+}$ ), что приведет к увеличению затрачиваемой на нагрев энергии [4];
    - увеличится количество энергии, затрачиваемой на возбуждение f-электрона в  $5f^2$  конфигурацию в ионах  $\text{U}^{4+}$ ;
- б) из-за уменьшения концентрации ионов  $\text{U}^{5+}$  и увеличения концентрации анионных вакансий станет менее вероятным образование кислородных пар Френкеля, что уменьшит количество затрачиваемой на нагрев энергии при повышенных температурах;
- в) изменится энергия, необходимая для образования дефектов Шоттки, вследствие изменения межатомных сил;
- г) изменится энергия гармонических колебаний вследствие уменьшения общего числа атомов в химической формуле до менее 3;

Теплоёмкость гипостехиометрических уран-гадолиниевых твёрдых растворов была исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch STA 449 F1 Jupiter. По восьми измерениям в условиях сходимости удельной теплоёмкости эталонного образца сапфира была оценена точность прибора, составившая  $\pm 1\%$  при температуре 320-700 К и  $\pm 3\%$  при температуре 700-1673 К.

Рентгенофазовым анализом показано, что в пределах погрешности анализа (1 %) не установлено непрореагировавших фаз  $\text{UO}_2$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , во всех образцах присутствовала только фаза типа  $(\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y)\text{O}_{2-x}$ .

Отклонение образцов от стехиометрии было определено перед экспериментом методом переменно-токовой полярографии [6] и результаты представлены на рисунке 1.

Для каждого типа образцов было проведено по 3 измерения удельной теплоёмкости. На рисунке 2 показаны полученные усредненные экспериментальные результаты для молярной теплоёмкости. Для сравнения также на рисунке 2 показаны данные о

теплоёмкости стехиометрических твёрдых растворов, полученные в работе [3], и теплоёмкость  $\text{UO}_2$ , также измеренная в настоящей работе.

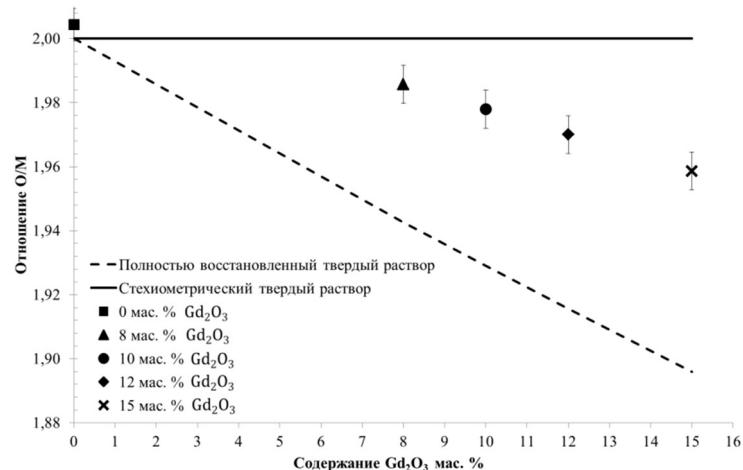


Рисунок 1 – Изменение отношения  $\text{O/M}$  для гипостехиометрических твёрдых растворов в зависимости от содержания  $\text{Gd}_2\text{O}_3$

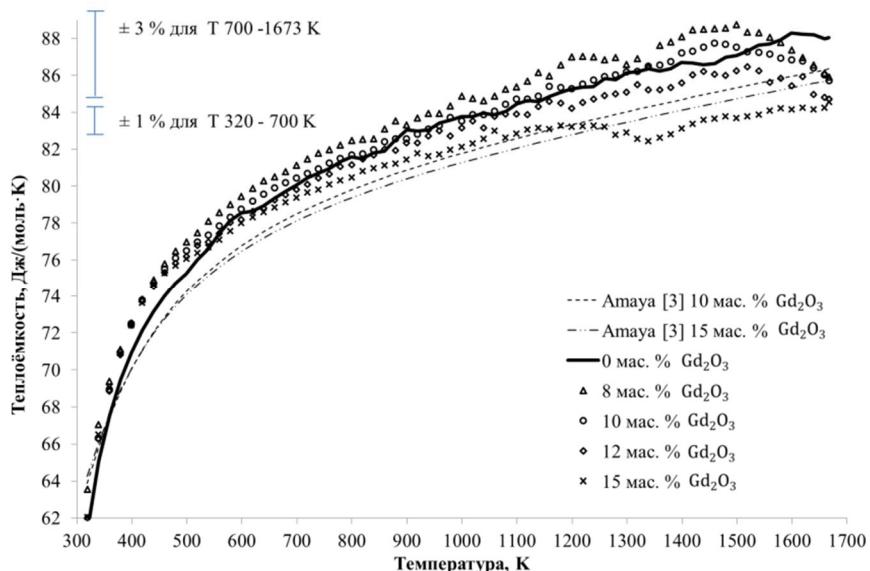


Рисунок 2 – Температурная зависимость молярной теплоёмкости гипостехиометрических твёрдых растворов в зависимости от содержания  $\text{Gd}_2\text{O}_3$

Анализ результатов работы позволил сделать выводы о том, что молярная теплоёмкость имеет тенденцию к уменьшению с повышением содержания  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . В области температур 320–500 К молярная теплоёмкость гипостехиометрических твёрдых растворов незначительно превышает теплоёмкость диоксида урана. При температурах более 500 К теплоёмкость уран-гадолиниевых образцов близка к теплоёмкости диоксида урана в пределах экспериментальной погрешности. Обнаружена тенденция превышения молярной теплоёмкости гипостехиометрических твёрдых растворов по сравнению с твёрдыми растворами стехиометрического состава в области температур от 340 до 1100 К.

1 Inaba et. al. Heat capacity measurement of  $U_{1-y}Gd_yO_2$  ( $0.00 \leq y \leq 0.142$ ) from 310 to 1500 K. - Journal of Nuclear Materials 149 (1987) pp. 341-348.

2 Takahashi Y., Asou M. High-temperature heat-capacity measurements on  $(U,Gd)O_2$  by drop calorimetry and DSC. - Journal of Nuclear Materials, v.201 (1993) pp. 108-114.

3 Amaya M. et al. Heat capacity measurements of  $U_{1-y}Gd_yO_2$  ( $y=0-0.27$ ) from 325 to 1,673 K. - Journal of Nuclear Science and Technology, v. 41, №. 2 (2004) pp. 108-115.

4 Krishnan R.V. et al. Heat capacity and thermal expansion of uranium-gadolinium mixed oxides. - Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, v. 10, № 1 (2009) pp. 19-26.

5 Ohmichi T. et al. On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. – Journal of Nuclear Materials, v.102 (1981) pp. 40-46.

6 ОСТ 95 820-2006 Оксиды урана. Методика полярографического измерения кислородного коэффициента. - М.: ФГУП «ВНИИНМ», 2006, 21 с.

**MITINA N.A. EVALUATING THE EFFECTIVENESS OF THE PROCESS OF HYDRATION AND HARDENING OF HYDRAULIC BINDERS MAGNESIA WITH SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS**

**Mitina N.A., Lotov V.A., Ditts A.A.**

Russian Federarion, Tomsk, Tomsk Polytechnic University, [mitinana@tpu.ru](mailto:mitinana@tpu.ru)

*The article presents the results of the study of structure waterproof hydraulic magnesia binder in the process of hydration and hardening. Studies conducted using the combined thermal analysis (TG / DTA). It is shown that the process of curing in humid conditions hydrocarbonate of magnesia binder is most effective due to the increase of hydrocarbon products, which was an increase of peaks at 405.4 °C in curves TG/DTA.*

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Митина Н.А., Лотов В.А., Дитц А.А.**

Россия, Томск, Томский политехнический университет, [mitinana@tpu.ru](mailto:mitinana@tpu.ru)

*В статье представлены результаты исследования структурообразования водостойкого гидравлического магнезиального вяжущего в процессе гидратации и твердения. Исследования проведены с помощью совмещенного термического анализа (ТГ/ДТА). Показано, что процесс твердения во влажных условиях гидрокарбонатного магнезиального вяжущего наиболее эффективен вследствие увеличения гидрокарбонатных продуктов, что отмечено увеличением пиков при 405,4°C на кривых ТГ/ДТА.*

Повышение водостойкости композиций на основе магнезиального вяжущего как одна из первых альтернатив портландцементу является основной задачей при разработке энергоэффективных строительных материалов. Низкая водостойкость классического магнезиального вяжущего, цемента Сореля, связана с использованием в качестве жидкости затворения каустического оксида магния растворами солей магния – хлоридами и сульфатами магния. При этом образуется прочный каркас из игольчатых кристаллов гидрооксихлоридов или гидрооксисульфатов магния [1]. Данные соединения обладают достаточно хорошей растворимостью, поэтому при нахождении во влажной среде или в воде композиции на их основе разрушаются. Для повышения водостойкости применяются

различные методы, начиная с изменения состава и концентрации жидкости затворения магнезиального вяжущего и применения совместно растворов хлоридов и сульфатов магния [2]. Использование активных минеральных и техногенных добавок [3, 4] положительно влияет на повышение водостойкости магнезиального камня. Используемые приемы повышения водостойкости магнезиального цемента и изделий на его основе не исключают образование в продуктах гидратации и твердения водорастворимых веществ, так как основаны на применении в качестве жидкости затворения растворов солей магния. Радикальным способом повышения водостойкости магнезиального цемента является синтез в продуктах твердения магнезиального вяжущего нерастворимых в воде соединений, что возможно только при полной замене жидкости затворения.

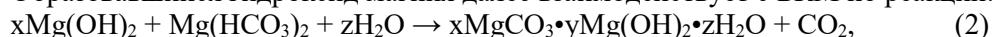
В ходе предварительных исследований [5] была выбрана принципиально новая жидкость затворения – раствор бикарбоната магния (БКМ). При затворении данным раствором каустических магнезиальных порошков в продуктах гидратации вяжущего отсутствуют растворимые в воде соединения, что позволяет сделать вывод о повышенной водостойкости магнезиального цементного камня и его гидравлических свойствах.

При смешении порошка каустического оксида магния с раствором БКМ происходит взаимодействие по следующим реакциям:

сначала протекает реакция гидратации:



Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с БКМ по реакции:



с образованием гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который, вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный БКМ:



Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрокарбоната магния. Таким образом, в результате протекания последовательных и параллельных реакций (1, 2, 3) в цементном камне образуются три основные кристаллические фазы – гидроксид магния, карбонат магния и гидрокарбонаты магния, количественное соотношение между которыми определяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. Первичные продукты гидратации при твердении композиции изменяют свой состав. Количество фазы гидрокарбоната магния постоянно меняется и зависит от времени взаимодействия и влажности среды. Характер изменения гидрокарбонатных фаз можно хорошо проследить, используя совмещенный термический анализ дифференциально-сканирующей калориметрии (ТГ/ДТА).

Целью настоящих исследований является установление характера изменения структуры при твердении гидравлического магнезиального вяжущего в зависимости от среды твердения с помощью термического метода анализа.

Для исследования были использованы заводской каустический магнезит с содержанием активного оксида магния 75,64 % производства ООО «Сибирские порошки» (г. Иркутск).

Раствор БКМ получали искусственной карбонизацией суспензии каустического MgO в автоклаве. Карбонизация проводилась под давлением газа CO<sub>2</sub> 9 атм в течение 20 мин. В результате получали раствор БКМ с концентрацией бикарбонат ионов 6224,0 мг/л.

Для исследований магнезиальных композиций готовили смеси каустического магнезиального порошка и раствора БКМ, формовали образцы. После выдерживания на воздухе в течение 24 часов образцы помещались в разные среды для дальнейшего твердения. Среда твердения образцов отличалась по влажности: воздух – влажность до 70 %, температура воздуха 22-25°C; воздушно-влажная среда – влажность 95±5 %,

температура воздуха 22-25°C; вода (образцы погружались в воду, слой воды над образцом 2 см). Исследование образцов проводилось через 3, 7, 14 и 28 суток.

Для проведения ТГ/ДТА анализа использовали прибор для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH (Германия). Образцы нагревались в воздухе с 25 до 1000 °C со скоростью 10 град/мин. Микроструктура образцов наблюдалась с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM 6000.

На рис. 1 представлены результаты ТГ/ДТА композиций в возрасте 7 и 28 суток, находившихся в воздушной и водной среде.

Для оценки интенсивности образования гидрокарбонатных продуктов в твердеющей системе был выбран характерный эндотермический эффект при 388-414°C, соответствующий удалению кристаллизационной воды и разложению Mg(OH)<sub>2</sub> в гидрокарбонатах магния (рис. 2).

Изменения величины потерь веса (ТГ) свидетельствует, что при твердении на воздухе не зависимо от возраста количество гидрокарбонатов магния остается практически постоянным. Это связано с тем, что раствор БКМ полностью расходуется на гидратацию оксида магния и бикарбонатное взаимодействие. При выдержке на воздухе с пониженной влажностью (примерно 70 %) наблюдается недостаток H<sub>2</sub>O, которая необходима для образования Mg(OH)<sub>2</sub> по реакции (1). Процесс образования гидрокарбонатов магния замедляется и практически прекращается.

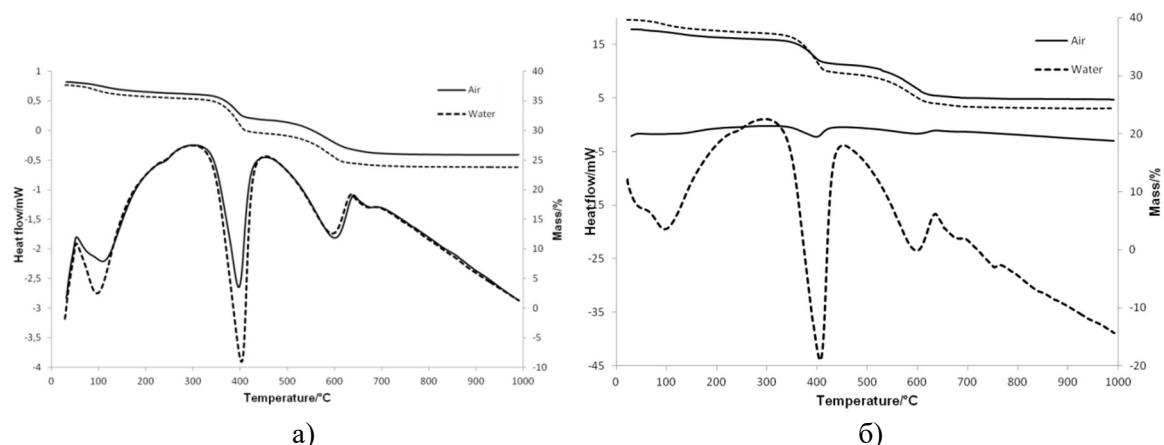


Рисунок 1. Термограммы магнезиальных композиций в возрасте 7 (а) и 28 (б) суток

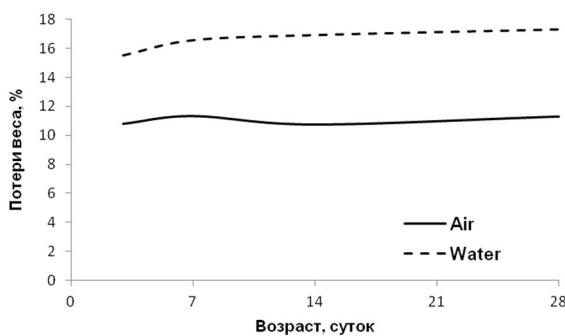


Рисунок 2. Зависимость потерь веса от среды и возраста твердения магнезиального вяжущего

При постоянном присутствии жидкой фазы в случае твердения магнезиальной композиции в воде происходит непрерывная гидратация MgO, и циклический процесс образования гидрокарбонатов магния по реакциям (1-3) проходит с максимальной интенсивностью.

Данные термических анализов подтверждает электронная микроскопия. Среда твердения магнезиальной композиции оказывает значительное влияние на состав и микроструктуру продуктов. После 28 сут. твердения в разных средах отмечаются разные степень кристаллизации, размер кристаллических новообразований и характер микроструктуры (рис. 3).

При твердении во влажных условиях и в воде наблюдается большое количество скоплений листоватых кристаллических образований дипингита [6] и гидромагнезита [7]. Они формируются по краям пластиначатых кристаллов гидроксида магния Mg(OH)<sub>2</sub>, что подтверждает теоретические предположения. В образцах, находившихся на воздухе с пониженней влажностью, такого не наблюдается. Это разница объясняется благоприятным влиянием водной среды, при которой постоянно активно образуется оксид магния и создаются условиях для его взаимодействия с бикарбонат-ионами.

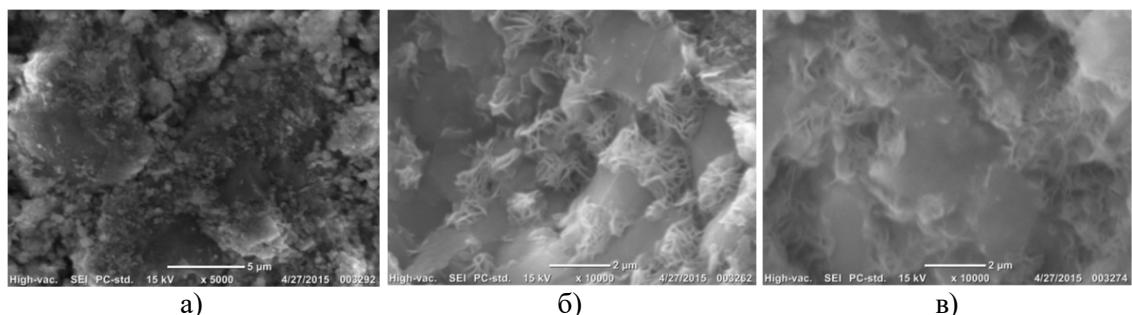


Рисунок 3. Микроструктура магнезиальных композиций после 28 суток твердения в:  
а) воздушной среде; б) воздушно-влажной среде; в) в воде.

Таким образом, результаты термических анализов и электронной микроскопии позволили подтвердить теоретические предположения о характере кристаллической структуры продуктов гидратации и твердении магнезиальных композиций, затворенных раствором бикарбоната магния, и доказать возможность и эффективность твердения подобных композиций во влажной среде.

1. Matkovic B, Young JF. Microstructure of magnesium oxychloride cements. *Nature* 1973;246(153):79–80.
2. Зимич В.В., Крамар Л.Я., Трофимов Б.Я. Снижение гигроскопичности и повышение водостойкости хлормагнезиального камня путем введения трехвалентного железа // Строительные материалы. 2009. № 5. С. 58-61.
3. Зырянова В.Н., Лыткина Е.В., Бердов Г.И. Повышение механической прочности и водостойкости магнезиальных вяжущих веществ при введении минеральных наполнителей // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2010. № 3. С. 21-26.
4. Gapparova K. V., Khudyakova T. M., Verner V. F., Atanbayeva L. Sh. Production of Waterproof Composite Magnesia Cement on the Basis of Local Mineral Resources. Modern Applied Science; Vol. 9, No. 3; 2015
5. В. А. Лотов, Н. А. Митина Получение водостойкого магнезиального вяжущего //Техника и технология силикатов. – 2010. - № 3 (17), С. 19-22.

6. Power IM, Wilson SA, Thom JA, Dipple GM, Southam G. Biologically induced mineralization of dypingite by cyanobacteria from an alkaline wetland near Atlin, British Columbia, Canada. *Geochem Trans.* 2007;8(13):1–16.
7. Teir S, Eloneva S, Fogelholm C-J, Zevenhoven R. Carbonation of minerals and industrial by-products for CO<sub>2</sub> sequestration. 3rd International Green Energy Conference: Sweden; 20

**O.R.K. MONTEDO. SOLID STATE REACTION IN ALUMINA NANOPARTICLES/LZSA GLASS-CERAMIC COMPOSITES**  
**O.R.K. Montedo<sup>1\*</sup>; F.Raupp-Pereira<sup>2</sup>, A.P. Novaes de Oliveira<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Pesquisa em Cerâmica Técnica (CERTEC)

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

Av. Universitária, 1105 – 88806-000, Criciúma (SC), Brazil

<sup>2</sup> Graduate Program in Materials Science and Engineering (PGMAT)

Laboratory of Glass-Ceramic Materials (VITROCER)

Federal University of Santa Catarina (UFSC)

PO Box 476, 88040-900, Florianópolis (SC), Brazil

E-mail: [oscar.rkm@gmail.com](mailto:oscar.rkm@gmail.com), [fraupp.pereira@gmail.com](mailto:fraupp.pereira@gmail.com), [antonio.pedro@ufsc.br](mailto:antonio.pedro@ufsc.br)

*The aim of this work is to present results related to solid state reactions on LZSA glass-ceramic composites containing alumina reinforcement nano-particles. A LZSA ( $Li_2O \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ) glass-ceramic has been prepared by sintering of powders and characterized. Results of the XRD patterns have been related to the coefficient of thermal expansion (CTE), Young modulus and dielectric constant, showing that, in comparison with the glass-ceramic composition, the composites showed a decrease of CTE with the alumina concentration increasing, due to the increasing of  $\beta$ -spodumene<sub>ss</sub> formation (solid solution of  $\beta$ -spodumene,  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4-10SiO_2$ ). The performance of the glass-ceramic was improved with the alumina nanoparticles addition, showing potential of using in the preparation of Low Thermal Co-fired Ceramics (LTCC).*

Composites containing 0 to 77 vol% of alumina nanoparticles (27-43 nm APS, 35 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> SSA) and a 16.9Li<sub>2</sub>O·5.0ZrO<sub>2</sub>·65.1SiO<sub>2</sub>·8.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramic matrix have been prepared. X-ray diffractometry studies have been performed in order of investigating the solid state reactions occurring in LZSA-based composites. The linear shrinkage (LS) behavior and coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites were evaluated by dilatometry.

Table 1 shows the investigated composites.

Table 1. Alumina content of the studied composites.

Composite	Alumina content (vol%)
P	0
L08A	5.6
L1A	11.9
L3A	25.3
L5A	40.3
L7A	57.4
L8A	77.3

Figure 1 shows the effect of the alumina nanoparticles in the formation of crystalline phases of LZSA glass-ceramic. Figure 1(i) shows XRD patterns of LZSA glass-ceramic. As identified in previous works [1-3], solid solution of  $\beta$ -spodumene (BE,  $4\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) and zirconium silicate (ZS,  $\text{ZrSiO}_4$ ). However, the addition of nanoparticles of alumina seem to favor the formation of BE comparatively to the others crystalline phases. Such structural modifications should interfere in CTE of the composites.

In fact, the addition of alumina nanoparticles promotes the reaction of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$  present in the residual glassy phase and increases the formation of BE that shows low CTE [1, 2]. Because of this, at low alumina nanoparticle additions the CTE is low in relation to LZSA glass-ceramic, but CTE increases at higher alumina nanoparticles contents, because of the higher non-reacted alumina (Figure 2).

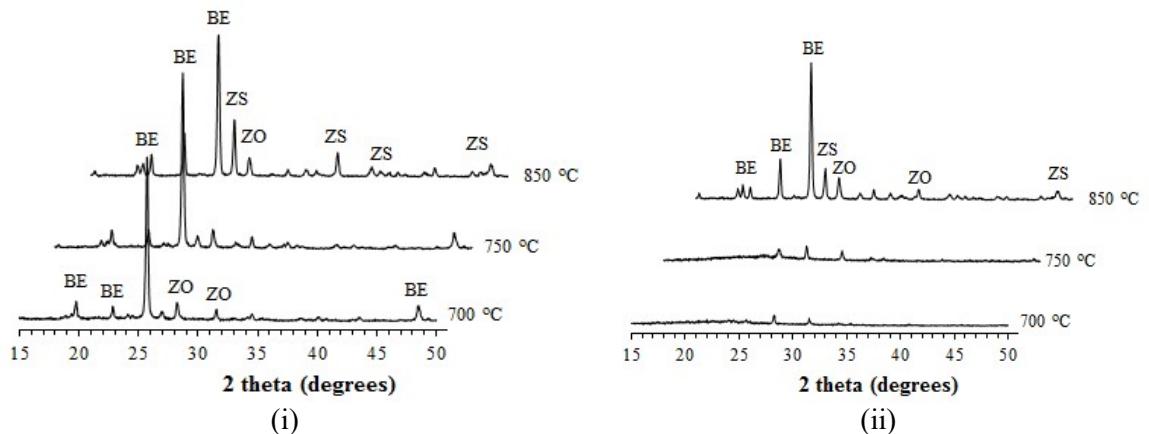


Figure 1. XRD patterns of LZSA glass-ceramic (i) and composite L8A (ii) at different temperatures: BE is solid solution of  $\beta$ -spodumene ( $4\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), ZS is zirconium silicate ( $\text{ZrSiO}_4$ ) and ZO is zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ )

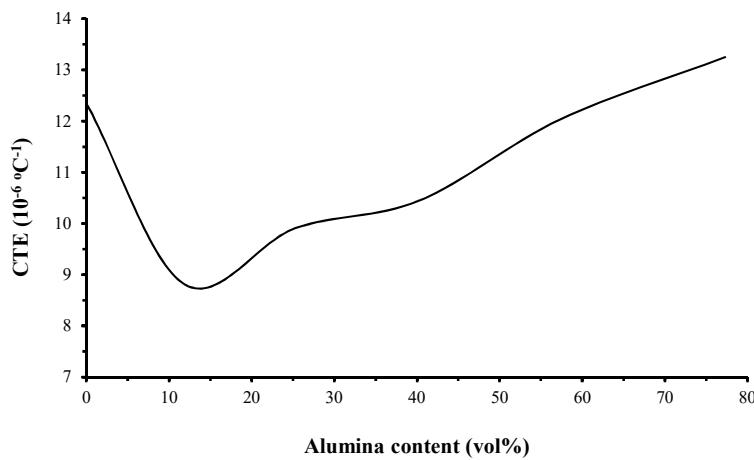


Figure 2. CTE ( $30\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ) in function of the alumina content

LS behavior of the LZSA glass-ceramic and the studied composites are shown in the Figure 3. As it can be seen, the sintering of LZSA glass-ceramic occurs between  $600$  and  $800$   $^{\circ}\text{C}$ , as previously reported [3-5]. However, the addition of alumina nanoparticles increases the beginning of sintering temperature and the sintering range.

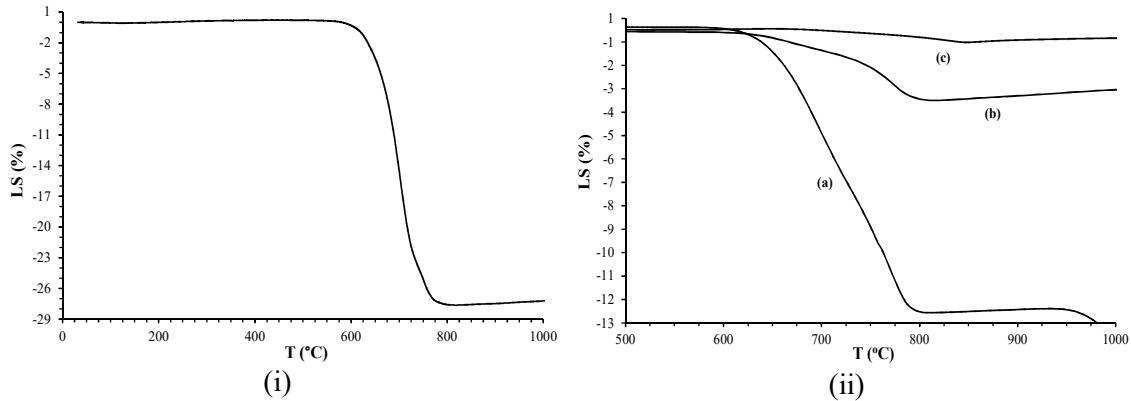


Figure 3. LS in function of temperature for LZSA glass-ceramic (i) and studied composites (ii):  
 (a) L08A, (b) L1A and (c) L3A.

The addition of alumina nanoparticles also changed the modulus of elasticity (E). Figure 4 shows that E was increased at lower alumina contents. Thus, lower alumina additions improve CTE and E of alumina nanoparticles-LZSA glass-ceramic composites because of the increasing of BE formation, but at higher alumina contents such properties were diminished.

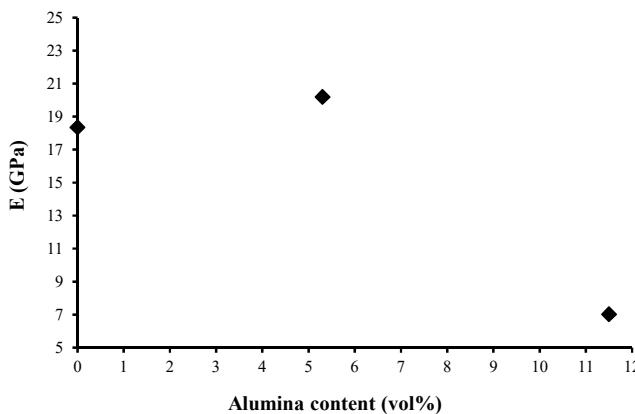


Figure 4. Modulus of elasticity in function of alumina content.

The authors are grateful to CAPES and CNPq for supporting this work.

- [1] O.R.K. Montedo, F.M. Bertan, R. Piccoli, D. Hotza, A.N. Klein, A.P.N. Oliveira. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. American Ceramic Society Bulletin, v. 87, p. 34-47, 2008.
- [2] R.B. Nuernberg, C.A. Faller, O.R.K. Montedo. Crystallization kinetic and thermal and electrical properties of  $\beta$ -spodumeness/cordierite glass-ceramics. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1, p. 1-8, 2016.
- [3] O.R.K. Montedo, D. Hotza, A.P.N. Oliveira, R. Meszaros, N. Travitzky, P. Greil. Crystallisation Kinetics of a  $\beta$ -Spodumene-Based Glass Ceramic. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- [4] O.R.K. Montedo, P.C. Milak, F.D. Minatto, R.B. Nuernberg, C.A. Faller, A.P.N. Oliveira, A. De Noni. Effect of a LZSA glass-ceramic addition on the sintering behavior of alumina. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 124, p. 241-249, 2015.

- [5] O.R.K. Montedo, F.J. Floriano, J. Oliveira Filho, C.M. Gomes, D. Hotza, A.P.N. Oliveira. Sintering kinetics of a 18.8Li<sub>2</sub>O8.3ZrO<sub>2</sub>64.2SiO<sub>2</sub>8.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass ceramic. Ceramics International, v. 37, p. 1865-1871, 2011.

## **MURAVYOVA A.A. THERMAL ANALYSIS OF COMPOUNDS WITH STRUCTURE OF HOLLANDITE**

**Muravyova A.A.<sup>1</sup>, Knyazev A.V.<sup>1</sup>, Ladenkov I.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University, [Nastyamuravjova@yandex.ru](mailto:Nastyamuravjova@yandex.ru)

*The temperature dependences of ternary oxide K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> have been measured for the first time in the range from 10 to 330 K by precision adiabatic vacuum calorimetry. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions, namely the heat capacity, enthalpy H°(T) – H°(0), entropy S°(T) – S°(0) and Gibbs function G°(T) – H°(0), for the range from 0 to 330K. Additional X-ray and spectroscopic studies were carried out to study the nature of the phase transitions.*

Materials with the hollandite structure have been studied for a range of applications including their use as adsorbents, as radioactive waste form materials, as ionic conductors, as inorganic pigments and as catalysts. The ideal hollandite structure has tetragonal symmetry (space group I 4/m) and stoichiometry M<sup>k</sup><sub>x</sub>(A<sup>z</sup><sub>y</sub>Ti<sub>8-y</sub>)O<sub>16</sub> where M<sup>k</sup> is a large, low valent cation (e. g. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) and A<sup>z</sup> is a smaller cation which can adopt octahedral coordination (e. g. Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). The basis of the hollandite structure is the square tunnel enclosed by columns of two edge-sharing octahedra which in turn share corners to form two-by-two tunnels running parallel to the short axis of the structure (Figure 1).

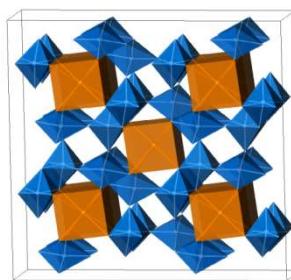


Figure 1. Fragment of hollandite structure.

The titanium and A-type cations are at the centre of the edge-sharing (A/Ti)O<sub>6</sub> octahedra with the eight-coordinate M-type cations in the channels. The archetypal hollandite structure is tetragonal; however many hollandites are actually monoclinic. The monoclinic distortion occurs when the tunnel ions are unable to support the octahedral tunnel walls and this collapses into the tunnel. In this collapse the octahedral tunnel walls behave more or less as a rigid framework with the corner linkages acting as hinges. As a general rule hollandites with large M ions and small A ions are tetragonal whereas those with small M ions and large A ions are monoclinic at room temperature. It should be noted that  $r_M/r_{A/Ti} = 2.08$  corresponds to the approximate tetragonal-monoclinic boundary (at room temperature); hollandites in which  $r_M/r_{A/Ti} < 2.08$  are monoclinic and those with a larger ratio are tetragonal.

The goals of this work include calorimetric determination of the temperature dependences of the K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub> from 10 to 330 K, detection of the possible phase transitions, and calculation of the standard thermodynamic functions in the range from 0 to 330 K.

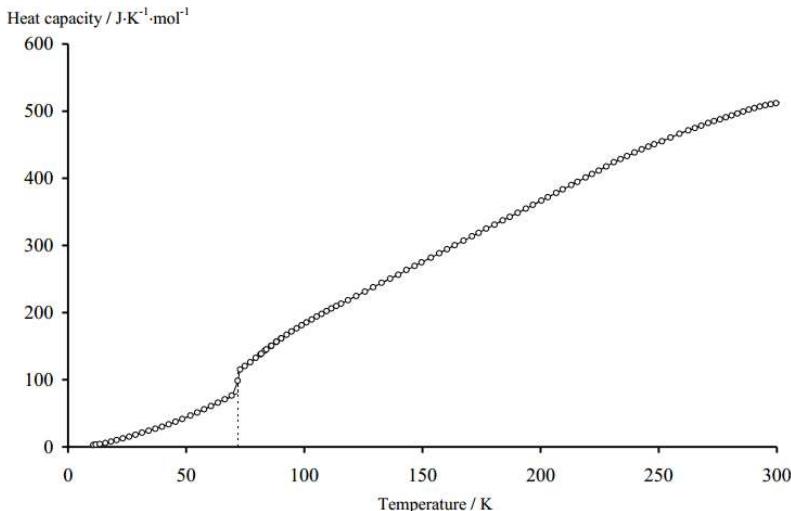


Figure 2. Temperature dependence of the **heat capacity** of  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ .

The  $C_p^o$  measurements were carried out between 10 and 300 K. The mass of the sample loaded in the calorimetric ampoule of the BKT-3.0 device was 0.8693g. In the BKT-3.0 calorimeter, 112 experimental  $C_p^o$  values were obtained in two series of experiments. The heat capacity of the sample varied from 30% to 70% of the total heat capacity of calorimetric ampoule+substance over the range between 10 and 330K. The smoothing of the experimental  $C_p^o$  points in the regions without any transformations was made in the form of degree and semilogarithmic polynomials, the corresponding coefficients were chosen by means of computer programs.

The experimental values of the molar heat capacity of  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  over the range from 10 to 330K and the averaging  $C_p^o = f(T)$  plot are presented in Figure 2. Over the range from 66 to 75K there is seen an anomalous heat capacity change resembling a G-type transition by the empiric classification of transitions by McCullough. The transformation resembles diversification. Both at liquid transformation to glass and at G-type transition, “freezing-out” of molecular degrees of freedom takes place.

Thus the laws of glass transition processes can be applicable to this relaxation transition.

The transition temperature interval was determined graphically on the  $C_p^o = f(T)$  curve. The transition temperature of the sample under study  $T_{tr}^o = 72 \pm 1\text{ K}$  was determined by Alford and Dole method – from the inflection on the plot of the temperature dependence of heating entropy.

An increase in the heat capacity at the transition  $\Delta C_p^o(T_{tr}^o) = 32.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  was determined graphically, too.  $S_{conf}^0 = 8 \text{ J}/(\text{K mol})$ . It was shown that that the  $S_{conf}^0$  value is close to the magnitude of  $S^o(0)$  and taking this into account it can be quite normally assumed that  $S_{conf}^0 = S^o(0)$  in order to evaluate the absolute value of the entropy  $S^o(T)$ .

From the point of view of structural chemistry the G-type transition is probably conditioned by symmetry lowering of  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  unit-cell to monoclinic crystallographic system, which is pseudotetragonal in fact. For the first time this fact was mentioned on the example of  $\text{Na}_1.7\text{Cr}_1.7\text{Ti}_6.3\text{O}_{16}$ .

Table 1. Thermodynamic functions of crystalline  $K_2Fe_2Ti_6O_{16}$ 

T(K)	$C_p^\circ(T)$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$S^\circ(T)$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
<b><math>K_2Fe_2Ti_6O_{16}</math> - I</b>				
0	0	0	0	0
10	2.546	0.00860	1.285	0.004289
20	9.594	0.0646	4.894	0.03332
30	19.74	0.2100	10.65	0.1096
40	30.53	0.4605	17.78	0.2508
50	43.91	0.8297	25.97	0.4686
60	59.92	1.348	35.36	0.7743
70	77.40	2.033	45.90	1.180
72	80.80	2.192	48.13	1.274
<b><math>K_2Fe_2Ti_6O_{16}</math> - II</b>				
72	113.0	2.180	46.58	1.173
100	183.6	6.372	95.11	3.139
150	275.5	17.88	187.2	10.20
200	366.3	33.93	278.9	21.85
250	453.6	54.51	370.4	38.09
298.15	510.3	77.86	455.7	57.99
310	516.2	83.95	475.7	63.51

The absolute entropies of dipotassium diiron(III) hexatitanium oxide and the corresponding simple substances Ti(cr), Fe(cr), K(cr) and O<sub>2</sub>(g) were used to calculate the standard entropy of formation of the compound under study at 298.15 K,  $\Delta fS^\circ(298.15, K_2Fe_2Ti_6O_{16}, k) = -1542.9 \pm 2.9 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-03-00288).

## **MUSIKHIN A.E. THE ZERO-POINT ENERGY AND TOTAL INTERNAL ENERGY OF SOLID BASED ON THE LOW-TEMPERATURE ADIABATIC CALORIMETRY DATA**

**Naumov V.N., Musikhin A.E.**

Russia, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,  
[vn@niic.nsc.ru](mailto:vn@niic.nsc.ru)

*A new method for calculating the molar zero-point energy of solid was proposed. The method is based on solving the problem of reconstructing phonon density of states  $g(\omega)$  from low-temperature experimental heat capacity  $C(T)$ . Within the framework of the method, the first moment of  $g(\omega)$  can be calculated with high accuracy. We show that the accuracy of defining the molar zero-point energy  $E(0)$  is on the level of the experimental uncertainty of the heat capacity measurement. The knowledge of  $E(0)$  allowed us to calculate the total internal energy of solid. This result is extremely important when considering the energy balance of the solid and can be used to investigate the stability of the crystal lattice.*

## **ЭНЕРГИЯ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ И ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ПО ДАННЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

## **Наумов В.Н., Мусихин А.Е.**

Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
[vn@niic.nsc.ru](mailto:vn@niic.nsc.ru)

*Предлагается новый метод вычисления молярной энергии нулевых колебаний твердого тела. Метод основан на решении задачи о восстановлении плотности фононных состояний  $g(\omega)$  из экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости, в рамках которого можно вычислять с высокой точностью первый момент функции  $g(\omega)$ . Мы показываем, что точность определения молярной энергии нулевых колебаний  $E(0)$  сопоставима с точностью измерения теплоемкости. Знание  $E(0)$  позволяет вычислять полную внутреннюю энергию твердого тела. Этот результат исключительно важен при рассмотрении баланса энергий в твердом теле, и может быть использованы, например, при изучении устойчивости кристаллической решетки.*

Развитие новых методов получения различных свойств веществ, опираясь на их ключевые характеристики, было и остается важным элементом в развитии методологии исследования. При этом важно рассматривать ключевые характеристики, которые могут быть получены экспериментально с высокой точностью. Одной из таких характеристик является низкотемпературная теплоемкость твердого тела. Теплоемкость  $C_p(T)$  в интервале от гелиевых до комнатных температур на современных установках может быть измерена с точностью, которая находится на уровне 0.1%, включая, как систематическую, так и случайную ошибку. Точно определяемая в эксперименте зависимость  $C_p(T)$  является отправной точкой при вычислении энергии, энтропии и других важных характеристик твердого тела. Главный и определяющий вклад в энергию твердого тела при рассмотрении широкого интервала температур вносят колебания ядер атомов. Эти колебания очень хорошо описываются в рамках фононного формализма с учетом их квантово-статистического распределения, что определяет уменьшение теплоемкости вплоть до нуля при низких температурах и является неотъемлемым свойством всех твердых тел. Теплоемкость известным образом связана с фононной плотностью состояний, которая, являясь связующим звеном между микроскопическими и макроскопическими свойствами вещества, принадлежит к ряду его фундаментальных характеристик.

В данной работе, используя разработанный нами метод численного решения обратной задачи [1,2], исходя из экспериментальной теплоемкости, восстанавливается фононная плотность состояний  $g(\omega)$  и вычисляются ее основные моменты. Знание первого момента функции  $g(\omega)$  позволяет вычислить с высокой точностью молярную энергию нулевых колебаний  $E(0)$  твердого тела и далее определить его полную внутреннюю энергию. В качестве объекта исследования мы рассматриваем монокристалл молибдата лития ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ).

Связь теплоемкости  $C_V(T)$  с плотностью фононных состояний  $g(\omega)$  определяется уравнением:

$$C_V(T) = 3N_A n k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \Psi(\omega, T) d\omega, \quad (1)$$

где  $\Psi(x) = \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}; \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}; \quad \int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1;$

и где  $\Psi(x)$  – это функция Эйнштейна,  $N_A$  – число Авогадро,  $n$  – число атомов в структурном элементе,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\hbar$  – постоянная Планка. При решении обратной задачи мы опираемся на знание изохорной теплоемкости в широком интервале низких температур. Ясно, что при этом восстановленная плотность состояний  $g(\omega)$  в соответствии

с уравнением (1) будет характеризовать спектр возбуждения основного состояния кристаллической решетки, т.е. спектр возбуждения при нуле температур. Для всех твердых тел теплоемкости при постоянном давлении  $C_p(T)$  и при постоянном объеме  $C_V(T)$  ниже некоторой температуры отличаются на пренебрежимо малую величину. Разница между  $C_p(T)$  и  $C_V(T)$  может находиться в пределах экспериментальной ошибки до температур, при которых энтропия твердого тела имеет максимальное приращение. Поэтому для решения поставленной задачи могут быть использованы данные о теплоемкости  $C_p(T)$ , получаемые экспериментально.

Вычисление фононной плотности состояний  $g(\omega)$  методом [1,2] реализуется в три этапа. На первом этапе выбирается нулевое приближение  $g_0(\omega)$ , которое правильно описывает поведение  $g(\omega)$  вблизи малых и граничных частот. Такое нулевое приближение правильно описывает теплоемкость на асимптотиках (при  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$ ), однако, описание при средних температурах не является верным. Выбор  $g_0(\omega)$  может быть реализован различными способами, однако, существенным моментом, как было отмечено в работе [2], является учет поведения  $g(\omega)$  на верхней асимптотике, т.е. когда определяется граничная частота  $\omega_c$  спектра  $g(\omega)$ , так как это снижает степень некорректности решаемой обратной задачи и уменьшает неопределенность получаемого решения.

На втором этапе нулевое приближение  $g_0(\omega)$  уточняется посредством итерационного процесса, при котором осуществляется перераспределение числа колебательных мод по частотам. Такое перераспределение колебательных мод, изменяя форму плотности состояний нулевого приближения, приводит в конечном итоге к уменьшению разницы между расчетной и экспериментальной теплоемкостью в области средних температур. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока разница между исходной теплоемкостью и теплоемкостью, вычисленной из скорректированного спектра, не станет меньше наперед заданной величины. Эта величина, в данном случае, есть неопределенность экспериментального получения теплоемкости.

На третьем этапе осуществляется усреднение некоторого количества расчетов, полученных с использованием различных параметров нулевого приближения и/или различных параметров итерационного процесса. Процедура усреднения значительно подавляет случайную составляющую, которая присутствует в каждом отдельно взятом решении. Это приводит, с одной стороны, к более точному описанию плотности состояний, а с другой стороны позволяет увидеть и оценить степень неоднозначности получаемого решения.

Вычисление молярной энергии нулевых колебаний  $E(0)$  и полной внутренней энергии мы демонстрируем для криогенного сцинтилляционного кристалла молибдата лития. Выбор этого объекта был продиктован тем, что для монокристаллического образца высокого качества  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  имеются прецизионные данные по теплоемкости в интервале 6–311 К [3]. Кроме того, монокристаллы молибдата лития имеют важное практическое приложение, связанное с возможностью их использования в качестве «активного» криогенного фонон-сцинтилляционного детектора [4,5]. Этому способствуют такие свойства, как высокая радиочистота [6], существование радиоактивного изотопа  $^{100}\text{Mo}$ , а также люминесцентные и сцинтилляционные характеристики [7–9]. Практическая значимость  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  вызывает необходимость дальнейшего исследования различных его характеристик.

Вычисленная из теплоемкости, как описано выше, фононная плотность состояний  $g(\omega)$  молибдата лития приведена на рис. 1. Она была получена путем усреднения десяти независимых расчетов. Плотность состояний имеет три характерных пика. Между высокочастотным пиком и низкочастотной частью спектра  $g(\omega)$  отсутствуют фононные моды в достаточно широкой полосе частот. Полученные характеристики фононной

плотности состояний  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  хорошо согласуются с данными ИК и рамановской спектроскопии [10–11].

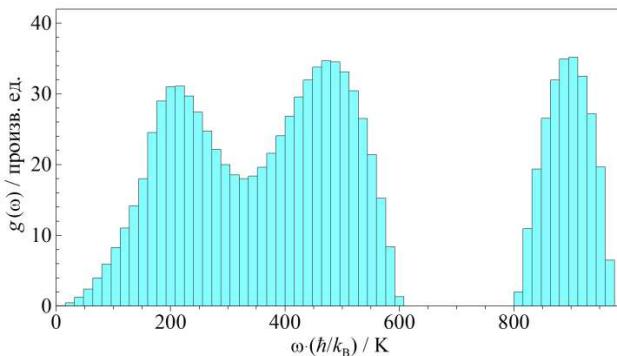


Рис. 1. Фононная плотность состояний  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , вычисленная из экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости.

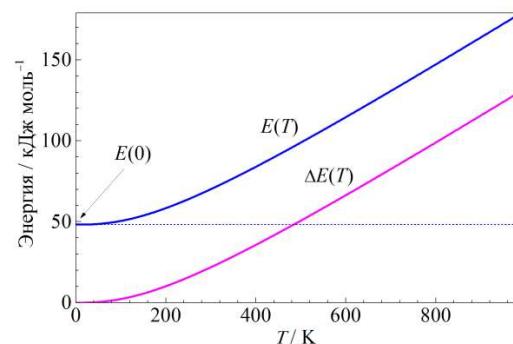


Рис. 2. Энергия нулевых колебаний  $E(0)$ , тепловая  $\Delta E_i(T)$  и полная  $E_i(T)$  внутренняя энергия кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

Молярная энергия нулевых колебаний, используя  $g(\omega)$ , вычислена по формуле:

$$E(0) = \frac{3N_A n \hbar}{2} \frac{\int g(\omega) \omega d\omega}{\int g(\omega) d\omega} \quad (2)$$

Полученное значение  $E(0)$  для молибдата лития составило  $48.23 \pm 0.09$  кДж/моль. Полная внутренняя энергия  $E_i(T)$  есть сумма  $E(0) + \Delta E_i(T)$ , где  $\Delta E_i(T) = \int C_i(T) dT$ , а изохорная теплоемкость  $C_i(T)$  вычислена из спектра  $g(\omega)$  до температуры плавления 974 К. Зависимость  $E_i(T)$  приведена на рис. 2 (верхняя кривая) совместно с  $\Delta E_i(T)$  (нижняя кривая). Как видно из рисунка энергия нулевых колебаний вносит значительный вклад в полную энергию кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , так величина  $\Delta E_i(T)$  сравнивается со значением  $E(0)$  только вблизи 500 К.

Таким образом, основываясь на прецизионных данных о низкотемпературной теплоемкости, мы восстанавливаем фононную плотность состояний, затем вычисляем с высокой точностью энергию нулевых колебаний и далее полную внутреннюю энергию как функцию температуры. Полученные результаты являются важными, т.к. они открывают новые возможности при рассмотрении баланса энергий в твердом теле, включая явления, связанные с фазовыми переходами – плавление и кипение. Мы полагаем, что при рассмотрении баланса энергий, в рамках анализа устойчивости кристаллической решетки, необходимо учитывать наличие энергии нулевых колебаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-32-00884).

1. Наумов В.Н., Тагаев А.Б., Мусихин А.Е. // Вестник НГУ, Серия: Физика 7 (2012) 102–113.
2. Naumov V.N., Musikhin A.E. // Phys. B **476** (2015) 41–49.
3. Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Ivannikova N.V. // J. Alloy. Compd. **639** (2015) 145–148.
4. Cardani L., Casali N., Nagorny S., et al. // JINST **8** (2013) P10002.

5. Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A., et al. // Astropart. Phys. **72** (2016) 38–45.
6. Barinova O.P., Cappella F., Cerulli R., et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **607** (2009) 573–575.
7. Kitaeva I.V., Kolobanov V.N., Mikhailin V.V., et al. // Hard Condensed Matter, HASYLAB Annual Report, Part 1, 641–642, Hamburg, 2005.
8. Barinova O.P., Danevich F.A., Degoda V.Ya., et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **613** (2010) 54–57.
9. Spassky D.A., Nagirnyi V., Savon A.E., et al. // J. Lumin. **166** (2015) 195–202.
10. Barinova O.P., Kirsanova S.V., Sadovskiy A.P., Avetissov I.C. // J. Cryst. Growth **401** (2014) 853–856.
11. Куриленко Л.Н., Серебрякова Н.В., Саунин Е.И., Громов В.В., Соколова Н.П. // Изв. АН СССР, сер. хим. **37** (1988) 839–844.

**NINDAKOVA L.O. THERMAL AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF RHODIUM-AND PALLADIUM CONTAINING CATALYSTS FOR HYDROGENATION**

**Nindakova L.O., Strakhov V.O., Badyrova N.M.,**  
Russian Federation, Irkutsk, Irkutsk National Research Technical University, [nindakova@istu.edu](mailto:nindakova@istu.edu)

*Rhodium- and palladium containing samples derived from colloidal dispersions of nanoparticles show catalytic activity in the hydrogenation with molecular hydrogen and in the transfer hydrogenation of ketones. Samples were studied using XRD, TG and DTG, DSC, and HR TEM methods. It were determined size of the nanoparticle in dispersions, and also chemical and phase composition of the samples.*

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РФА РОДИЙ- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ**

**Ниндакова Л. О., Страхов В. О., Бадырова Н. М.,**  
Российская федерация, г. Иркутск, Иркутский национальный исследовательский технический университет, [nindakova@istu.edu](mailto:nindakova@istu.edu)

*Родий- и палладийсодержащие образцы, выделенные из коллоидных дисперсий наночастиц, проявляющих катализическую активность в реакциях гидрирования кетонов молекулярным водородом и в гидрировании с переносом водорода изучены с применением методов РФА, ТГ, ДТГ, ДСК и ПЭМ ВР. Установлены размеры наночастиц в дисперсиях, а также химический и фазовый состав образцов.*

Наночастицы родия и палладия, модифицированные хиральными молекулами, проявляют активность и селективность в реакциях гидрирования кетонов с переносом водорода [1] и в молекулярном гидрировании [2], соответственно.

Катализатор для реакции переноса водорода формируется в системе  $[Rh(cod)Cl]_2 + n(-)-(I) - 4 KOH$ , где  $n = 0,5$  и  $1$ ,  $(-)-(I)$  –  $(-)$ -цинхонидин, в результате восстановления циклооктадиенового комплекса родия до элементного состояния.



В коллоидной системе  $Pd(Acac)_2 + n(-)-(I) - H_2$  также образуются наночастицы палладия, проявляющие активность в гидрировании кетонов молекулярным водородом по реакции



Коллоидные дисперсии и образцы, выделенные из каталитических систем, были изучены с применением методов проникающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), РФА, ТГ, ТГА и ДСК.

Образование кластеров родия в системе подтверждается методом ПЭМ ВР (Рис.1а,б). Атомные ряды решетки, наблюдаемые на микроизображениях ПЭМ высокого разрешения, указывают на высокую степень кристалличности образующихся наночастиц (Рис. 1в).

Рентгенограммы выделенной из коллоидного раствора катализатора дисперской фазы (образец **Rh-II**) характеризуются наличием широкого гало в области углов  $2\theta = 38\div 50^\circ$ , в котором можно выделить рефлексы  $\alpha$ -Rh с кубической объемоцентрированной решеткой от кристаллографических плоскостей (111) и (200) при углах, равных  $41.1, 47.8$ , соответственно, и от плоскости (220) при  $2\theta = 70.0^\circ$  [PDF-2, № 05-0685]. Уширенные рефлексы на рентгенограммах свидетельствуют о высокой дисперсности образцов. Средний размер кристаллитов в образце родия, выделенном из каталитической системы  $\{\text{[Rh(cod)Cl]}_2 + n(-)(\text{I}) - 4 \text{ KOH}\}$ ,  $n = 1$  (образец **-Rh-II**), оцененный по полуширине дифракционной линии с индексами (111) по формуле Шерера, составляет примерно  $2 \text{ нм}$  и согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований для этого образца. Помимо родия в образце присутствует фаза KCl (см. уравнение 1) с дифракционными пиками при  $2\theta = 28.37^\circ, 40.54^\circ, 47.92^\circ, 50.21^\circ, 58.70^\circ, 66.44^\circ, 73.01$  [PDF-2, № 41-1476]. По данным элементного анализа содержание компонентов Rh и KCl составляет  $12.6\%$  и  $87.4\%$ , соответственно. После нагревания образца до  $400^\circ\text{C}$  в рентгенограммах, наряду с сохраняющимися рефлексами от кристаллографических плоскостей Rh и KCl, появляются рефлексы от фазы  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  при  $2\theta = 34.18^\circ, 41.26^\circ, 52.37^\circ, 73.67^\circ$  [PDF-2, № 16-0311]. Содержание Rh ( $1.6\%$ ), KCl ( $93.5\%$ ) и  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ( $4.8\%$ ).

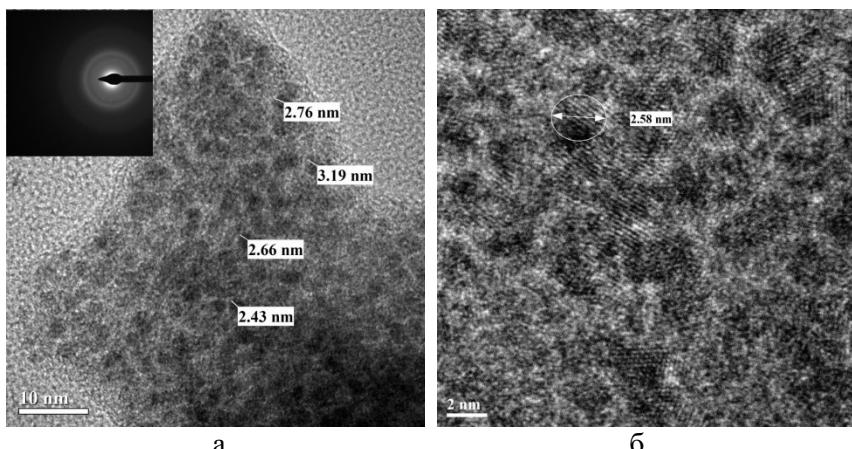


Рисунок 1 - Микрофотографии ПЭМ ВР: системы  $\{\text{[Rh(cod)Cl]}_2 + n(-)(\text{I}) - 4 \text{ KOH}\}$ , где  $n = 0.5$ ,  $(-)(\text{I}) - (-)$  – цинхонидин, с размерами некоторых НЧ (масштаб 10 нм) (а), та же система в масштабе 2 нм) (б)

Общий вид линий ТГ, ДТГ и ДСК этого же образца представлен на рис. 2. На первой ступени нагрева образца в диапазоне  $146 - 442^\circ\text{C}$  наблюдается потеря  $45.87\%$  массы, температуры экзотермических процессов составляют  $181.5$  и  $323.9^\circ\text{C}$ , что соответствует плавлению и разложению  $(-)$  цинхонидина. Для чистого цинхонидина

тепловой эффект процесса плавления проявляется при 206 °C, в диапазоне от 240° до 340°C наблюдается 85% потери массы (разложение органики и выгорание углерода), выше этого температурного диапазона наблюдается медленное снижение массы от 15% до 9% при 500 °C, что, вероятно, соответствует выгоранию углерода. Оценка мольного отношения (-)-I/Rh по данным ТГ дает величину, соответствующую брутто-формуле  $Rh_5Cin_3$ .

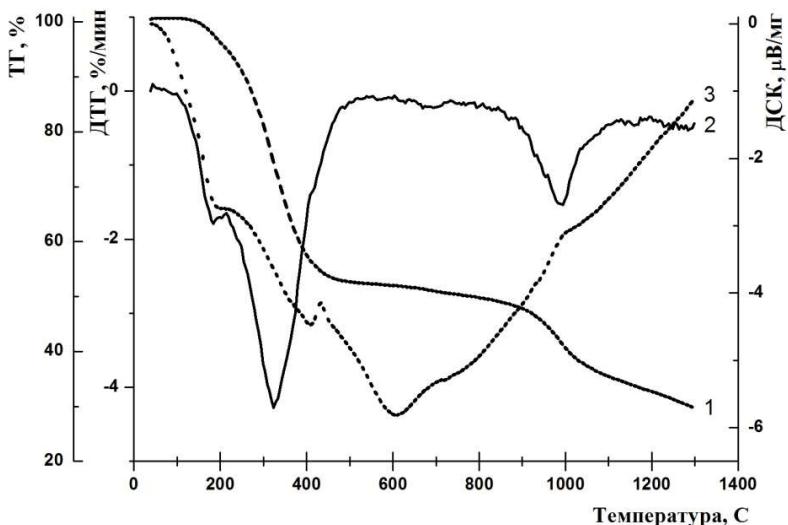


Рисунок 2 - Термический анализ образца **Rh-II** в диапазоне температур 25-1300°C  
(1 - ТГ; 2 – ДТГ; 3 – ДСК)

На термограммах образца **Pd-1**, выделенного из системы  $\{Pd(AcAc)_2 + (-)-Cin-H_2\}$  (Рис. 3), в температурном диапазоне 87,3 – 125,7 °C наблюдается потеря остатков растворителя (метанол-толуольная смесь), при температурах 164 – 241 °C происходит интенсивное разложение (-)-цинхонидина, потери в массе образца составляют 47,3 %. Далее наблюдается равномерное снижение, вызванное выгоранием остатков (-)-I. Итоговые потери образца составили 62,77 %. По мере остывания масса образца не изменяется.

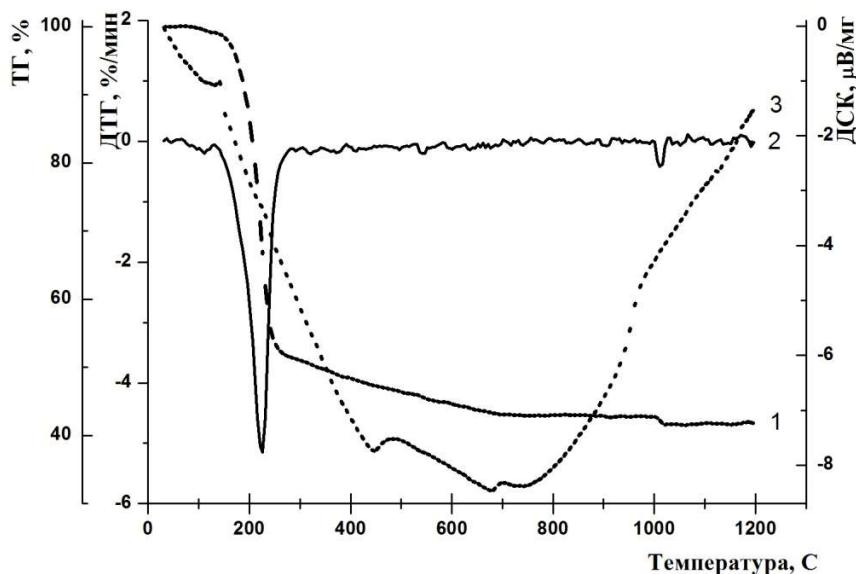


Рисунок 3 - Термограмма образца **Pd-1**

Согласно литературным данным, при нагревании выше 300-350°C палладий может образовывать тонкую пленку PdO на поверхности, которая после 850°C разлагается на металл и кислород. Возможно, что небольшая потеря массы в районе 1010 °C связана с разложением оксида палладия. Образование нитридов и карбидов палладия возможно только в условиях высоких температур и давлений [3], к тому же методом рентгеновской дифракции дополнительные рефлексы на рентгенограммах образцов не обнаруживаются.

1. Wang, D. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6621
2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4. // Редкол.: Зефиров Н. С. (гл. ред.) и др. - М.: Большая Российская энцикл. 1995. С. 531
3. Ивановский А.Л. *Усп. Химии*, **2009**, *78*, 328

## **OLIVEIRA A.P.N. GLASS FOAMS FROM GLASS AND OYSTER SHELL WASTES**

**A.P.N. Oliveira<sup>1,2f</sup>, L.B. Teixeira<sup>1,2a</sup>, V.K. Fernandes<sup>1,2b</sup>, B.G.O. Maia<sup>1,2c</sup>,**  
**K.G. Oliveira<sup>3d</sup>, F.Raupp- Pereira<sup>1,2e</sup>,**

<sup>1</sup>Graduate Program in Materials Science and Engineering (PGMAT)

<sup>2</sup>Laboratory of Glass-Ceramic Materials (VITROCER)

<sup>3</sup>Graduate Program in Environmental Engineering (PPGEA)

Federal University of Santa Catarina (UFSC),

**E-mails:** luyza.bt@gmail.com<sup>a</sup>; [vivianekettermann@gmail.com](mailto:vivianekettermann@gmail.com)<sup>b</sup>; bianca.maia@outlook.com<sup>c</sup>;  
karinegoliveira87@gmail.com<sup>d</sup>; fraupp.pereira@gmail.com<sup>e</sup>; antonio.pedro@ufsc.br<sup>f</sup>

*The aim of this work was to produce glass foams from waste glass bottles (GB) of different colors and oyster shells (OS) as a pore forming (1 – 15 wt%). The results showed that it is possible to produce glass foams with porosities between 81 and 91% and with thermal conductivities between 0.057 and 0.077 W/mK and compressive strength varying from 1.0 to 2.33 MPa.*

Porous materials are composed by a solid and a fluidic phase (generally air) as a result of the high amount of cells, which porosity is typically higher than 70% and its characteristics are directly dependent of the solid matrix as well as the morphology, distribution and connectivity of pores. Porosity could be open, closed or mixed, and can also be classified according to the pore size as micro (less than 2 nm), meso (2 to 50 nm) or macroporosity (above 50 nm) [1-3].

In most cases, the raw materials used to obtain porous materials are alumina, mullite, silicon carbide, zirconia and hydroxyapatite, and there is the possibility of obtaining from glassy or partially crystalline materials like glasses and glass-ceramics [2-5].

The use of glass foams is viable in applications involving temperatures lower than 500°C, for example in thermal insulation systems used in building such as panels, blocks, roofs, fireplaces and grills. Besides, glass foams are interesting porous materials due to their properties, such as chemical and mechanical strength (from 6 to 0.4 MPa), low thermal conductivity (from 0.04 to 0.08 W/m.K) and non-flammability [1, 2]. In such cases, the use of industrial solid waste from glasses and ceramics industries is a possibility to explore, because the glass does not have its properties changed with a new processing and glass recycle and reuse saves a lot of energy. Besides, the amount of glass residues from the glass industry and packing discarded in household waste is equivalent to 2% of the waste for São Paulo city (7,000 t/month) in Brazil, representing a significant amount of potentially materials to be used [6].

Among various techniques for obtaining porous ceramics the following processes are highlighted: the replication process (polymeric sponge), gelcasting, foaming and incorporation of

a porogenic agent (that could be synthetic, such as polymer, or natural, such as mineral and vegetable residues). Due to its simplicity, one of the techniques widely used for the production of glass foams is the addition of a foaming agent to the powdered glass, followed by its removal in the heat-treatment step (firing) to form a cellular structure [7, 8]. The foaming agents can be synthetic (polymer) or natural (mineral and vegetable residues) [8]. Generally, residues contain certain constituents whose behavior is similar or equal to a porogenic agent, but with lower cost, which justifies the demand for alternative porogenic agent [1].

An example of residue which can be used as pore forming agent due to its properties is the oyster shell (OS). World production of oysters of the species *Crassostrea gigas* is approximately 500,000 t and the shell corresponds to more than 70% of its weight. Improper disposal of large amounts of this waste (as usually occurs) results in a considerable environmental liability, despite the oyster shell was not considered a hazardous waste [9-10]. The oyster shell is mainly composed of calcium carbonate (approximate 96% purity) and can become a source of this raw material in several processes, used as, for example, concrete aggregate, in effluent treatment, and others [10-12]. In this context the aim of this work was to produce glass foams from waste glass bottles (GB) of different colors and oyster shells (OS) as a pore forming (1 – 15 wt%). Different compositions were prepared to obtain materials with controlled porosity in applications where thermal insulation and non-flammability are major requirements. The powdered raw materials (particle size < 3.0  $\mu\text{m}$ ) were homogenized and the prepared formulated compositions were uniaxially pressed (20 MPa). The obtained compacted samples were then fired at different temperatures (800, 850, 900 and 950 °C) during different holding times (15, 30, 60, 90 and 120 min), respectively and characterized from the point of view of their physical, chemical and structural properties. The results showed that it is possible to produce glass foams with porosities between 81 and 91% (Figure 1) and with thermal conductivities between 0.057 and 0.077 W/mK (Figure 2) and compressive strength varying from 1.0 to 2.33 MPa.

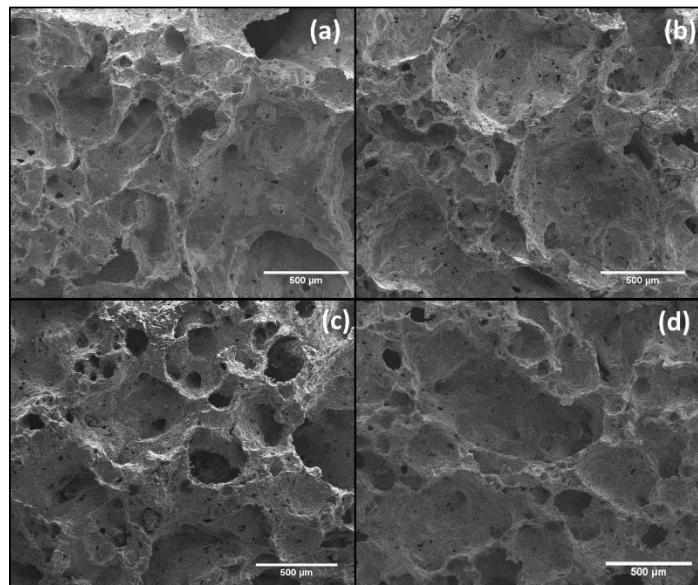


Figure 1. SEM micrographs of samples containing 91% glass bottle (GB) and 9% oyster shell (OS) fired at 900°C for different holding times: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 90 min; (d) 120 min.

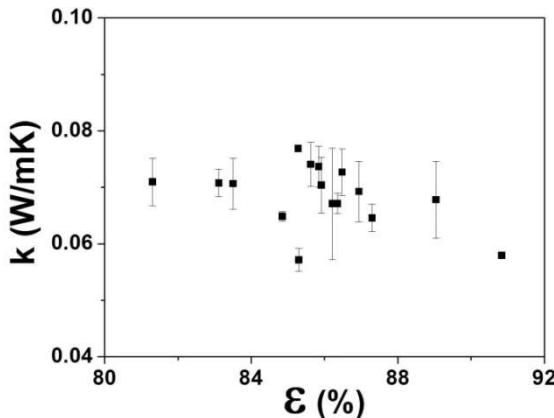


Figure 2. Thermal conductivity (k) as function of the porosity ( $\epsilon$ ) of samples containing 91% glass bottle (GB) and 9% oyster shell (OS) fired at different temperatures (800-950°C) and holding times (30-120 min).

The authors are grateful to FAPESC/CNPq (PRONEX T.O. Nº 17431/2011-9) for funding this work.

- [1] Bernardo, E.; Cedro, R.; Florean, M.; Hreglich, S. Reutilization and stabilization of wastes by the production of glass foams, *Ceram. Int.* 33 (2007) 963–968.
- [2] Scheffler, M.; Colombo, P. *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [3] Rouquerol, J. et al, Recommendation for the characterization of porous solids, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1739-1758.K. Recommendation for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- [4] Zhu, X.; Jiang, D.; Tan, S. Preparation of silicon carbide reticulated porous ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 323 (2002) 232-238.
- [5] Liu, D.M. Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramic, *Ceram. Int.* 23 (1997) 135-139.
- [6] Alves, O.L.; Gimenes, I.F.; Mazalli, I.O. *Glass, Quim. Nova*, Special edition (2001) 9-20.
- [7] Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular solids: structure and properties*. 2ed. New York: Cambridge University Press; 1997.
- [8] Sousa, E.; Rambo, C.R.; Montedo, O.R.K.; Hotza, D.; Oliveira, A.P.N. Glass ceramics porous LZSA system using organic waste as pore-forming agents. *Exacta 2006*; 4: 289-296 [in Portuguese].
- [9] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). *Crassostrea gigas. Cultured Aquatic Species Information Programme*, 2015. (electronic document). Capture Ago. 2005. <http://faostat.fao.org/>
- [10] Yoon, G.L.; Kim, B.T.; Kim, B.O.; Han, S.H. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell. *Waste Manag.* 23 (2003) 825-834.
- [11] Yang, E.I.; Yi, S.T.; Leem, Y.M. Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties. *Cemt. and Concr. Res.* 35 (2005) 2175–2182.
- [12] Luo, H. et al. Waste oyster shell as a kind of active filler to treat the combined waste water at an estuary. *J. of Env. Sci.* 25 (2013) 2047 – 2055.

# **POLYAKOVA I. G. THE USE OF DTA TO SEARCH FOR NEW PHASES IN OXIDE GLASS-FORMING SYSTEMS**

**Polyakova I. G.**

Russia, Saint-Petersburg, Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
[ira\\_pp@list.ru](mailto:ira_pp@list.ru)

*The use of relatively large crucibles in DTA method allows one to stimulate the bulk crystallization in glasses. With the successful choice of the glass, crystallization of a novel compound can be detected by two consecutive DTA heating. In the absence of crystallization in the second heating cycle, it is necessary to perform the third DTA heating after appropriate isothermal heat treatment of the DTA crucible with the monolithic glass.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ДТА ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ ФАЗ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ**

**Полякова И.Г.**

Россия, Санкт-Петербург, ФГБУН Институт химии силикатов РАН, [ira\\_pp@list.ru](mailto:ira_pp@list.ru)

*Использование сравнительно больших тиглей в методе ДТА позволяет стимулировать объемную кристаллизацию в стеклах. При удачном выборе стекла новое соединение, кристаллизующееся в его объеме, может быть обнаружено в результате двух последовательных нагревов ДТА. В случае отсутствия кристаллизации во втором цикле нагрева, нужно выполнить третий нагрев после соответствующей изотермической термообработки находящегося в тигле для ДТА монолитного стекла.*

В настоящее время в аппаратах ДТА/ДСК используются по возможности меньшие по размерам измерительные ячейки и образцы, что дает очевидные преимущества в точности измерений. Миниатюризация, однако, не всегда оправдана. Существует довольно много соединений, превращения в которых сильно, а иногда критически зависят от дисперсности вещества, то есть от отношения  $d = [\text{поверхность}]/[\text{объем}]$ . Особенно ярко ситуация проявляется в стеклообразующих системах. Фазовые диаграммы основных силикатных и боратных систем построены с использованием твердофазного синтеза либо кристаллизацией порошков стекол, то есть для веществ с высокой дисперсностью. Обнаружение новых соединений в них связано обычно с кристаллизацией стекол с малой дисперсностью, как это происходит, например, при отливке расплава. В настоящее время, однако, соединения, которые можно было получить легко, уже найдены, а потребность в поиске новых веществ со специфическими свойствами не убывает.

Развитый нами комплекс приемов [1, 2] ориентирован на поиск в стеклообразующих системах соединений, кристаллизующихся в объеме. Фазы, образующиеся на поверхности и в объеме стекла, могут различаться. Объемная кристаллизация обычно затруднена, в то время как кристаллизация на поверхности проходит легко, и растущая с поверхности фаза заполняет собой весь объем стекла прежде, чем в нем успеет зародиться и вырасти заметное количество объемно кристаллизующейся фазы. Объемная фаза получит приоритет при уменьшении дисперсности образцов, но часто этого недостаточно. Существенное подавление поверхностной кристаллизации происходит на огненно-полированной поверхности монолитного стекла, образующегося в тигле для ДТА после плавления в нем порошка стекла при нагреве в процессе стандартного ДТА эксперимента. Существенными моментами для успешного поиска объемно-кристаллизующейся фазы являются:

1. Использование сравнительно большого тигля. В плоских микротиглях после плавления навески массой 10–50 мг образуется тонкая пленка, в которой отсутствуют или малы области, удаленные от поверхности. Необходимы тигли емкостью 0.5 мл или больше.

Подходящим аппаратом для этих целей является дериватограф (МОМ, Венгрия) с емкими тиглями и возможностью довольно быстро поднять печь по завершении съемки (см. далее п. 4). Именно на дериватографе выполнена данная работа.

2. Материал тигля должен быть инертным относительно изучаемого расплава, так чтобы на поверхности тигель/расплав не происходило катализированного зарождения кристаллов. Для большинства оксидных стекол подходят платиновые тигли. Тигли из кварцевого стекла подходят для изучения боратных стекол с не слишком большим содержанием катиона-модификатора. Довольно агрессивный боратный расплав взаимодействует с кварцевым стеклом, создавая на границе с тиглем тонкий переходный «антикриSTALLический» слой, препятствующий кристаллизации. Корундовые тигли могут провоцировать кристаллизацию, например, в стеклах, содержащих оксид натрия, использовать их надо с осторожностью.

3. В первом цикле ДТА нагревается порошок стекла. Кристаллизация порошка должна проходить достаточно интенсивно. Если стекло в порошке плохо кристаллизуется, не приходится ждать, что оно будет заметно кристаллизоваться в монолитном состоянии. Кристаллизация порошка важна также для удаления растворенных в стекле газов, которые в некоторых случаях могут модифицировать структуру стекла, препятствуя объемному зарождению кристаллов.

4. В первом цикле ДТА закристаллизованный порошок доводится до плавления, причем расплав следует перегреть выше температуры ликвидуса ( $T_l$ ) для данного состава не менее, чем на 100 °C для диссоциации структурных фрагментов, образовавшихся при нагревании стабильных кристаллических фаз. Охлаждение по завершении нагрева должно проводиться по возможности быстро. Если кристаллизация при охлаждении все же произошла, тигель с образцом помещают в печь, предварительно нагретую до температуры  $T_l + 100$  °C, выдерживают 10-15 мин и резко закаляют на воздухе. В результате получаем тигель с залитым в него монолитным стеклом.

5. Мениск огненно-полированной поверхности монолитного стекла не должен быть нарушен, например, парами воды, всегда присутствующими в дыхании человека. Время между первой и повторной съемками ДТА или между дополнительным плавлением и повторной съемкой ДТА уже монолитного стекла должно быть сведено к минимуму.

Если после двух последовательных съемок ДТА одного и того же стекла в порошке и в монолитном состоянии на термограмме монолита зафиксируется эндотермический эффект, отсутствующий на термограмме порошка, значит, в объеме монолита образовалось соединение, не кристаллизовавшееся в порошке стекла. При этом перспективными областями составов для поиска новых кристаллических фаз в стеклообразующих системах являются окрестности эвтектик на фазовых диаграммах [3]. Характерный пример приведен на рис. 1 (скорость нагрева здесь и далее – 10 К/мин). При кристаллизации порошка стекла состава 28.6K<sub>2</sub>O·71.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, близкого к эвтектическому в псевдобинарной системе K<sub>2</sub>O·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5K<sub>2</sub>O·19B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образуются только эти два стабильных соединения. Плавление эвтектической смеси этих фаз и ликвидусное растворение остаточного дибората калия наблюдается в интервале 750–800 °C (рис. 1, кривая нагревания порошка). В монолитном же стекле (рис. 1) кристаллизуется новое соединение, предположительно 2K<sub>2</sub>O·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плавающееся метастабильно ниже 700 °C. В образующимся при его плавлении расплаве немедленно начинают кристаллизоваться две стабильные фазы (экзотермика при 700–750 °C), но прежде, чем они успевают полностью закристаллизоваться, образец достигает температуры эвтектики и затем ликвидуса (эндотермический эффект при 750–800 °C). Впоследствии новое соединение 2K<sub>2</sub>O·5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было изучено методами рентгенофазового анализа (РФА).

На рис. 2 приведены кривые нагревания стекла, близкого по составу к эвтектике в псевдобинарной системе  $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ – $3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{B}_2\text{O}_3$ . В данном случае монолитный образец не кристаллизовался при нагревании (рис. 2, б). После охлаждения тигель с монолитным стеклом был выдержан при температуре примерно на 100 °С выше температуры стеклования для кристаллизации новой фазы, которая и проявилась в следующем опыте ДТА (рис. 2, в).

Аналогичным образом метод использовался для поиска кристаллизующихся в объеме полиморфных модификаций известных соединений (рис. 3, выявление  $\beta\text{-BaO}\cdot2\text{B}_2\text{O}_3$ ) и не связанных с эвтектиками фаз (рис. 4, выявление пентабората натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot5\text{B}_2\text{O}_3$ ). В случае дигората бария в первом цикле ДТА (рис. 3, а) в порошке стекла стехиометрического состава кристаллизуется известная модификация  $\text{BaO}\cdot2\text{B}_2\text{O}_3$  и затем плавится при 910 °С. Во втором цикле (рис. 3, б), при нагревании образовавшегося монолитного стекла, кристаллизуется новая модификация этого соединения, однако не успевает полностью выпасть до своего плавления при 805 °С. Тем не менее, разница в температурах плавления двух фаз очевидна – она превышает 100 °С.

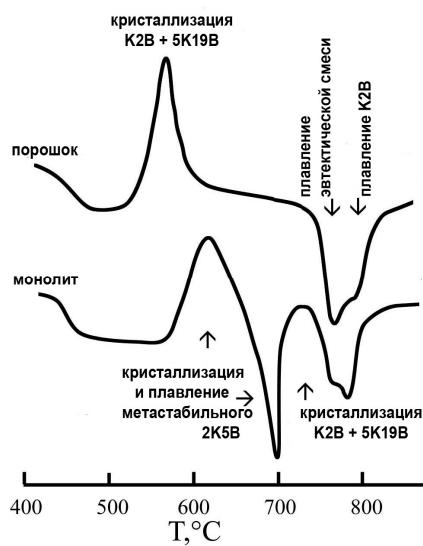


Рис. 1. Кривые нагревания ДТА порошка и монолитного стекла  $28.6\text{K}_2\text{O}\cdot71.4\text{B}_2\text{O}_3$

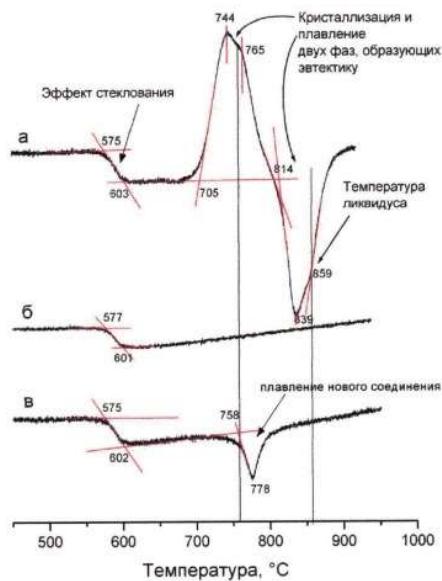


Рис. 2. Кривые нагревания ДТА стекла состава  $31.3\text{BaO}\cdot6.0\text{Al}_2\text{O}_3\cdot62.7\text{B}_2\text{O}_3$ : а – порошок; б – монолит; в – монолит, выдержаный при 665 °С в течение 46 часов

При кристаллизации стекла  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot85\text{B}_2\text{O}_3$  в порошке (рис. 4, а) образуется  $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$  (экзотермика при 540–590 °С), который переходит в  $\alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$  при 690–720 °С и затем плавится. В монолите стекло не кристаллизуется (рис. 3, б), однако после выдержки тигля с монолитным стеклом при 505 °С в нем образуется новое соединение, предположительно пентаборат натрия (рис. 3, в). Отдельными опытами было показано, что эндотермический эффект при 670–700 °С на кривой ДТА рис. 4, в вызван не метастабильным плавлением нового соединения, а разложением его по перитектической реакции  $\text{Na}_2\text{O}\cdot5\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3 + \text{обогащенный B}_2\text{O}_3$  расплав.

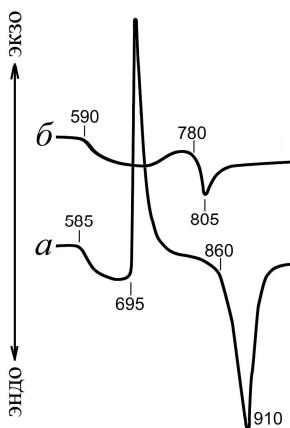


Рис. 3. Кривые нагревания ДТА стекла состава  $33.3\text{BaO}\cdot66.7\text{B}_2\text{O}_3$ : *а* – порошок; *б* – монолит, выдержаный при  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа

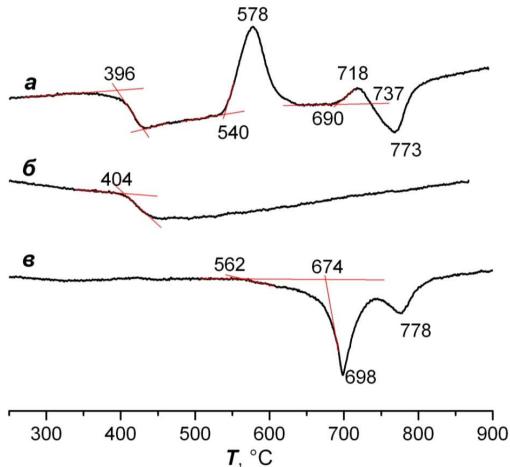


Рис. 4. Кривые нагревания ДТА стекла состава  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot85\text{B}_2\text{O}_3$ : *а* – порошок; *б* – монолит; *в* – монолит, выдержанный при  $505\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 95 часов

К сожалению, не представляется возможным извлечь из платинового тигля закристаллизованный новой фазой образец для дальнейшего рентгенографического исследования. Опыты ДТА проходится моделировать на платиновых подложках или в кварцевых стаканчиках с большими затратами труда и времени. Тем не менее, во всех случаях обнаружения нами новых соединений, они были затем синтезированы в пригодном для РФА виде, рентгенографически охарактеризованы и индицированы как индивидуальные соединения.

Таким образом, метод ДТА при использовании сравнительно больших тиглей и соответствующих навесок позволяет обнаруживать новые соединения в удачных случаях всего за два последовательных опыта. Новое соединение диагностируется по появлению на кривой нагревания монолитного образца нового, не характерного для изучаемой фазовой диаграммы, эндотермического эффекта плавления или распада этого соединения.

- Полякова И.Г. Способ поиска новых кристаллических соединений в стеклообразующих эвтектических оксидных системах, кристаллизующихся в порошке. Патент РФ № 2540753, 31.10.2015.
- Полякова И.Г. Способ синтеза в стеклах объемно кристаллизующихся соединений. Патент РФ № 2547516, 05.12.2013.
- Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.
- Полякова И.Г., Певзнер Б.З. Кристаллизация дибората бария из стекла стехиометрического состава // Физика и химия стекла, 2005. Т. 31. № 2. С. 187–195.

# **POPOV V.A. STUDY OF COMPOSITES WITH NANODIAMOND REINFORCING PARTICLES**

**V.A.Popov<sup>1</sup>, A.S.Prosvirjakov<sup>1</sup>, B.R.Senatulin<sup>1</sup>, E.V.Shelekhov<sup>1</sup>, E.V.Vershinina<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, National University of Science and Technology "MISIS",  
popov58@inbox.ru

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, Moscow Technological University

*The paper is about investigation of thermal effects in composite materials with nanodiamond reinforcing particles. Reaction between nanodiamond particles and aluminum matrix starts at much lower temperatures compared to macroobjects, but there are no restrictions on the use of such composites up to 400-450 °C. For composites with copper matrix and the nanodiamond reinforcing particles in the case of oxides absence there are no temperature restrictions on the use.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОАЛМАЗНЫМИ УПРОЧНЯЮЩИМИ ЧАСТИЦАМИ**

**В.А. Попов<sup>1</sup>, А.С. Просвиряков<sup>1</sup>, Б.Р. Сенатулин<sup>1</sup>, Е.В. Шелехов<sup>1</sup>, М.Г. Хомутов<sup>1</sup>,  
Е.В. Вершинина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Российская Федерация, Москва, Национальный Исследовательский Технологический  
Университет «МИСиС», [popov58@inbox.ru](mailto:popov58@inbox.ru)

<sup>2</sup>Российская Федерация, Москва, Московский Технологический Университет

*Работа посвящена исследованию тепловых эффектов в композиционных материалах с наноалмазными упрочняющими частицами. Реакция между наноалмазными частицами и алюминиевой матрицей начинается при значительно более низких температурах по сравнению с макрообъектами, но до 400-450°C на применение таких композитов нет. Для композитов с медной матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами при отсутствии оксидов температурных ограничений на применение нет.*

Интерес к металломатричным композитам с порошкообразными упрочняющими частицами остается на высоком уровне, так как такие материалы демонстрируют повышенные эксплуатационные характеристики. Применение в качестве упрочняющих частиц нанопорошков приводит к появлению новых материалов. Однако нанокомпозиты требуют пристального изучения, так как многие процессы, включая химические реакции, протекают со своими особенностями. Данная работа посвящена исследованию тепловых эффектов при нагревании образцов композитов с алюминиевой и медной матрицами и с наноалмазными упрочняющими частицами.

В качестве исходных материалов для получения композиционных гранул применили наноалмазы детонационного синтеза производства «Комбината Электрохимприбор» (упрочняющие частицы) и коммерчески доступные технически чистые порошки меди и алюминия для формирования матрицы. Для исследования были подготовлены композиты с содержанием наноалмазов от 10 до 25%(объемных). Механическое легирование осуществили в планетарной мельнице Retch в течение 6 часов в среде аргона. Неагломерированные наноалмазные частицы были равномерно распределены в металлической матрице.

Исследование тепловых эффектов, протекающих при нагревании образцов, проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) "DSC 404 C Pegasus" фирмы "NETZSCH" (Германия). Измерения проводили в платинородиевых тиглях со вставками из оксида алюминия при скорости нагревания 20 °C/мин. В ходе измерений поддерживалась

динамическая инертная атмосфера (аргон, скорость продувки 50 мл/мин). Для алюминиевых образцов нагрев осуществляли до 700 °C, для медных – до 1000°C. Часть образцов была подвергнута повторному нагреву.

Рисунок демонстрирует ДСК кривые, полученные при исследовании образцов композитов в алюминиевой матрицей. Отчетливо видно наличие двух пиков (рисунок 1а). Первый пик характеризует образование карбида алюминия, второй – расплавление оставшегося алюминия. При охлаждении зафиксирован процесс кристаллизации алюминиевого расплава. Было осуществлено охлаждение образца с контролем тепловыделений и проведен повторный нагрев (рисунок 1б). При повторном нагреве протекания химических реакций не установлено, имеется только пик, характеризующий расплавление алюминиевой матрицы, то есть весь углеродный материал прореагировал с образованием карбида алюминия. Для подтверждения образования карбида алюминия был изготовлен отдельный образец из полученных композиционных гранул и осуществлен его отжиг в вакууме при нагреве до 600°C. Исследование методом рентгенофазового анализа показало наличие карбида алюминия.

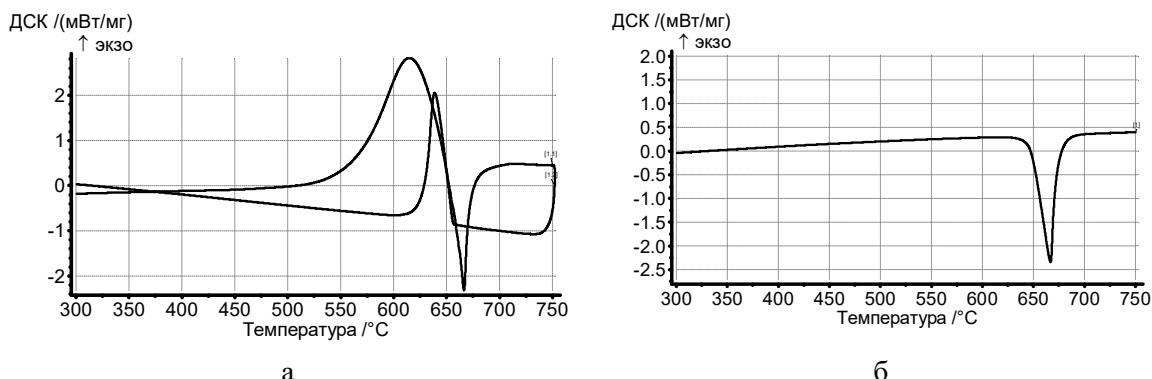


Рисунок 1. ДСК кривые, полученные при исследовании композита “Al+10%vol ND”:  
(а) первый нагрев - охлаждение; (б) повторный нагрев

Исследование структуры композитов на поперечных сечениях при помощи сканирующего микроскопа показало, что карбид алюминия не остается в центральных зонах гранул в дисперсном состоянии, а выделяется по границам зерен. Такое распределение карбида алюминия приводит к охрупчиванию материала, то есть образование карбида алюминия является крайне нежелательным явлением. Увеличение содержания наноалмазов в композите приводит к значительному снижению количества материала матрицы после, так что пик, характеризующий плавление матрицы, практически исчезает (рисунок 2а), что подтверждает и повторный нагрев образца (рисунок 2б), при котором нет пика, характеризующего расплавление матрицы.

Эти результаты показывают, что в смеси прекурсоров для образования карбида алюминия перевод углеродсодержащего компонента в наноразмерное состояние значительно изменяет температурный интервал протекания реакции. Так, для случая макрочастиц реакция между алюминием и углеродом начинается при температурах намного превышающих 700°C, что позволяет применять в металургии алюминия графитовые тигли. Реакция между алюминием и углеродными наночастицами начинается уже при 450°C. Это означает, что применение таких материалов в литейных технологиях сопряжено со многими трудностями, вызванными образованием карбида алюминия. И

высший предел температурного рабочего интервала таких материалов не превышает 400-450°C.

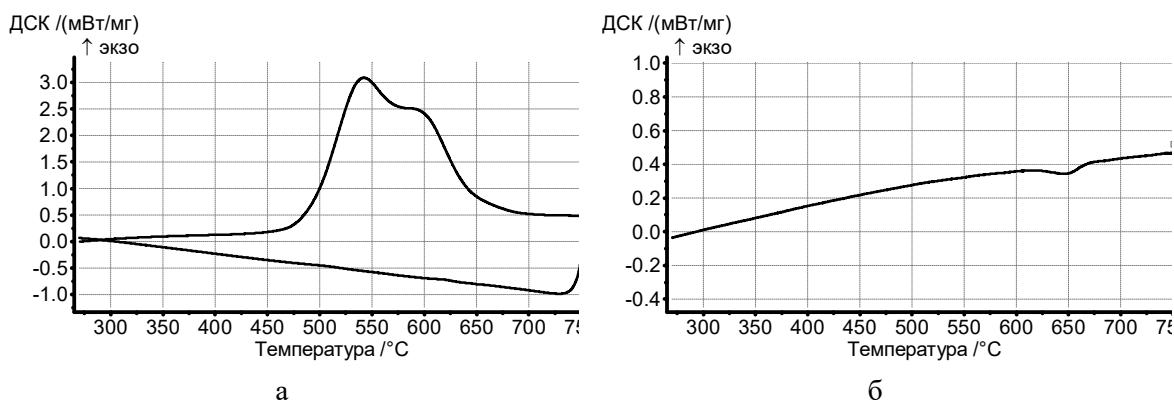


Рисунок 2. ДСК кривые, полученные при исследовании композита “Al+25%vol ND”:  
 (а) первый нагрев - охлаждение; (б) повторный нагрев

Второй вид исследованного композиционного материала имел медную матрицу. ДСК кривые, полученные при исследовании образцов композитов с медной матрицей с наноалмазными упрочняющими частицами (25% и 40%об), представлены на рисунке 3. Выполнено два нагрева: первичный и повторный нагрев того же образца.

Реакции между медью и наноалмазами не обнаружено. РФА образцов композитов после термообработки не обнаруживает какие-либо соединения меди. Однако имеет место другая химическая реакция – между оксидами меди и углеродом (наноалмазами). Механическое легирование и распределение неагломерированных наноалмазных частиц равномерно в медной матрице приводят к повышенному окислению поверхности композиционных гранул, РФА показывает на наличие оксидов меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При первичном нагреве (Рисунок 3) происходит химическое взаимодействие оксидов меди с углеродом.

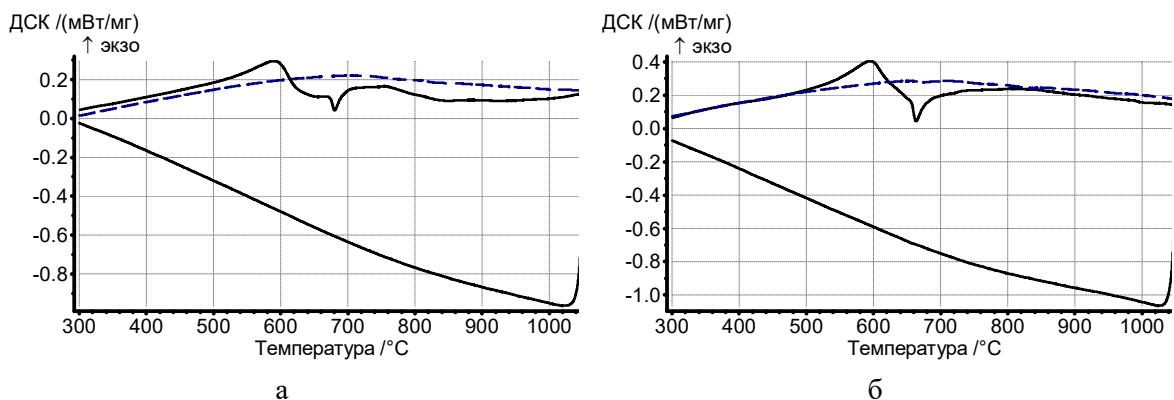


Рисунок 3. ДСК кривые, полученные при исследовании композитов “Cu+25%vol ND”(а) и “Cu+40%vol ND” (б). Пунктирными линиями показан повторный нагрев

Это взаимодействие приводит к восстановлению меди и может приводить к окислению углерода, как до диоксида, так и до монооксида:



Расчет энталпии реакций 1-4 при температуре 680 °С дает, соответственно, значения: -82,0 кДж, 43,9 кДж, -47,2 кДж и 57,4 кДж. Таким образом, восстановление меди из её оксидов углеродом может протекать как с выделением, так и с поглощением теплоты. Логично предположить, что наблюдаемые экзотермические пики обусловлены процессами (1) и (3), происходящими с преимущественным образованием диоксида углерода, а в дальнейшем при снижении количества оксидов, то есть с истощением запасов кислорода, начинают преобладать эндотермические процессы (2) и (4), происходящие с образованиемmonoоксида углерода.

Повторный нагрев не выявляет какие-либо химические реакции. Присутствуют только медь и наноалмазы, оставшиеся после взаимодействия с оксидами. Такой материал является термически стабильным до температуры плавления меди. То есть исследования показали необходимость устранения оксидов с поверхности композиционных гранул. Этого можно добиться при обеспечении безокислительных условий для гранул после механического легирования или очисткой композита при электролитическом переносе композиционного материала с катода на анод.

Проведенные исследования показали, что композиционные материалы с наноалмазными упрочняющими частицами имеют свои особенности при термической обработке. Так, реакция между наноалмазными частицами и алюминиевой матрицей начинается при значительно более низких температурах по сравнению с макрообъектами, но до 400–450°C ограничений на применение таких композитов нет. Исследования также показали, что для композитов с медной матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами необходимо проводить обработку для устранения оксидов, которые образуются на поверхности. При отсутствии оксидов температурных ограничений на применение таких композитов нет вплоть до температуры плавления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58716X0030).

## **POPOV V.A. INVESTIGATION OF METAL MATRIX COMPOSITES WITH ALUMINUM MATRIX AND TITANIUM CARBIDE REINFORCING NANOPARTICLES**

**V.A.Popov**

Russian Federation, Moscow, National University of Science and Technology “MISIS”,  
popov58@inbox.ru

*The method of fabrication of composite with aluminum matrix and titanium carbide reinforcing nanoparticles is developed on the basis of “in-situ” synthesis of TiC in aluminum matrix during mechanical alloying. DSC investigation showed thermal stability of received composite.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОМАТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И УПРОЧНЯЮЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ТИТАНА**

**В.А. Попов**

Российская Федерация, Москва, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», [popov58@inbox.ru](mailto:popov58@inbox.ru)

*Разработан способ получения композита с алюминиевой матрицей и упрочняющими наночастицами карбида титана на основе “in-situ” синтеза TiC непосредственно в алюминиевой матрице при механическом легировании. ДСК исследования показали термическую устойчивость разработанного композита.*

Одним из эффективных путей повышения качества изделий и увеличения срока службы является применение новых материалов с улучшенными свойствами для их изготовления. Одним из видов перспективных материалов являются металломатричные композиты (ММК), в том числе с наноразмерными упрочняющими частицами. Одной из проблем, сдерживающих широкое применение наноматериалов в ММК, является наличие инородных включений и загрязнений на поверхности наночастиц и, следовательно, на границе раздела «упрочняющая частица – металлическая матрица». Эти загрязнения, несмотря на их малое количество, значительно снижают прочность сцепления между компонентами композита, а в случае применения литьевых технологий приводят к отсутствию смачивания, что, в свою очередь, ведет к невозможности равномерного распределения упрочняющих частиц в расплаве и, в конечном счете, к удалению их из расплава. Задачей данного исследования является разработка способа “in-situ” синтеза упрочняющих частиц непосредственно в металлической матрице, что позволит избежать контакта упрочняющих частиц с атмосферой воздуха и появления загрязнений на границе раздела.

В данной работе исследовали возможность “in-situ” синтеза карбида титана в алюминиевой матрице при механическом легировании. Прекурсорами для синтеза карбида титана служили коммерчески доступные наноалмазы детонационного синтеза [1-3] и титановый порошок. Их помещали в барабаны планетарной мельницы для механического легирования в пропорции, равной отношению атомных масс. Для формирования матрицы применили коммерчески доступный алюминиевый порошок. В одном барабане обрабатывалось 70 г смеси. Исследовано 4 смеси: с 10 г (14,28%масс), 20 г (28,58%масс), 30 г (42,85% масс) и 35 г (50%масс) алюминия. Полученные механическим легированием гранулы исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При содержании алюминия менее 42,85%масс интенсивность синтеза велика, происходит интенсивный разогрев барабанов мельницы, что иногда приводит к расплавлению герметизирующих прокладок и разгерметизации барабанов. При увеличении содержания алюминия более 42,86%масс синтез карбида титана затруднен, усиливается тенденция протекания химических реакций между алюминием и титаном, что снижает количество титана для синтеза TiC. Оптимальным соотношением компонентов следует признать следующее: Al – 30г, Ti - 31,98г; НА - 8,02г. Рентгенофазовый анализ показал, что в этом случае синтез осуществлен полностью: на дифрактограмме присутствуют только пики от алюминия и карбида титана (рисунок 1). Остаточного количества титана не обнаружено. Отсутствуют также продукты реакции алюминия с титаном или какие-либо другие соединения. Это доказывает, что полученные композиционные гранулы состоят из алюминиевой матрицы и упрочняющих частиц карбида титана.

Исследование структуры гранул при помощи сканирующей электронной микроскопии показало (рисунок 2), что средний размер частиц карбида титана равен 28-32 нм, но размер некоторых частиц может достигать 100 нм, то есть синтезированный карбид титана представлен в виде наночастиц. Из рис. 2 видно, что TiC наночастицы равномерно распределены в алюминиевой матрице.

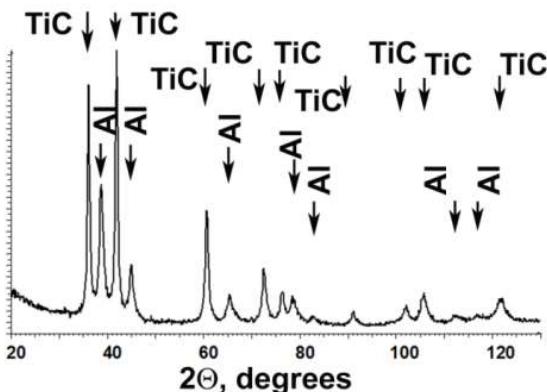


Рисунок 1. Дифрактограмма, полученная при исследовании полученных композиционных гранул

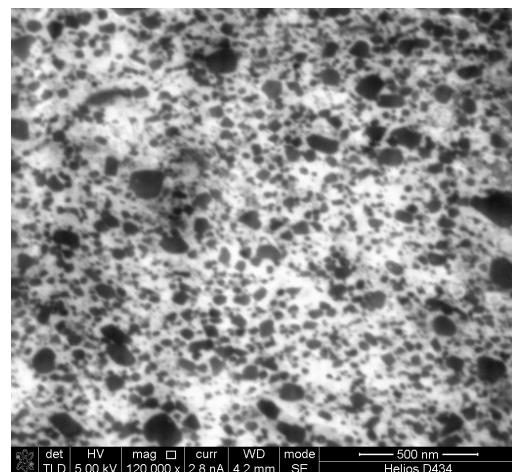


Рисунок 2. Изображение СЭМ сечения гранулы нанокомпозита “Al + TiC”

Важной частью исследований явилось изучение протекающих при нагревании образцов тепловых эффектов. Его проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) "DSC 404 C Pegasus" фирмы "NETZSCH" (Германия). Измерения проводили в платинородиевых тиглях со вставками из оксида алюминия при скорости нагревания  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . В ходе измерений поддерживалась динамическая инертная атмосфера (аргон, скорость продувки 50 мл/мин). Часть образцов была подвергнута повторному нагреву. Рисунок 3 демонстрирует ДСК кривые, полученные при исследовании образцов композита «42,85%масс Al + TiC».

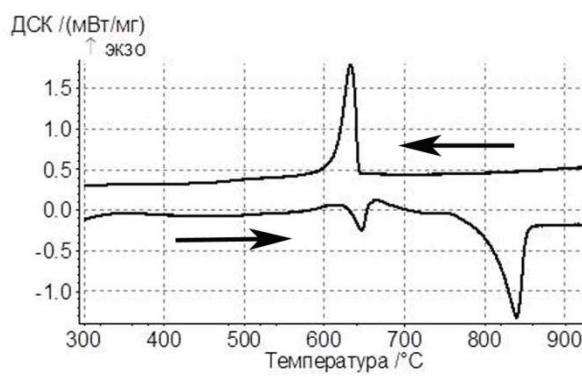


Рисунок 3. ДСК кривые, полученные при исследовании образцов композита «42,85%масс Al + TiC» (стрелками показаны нагрев и охлаждение):

а) первый нагрев и охлаждение; 2) повторный нагрев того же образца и охлаждение

При первом нагреве образца композита отчетливо видно два пика поглощения тепла: первый вызван расплавлением алюминия. Этот же пик отчетливо проявляется, причем значительно увеличивается, и при втором нагреве. Второй пик при первом нагреве значительно больше первого, а при втором нагреве практически исчезает. В обоих случаях при охлаждении отмечается только пик, вызванный кристаллизацией алюминиевого расплава. Для объяснения такого вида ДСК кривых можно предложить несколько гипотез,

основной является следующая: так как рентгенофазовый анализ показал наличие только двух кристаллических фаз, то можно предположить, что в процессе механического легирования в системе Al-Ti-C появляется неустойчивая нестабильная аморфная фаза, предвестник формирования двойных карбидов и алюминидов титана. И эта фаза распадается при нагреве на алюминий, карбид титана, алюминид титана  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и двойные карбиды  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . РФА образца после нагрева показал наличие незначительного количества алюминида титана  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и двойных карбидов. Однако это не вызывает каких-либо ограничений на применение разработанного композита в литейных технологиях, что подтверждается повторным нагревом образца.

Исследования показали, что возможно получать композит с алюминиевой матрицей и упрочняющими наночастицами карбида титана с применением “*in-situ*” синтеза карбида титана при механическом легировании в планетарной мельнице. Разработанный композит является стабильным в температурном интервале литейных процессов для алюминия, что позволяет применять его в литейных технологиях и в качестве самостоятельного материала, и в качестве «*master-alloy*».

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58716X0030). Автор благодарен А.С.Просвирякову, Т.Б.Сагаловой, М.Ю.Преснякову за помощь при проведении исследований.

1. Popov VA, Egorov AV, Savilov SV, Lunin VV, Kirichenko AN, Denisov VN, et al. Features of the Transformation of Detonation Nanodiamonds into Onion-Like Carbon Nanoparticles. *J Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2013;6:1034-1043.
2. Kuznetsov VL, Aleksandrov MN, Zagoruiko IV, Chuvilin AL, Moroz EM, Kolomiichuk VN, et al. Study of Ultra Disperse Diamond Obtained using explosion Energy. *Carbon*. 1991;29:665–8.
3. V.A.Popov, E.V.Shelekhov, E.V.Vershinina. Influence of Reinforcing Nonagglomerated Nanodiamond Particles on Metal Matrix Nanocomposite Structure Stability in the Course of Heating. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, V.2016, Is.13-14, pp. 2122-2124.

## **POTEMKIN G.A. THERMOANALYTICAL RESEARCH OF BORON POWDERS OF DIFFERENT DISPERSITY AND PHASE STATE**

**Potemkin G.A., Morozova T.A.**

Russia, Sarov, Nizhniy Novgorod Region, Russian Federal Nuclear Centre – VNIIEF,  
e-mail: potemkin@astr.astra.vniief.ru

*The main purpose of this work is that to evaluate the influence of the state of boron particles on the process of boron oxidation in the air under temperature increase. Five samples of boron powders of different dispersity and phase state were studied by thermogravimetry and differential thermal analysis. It was found that oxidation kinetics of the studied powders and character of heat generation processes mainly depend on sizes of boron particles. On the base of the research results a new approach for evaluation of fire risk of powdery materials was suggested and registered as a patent application "The technique of analysis of substances by thermoanalytical method" № 2016105867.*

## **ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВ БОРА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ**

**ПОТЕМКИН Г.А., МОРОЗОВА Т.А.**

Россия, г. Саров Нижегородской обл., Российский Федеральный Ядерный Центр –  
ВНИИЭФ,  
e-mail: potemkin@astravniief.ru

*Цель работы заключалась в оценке влияния состояния частиц бора на протекание процессов его окисления на воздухе в условиях роста температуры. Методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа исследованы пять образцов порошка бора различной дисперсности и фазового состояния. Установлено, что кинетика окисления исследованных порошков и характер протекающего при этом тепловыделения зависят главным образом от размера частиц бора. На основании результатов исследований предложен критерий для оценки пожароопасности порошков, на который оформлена заявка на изобретение "Способ анализа вещества термоаналитическим методом" № 2016105867 от 19.02.2016.*

Совмещенными методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа ТГ-ДТА проведено исследование пяти образцов порошка бора:

- бор аморфный, полученный методом плазмохимического восстановления и отобранный с фильтра-оловителя технологической установки. Размер частиц порошка равен 0,03 – 2 мкм; частицы порошка образуют конгломераты, некоторые из них имеют размеры в несколько сотен мкм;
- бор аморфный, полученный методом восстановления в "кипящем" слое, размер частиц которого составляет ~ 0,2 мкм;
- бор аморфный, полученный методом плазмохимического восстановления, отобранный непосредственно из рабочей части технологической установки. Размер частиц порошка составляет 0,02 – 2 мкм, частицы собраны в конгломераты, некоторые из которых достигают размера около сотни мкм;
- бор кристаллический с размером частиц менее 63 мкм;
- бор кристаллический с размером частиц 63 – 250 мкм.

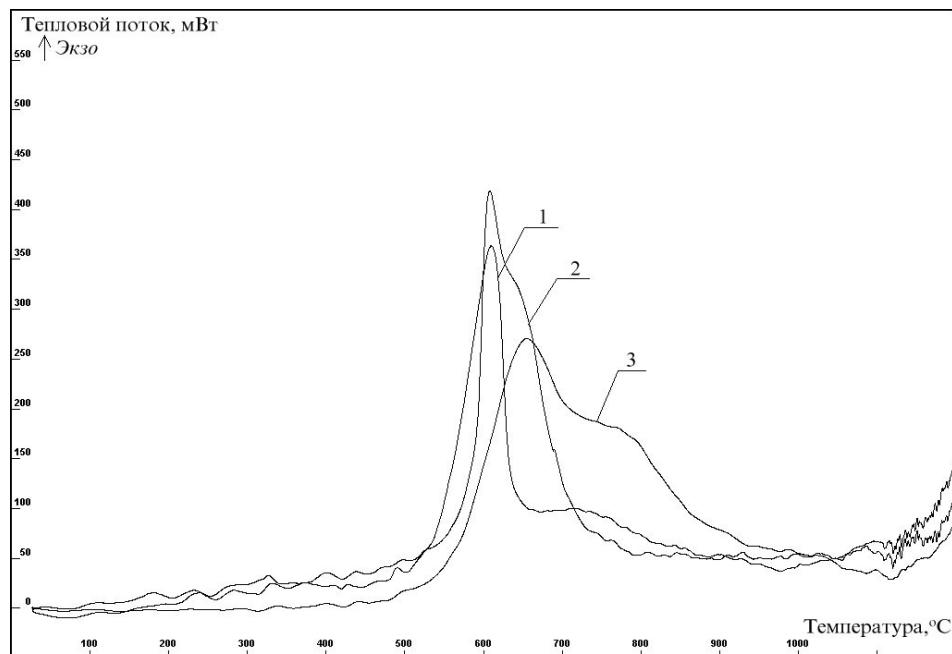
Термоаналитические исследования порошков бора осуществлялись на термоанализаторе SETARAM (Франция), погрешность измерения которого по температуре равна  $\pm 0,5$  °C, по массе  $\pm 10^{-6}$  г; энергетическая чувствительность составляет 100 мкВт. Исследования опирались на методические подходы, изложенные в монографиях [1-4]. Перед проведением исследований датчик ДТА предварительно калибровался по температуре и теплоте плавления чистых металлов.

Опыты проводились в динамической воздушной атмосфере ( $J = 3 - 5$  л/ч при  $P \approx 1$  атм.). При проведении опытов пробы порошков нагревались со скоростью 10 °C/мин от температуры окружающей среды, равной 20 – 25 °C, до температуры 1200 °C, при этом производилась непрерывная регистрация ТГ и ДТА-зависимостей. Результаты исследований обладают высокой воспроизводимостью, наиболее показательные из них приведены на рис. 1, 2.

Экзотермические пики, зарегистрированные на ДТА-кривых (рис. 1, 2) при температуре выше 500 °C, связаны с окислением частиц бора. Площадь рассматриваемых пиков, соответствующая теплоте (энталпии) окисления, достигает величины 18,2 – 18,7 кДж/г, что достаточно хорошо согласуется со справочными данными по теплоте сгорания бора – 18,0 кДж/г [5].

Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, 2, показывает, что самым характерным отличием ДТА-кривых, полученных для различных образцов бора, является зависимость кинетики процесса окисления от размера частиц и их агломератов. Сравнение профилей экзотермических пиков указывает на то, что аморфные порошки с

размером частиц 0,02 – 2 мкм являются более реакционноспособными, чем кристаллические, размер частиц которых может достигать 250 мкм.



- 1 - порошок, полученный плазмохимическим методом (образец с фильтра-ловителя)
- 2 - порошок, полученный методом восстановления в "кипящем" слое; 3 - порошок, полученный плазмохимическим методом (образец из рабочей части (из реактора) установки)

Рисунок 1. Экспериментальные ДТА-кривые порошков аморфного бора

Экзотермические пики окисления аморфных порошков, частицы которых весьма малы, являются ярко выраженным, т.е. имеют большую высоту и локализованы в более узком температурном интервале, в то время как для крупных кристаллических порошков, напротив, характерна более "размытая" форма экзотермических пиков. Поскольку экзотермические пики отражают не только реакционную способность, но и характер выделения тепла в процессе окисления, то с их помощью можно производить оценку пожароопасности исследованных порошков. В качестве критерия пожароопасности можно рассматривать усредненную интенсивность тепловыделения  $I$  ( $\text{Дж}/(\text{г} \cdot ^\circ\text{C})$ ), которая рассчитывается по формуле  $I = \Delta Q/\Delta T$ , где  $\Delta Q$  – экзотермический эффект окисления ( $\text{Дж}/\text{г}$ ), а  $\Delta T$  – ширина температурного интервала экзотермического пика окисления на половине его высоты ( $^\circ\text{C}$ ), в условиях линейного нагрева ДТА (ДСК). Результаты расчёта полученного таким образом критерия пожароопасности порошков бора представлены ниже на рис. 3.

Из представленных результатов видно, что наиболее пожароопасным из всех исследованных порошков является аморфный бор, отобранный с фильтра-ловителя плазмохимической установки (размер частиц порошка  $\sim 0,03$  – 2 мкм), а наименее пожароопасным – кристаллический бор с размером частиц 63 – 250 мкм.

В силу своей простоты и информативности, предложенный критерий оценки пожаро-опасности по усредненной интенсивности тепловыделения, определяемой на основе ДТА (ДСК) - кривых, может быть использован при разработке новых технологий и обеспечения пожаровзрывобезопасности производственных процессов. Данный критерий

по оценке пожароопасности веществ и материалов оформлен заявкой на изобретение № 2016105867 от 19.02.2016.

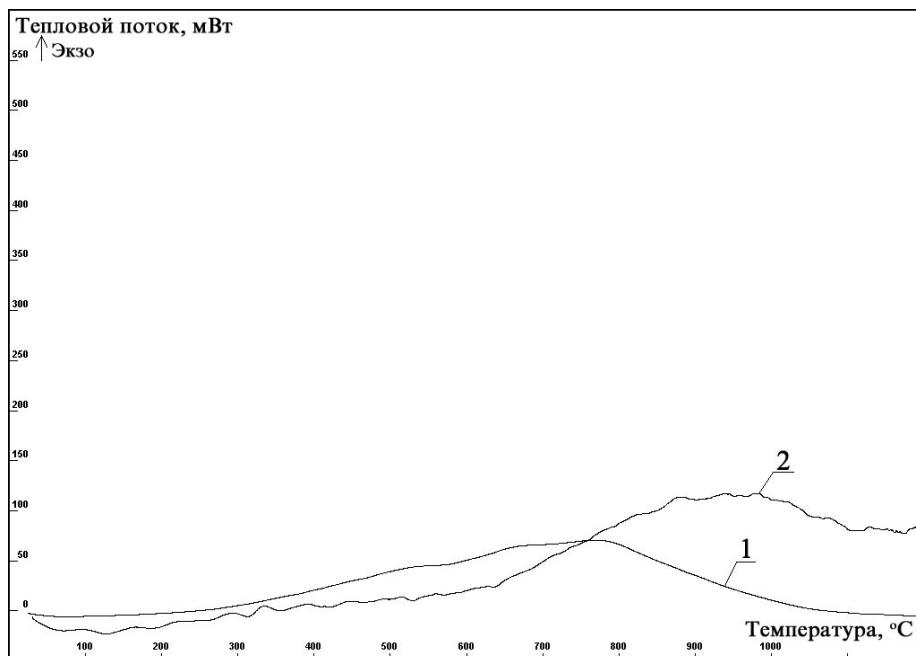


Рисунок 2. Экспериментальные ДТА-кривые порошков кристаллического бора  
1 – порошок с размером частиц менее 63 мкм;  
2 – порошок с размером частиц 63 – 250 мкм

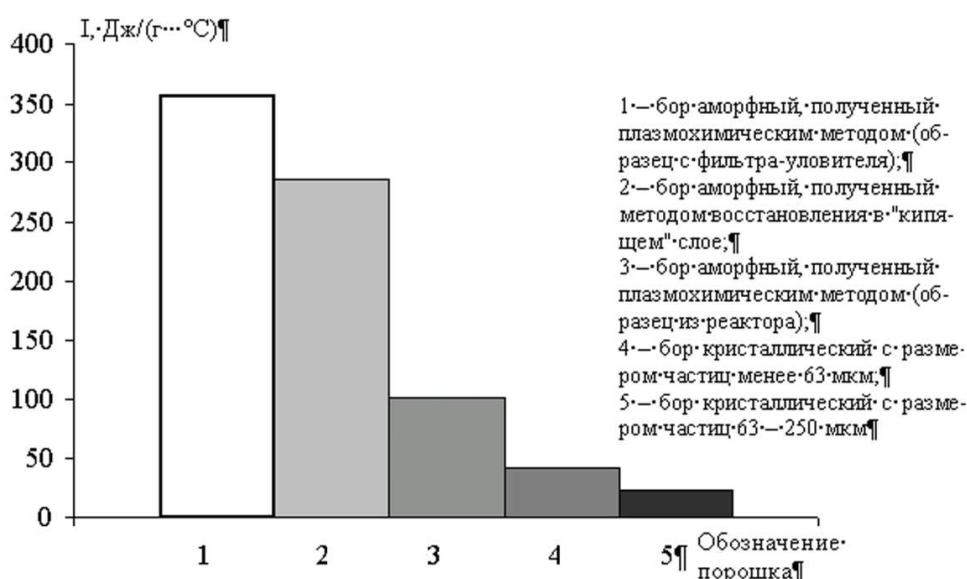


Рисунок 3. Результаты расчёта усреднённой интенсивности тепловыделения (I) при окислении порошков бора

- 1 Уэндландт У. Термические методы анализа. – Москва: Мир, 1978. - 528 с.
- 2 Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1, Principles and Practice. – Elsevier Science, 1998. – 725 p.
- 3 Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 264 p.
- 4 Jaroslav Sestak. Heat, thermal analysis and society. – Czech Republic: Nucleous HK, 2004. – 400 p.
- 5 Химическая энциклопедия, т. 1. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.

## **REVVA I.B. MASS-SPECTROMETRY OF SYSTEM HARDENING MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

**Revva I.B., Mitina N.A., Ditts A.A.**

Russian Federation, Tomsk, Tomsk Polytechnic University, [revva@tpu.ru](mailto:revva@tpu.ru)

*The article presents the results of a study formation hydrocarbon structures hardening in the system MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Studies conducted using the combined thermal analysis (TG / DTA) and mass spectrometry. Intensification of the formation hydrocarbons proved magnesium in a humid environment at an increased peak area TG / DTA and character of gas emission during the heating phase of magnesium hydrocarbonate in the temperature range 350 - 420 ° C.*

## **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ТВЕРДЕЮЩЕЙ СИСТЕМЫ MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

**Ревва И.Б., Митина Н.А., Дитц А.А.**

Россия, Томск, Томский политехнический университет, [revva@tpu.ru](mailto:revva@tpu.ru)

*В статье представлены результаты исследования образования гидрокарбонатных структур твердения в системе MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Исследования проведены с помощью совмещенного термического анализа (ТГ/ДТА) и масс-спектрометрии. Доказана интенсификация образования гидрокарбонатов магния во влажной среде по увеличенной площади пиков ТГ/ДТА и характеру газовыделения при нагреве гидрокарбонатных фаз магния в интервале температур 350 – 420°C.*

Система MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O достаточно хорошо изучена [1]. Практическое применение системы находит при исследовании образования и изменения природных карбонатов и гидрокарбонатов магния и процессов направленного синтеза искусственных гидрокарбонатных фаз. Эти вещества получают направленным синтезом через осаждение из раствора бикарбоната магния с последующим прокаливанием до оксида высокой чистоты [2].

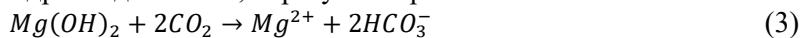
Наиболее значимыми в системе MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O являются группы минералов с общей формулой xMgCO<sub>3</sub>·yMg(OH)<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O и MgCO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O [1], а также брусит Mg(OH)<sub>2</sub> и магнезит MgCO<sub>3</sub>. Синтетические гидрокарбонаты магния, исследуемые в системе MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, получают с помощью внешней карбонизации увлажненного или гидратированного каустического оксида магния [3]. В настоящих исследованиях получение гидрокарбонатных магниевых фаз осуществлялось при непосредственном взаимодействии раствора бикарбоната магния (БКМ), содержащего повышенное количество ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, с каустическим MgO. При смешении порошка активного оксида магния с раствором БКМ происходит взаимодействие бикарбонат-ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> по следующим реакциям [4, 5]: сначала протекает реакция гидратации:



образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с БКМ по реакции:



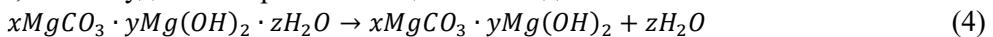
с образованием гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который, вступая во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный БКМ:



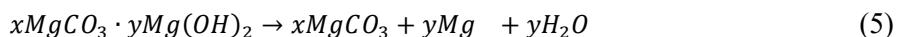
Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрокарбоната магния. Таким образом, в результате протекания последовательных и параллельных реакций (1, 2, 3) в цементном камне образуются три основные кристаллические фазы – гидроксид магния, карбонат магния и гидрокарбонаты магния, количественное соотношение между которыми предопределяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. При этом состав и количество фазы гидрокарбоната магния постоянно меняется и зависит от времени взаимодействия и влажности среды.

Характер изменения гидрокарбонатных фаз можно хорошо проследить, используя совмещенный термический анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ/ДТА) и масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения гидрокарбонатов магния. Основными процессами при термическом анализе продуктов гидрокарбонатов магния [6] являются:

- дегидратация, то есть удаление кристаллизационной воды



- дегидроксилование, то есть удаление гидроксильной группы с разложением  $Mg(OH)_2$  на  $MgO$  и  $H_2O$



- декарбонизация



Целью настоящих исследований является установление характера изменения состава и структуры новообразований в системе  $MgO-CO_2-H_2O$  в зависимости от среды твердения с помощью термического анализа и масс-спектрометрии газов, образующихся при терморазложении получаемых гидрокарбонатных фаз.

Для исследования были использованы заводской каустический магнезит с содержанием активного оксида магния 75,64 % производства ООО «Сибирские порошки» (г. Иркутск). Для исследований магнезиальных композиций готовили смеси каустического магнезиального порошка и раствора БКМ, формировали образцы. После выдерживания на воздухе в течение 24 часов образцы помещались в разные среды для дальнейшего твердения. Среда твердения образцов отличалась по влажности: воздух – влажность до 70 %, температура воздуха 22-25°C; воздушно-влажная среда – влажность  $95 \pm 5$  %, температура воздуха 22-25 °C; вода (образцы погружались в воду, слой воды над образцом 2 см). Исследование образцов проводилось через 28 суток.

Для проведения ТГ/ДТА анализа использовали прибор для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH (Германия). Для проведения анализа порошок, высушенный при комнатной температуре до постоянной массы, помещали в керамический тигель. Образцы нагревались в воздухе с 25 до 1000 °C со скоростью 10 град/мин. Для анализа выделяющихся газов термоанализатор был соединен с квадрупольным масс-спектрометром QMS-403D производства фирмы NETZSCH (Германия). Расшифровка проводилась по характеристическим линиям с зарядно-массовым отношением  $m/z$  44 ( $CO_2$ ), 16 ( $O$ ), 17 ( $OH$ ), 18 ( $H_2O$ ).

Для установления характера гидрокарбонатных фаз, являющихся продуктами взаимодействия каустического магнезита с раствором БКМ, одновременно проводили термический анализ ТГ/ДТА (рис. 1) и анализ газов (рис. 2), выделяющихся при термоанализе гидрокарбонатов магния. Термогравиметрический и дифференциаль-

термический анализ (рис.1) показывает, что общая потеря массы в случае длительного нахождения реагирующей системы на воздухе составляет 33,01 %, при длительном нахождении в воде 37,5 %. При этом потери воды происходят при 112, 240 °C в том и другом случае.

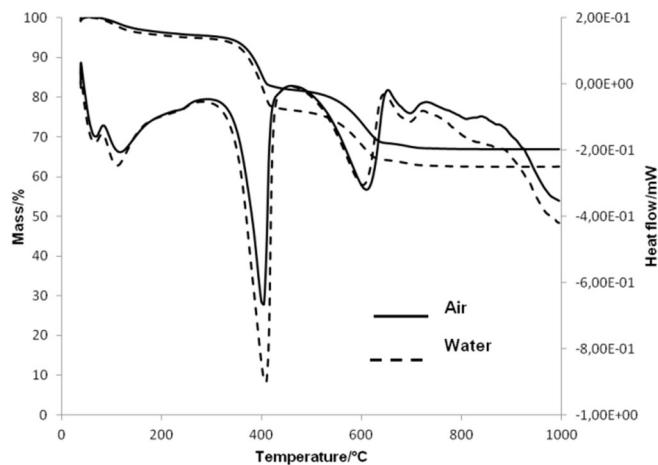


Рисунок 1. Термограммы магнезиальной композиции после 28 сут. выдержки

Кривые изменения составов газовой фазы, полученные при нагреве продуктов взаимодействия каустического оксида магния и раствора БКМ (рис. 2) показывают, что пары воды, согласно уравнению (4) удаляются при температурах 112 °C, небольшое количество при 242 °C, а также при 405,4°C совместно с отщеплением гидроксил-иона (5) и выделением CO<sub>2</sub> (6). При температуре 606°C наблюдаются характерные пики, соответствующие декарбонизации гидрокарбонатов магния с образованием оксида магния (6). При сравнении условий твердения магнезиальных композиций с раствором БКМ по площади пиков как термограмм ТГ/ДТА, так и кривых ионного тока можно судить о количестве новообразований. Для этой цели выбран характерный пик при максимуме в 405,4 °C, отвечающий за удаление воды, удаление гидроксильного иона и частичную декарбонизацию, и эффект при 600 °C декарбонизации.

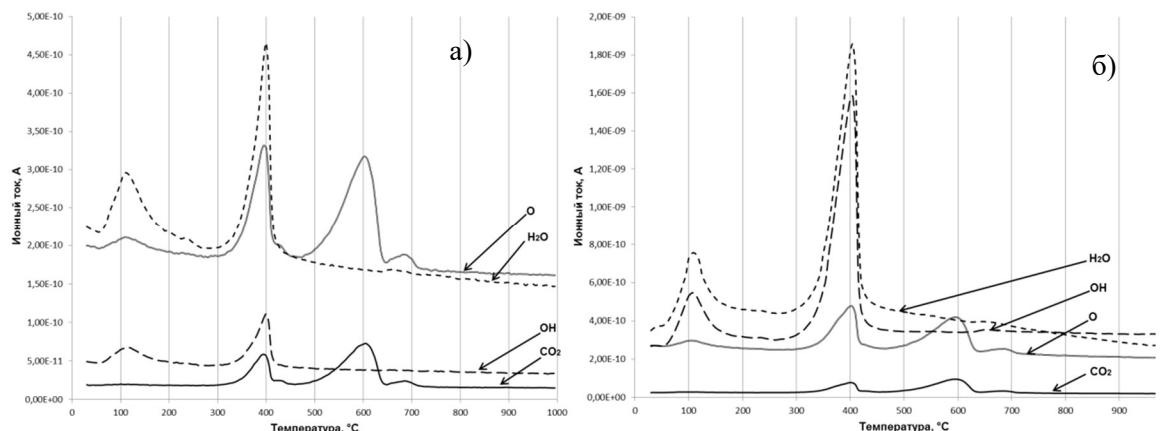


Рис. 2. Изменение состава газовой фазы при нагреве продуктов взаимодействия каустического оксида магния и раствора БКМ, построенные по данным массспектрометрии: а) твердение в воздушной среде; б) твердение в водной среде.

Кривые изменения составов газообразных продуктов терморазложения магнезиальных композиций, построенные по ионам с зарядно–массовым отношением 18 и 44 (рис. 2) наиболее хорошо характеризуют процессы при термическом разложении гидрокарбонатов магния согласно уравнениям (4)–(6). По площади пиков ТГ/ДТА и кривых изменения составов газов при нагревании гидрокарбонатов магния можно оценить характер и интенсивность образования структур твердения в системе MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (табл. 1).

Таблица 1 Площадь характерных пиков кривых термического анализа и пиков кривых составов газов при нагреве магнезиальных композиций

Температура пика, °C	Процессы	Площадь пиков при ТГ/ДТА, Дж/г		Площадь пиков выделения H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub> по данным масс-спектрометрии, А	
		Воздушная среда	Вода	Воздушная среда	Вода
405,4	Удаление H <sub>2</sub> O, удаление OH, удаление CO <sub>2</sub>	344,8	559,2	1,35·10 <sup>-7</sup>	8,08·10 <sup>-7</sup>
600	Декарбонизация	331,9	337,3	7,33·10 <sup>-9</sup>	1,64·10 <sup>-8</sup>

Данные ТГ/ДТА и результатов масс-спектрометрии показывают, что при твердении магнезиальной композиции, затворенной раствором БКМ, водная среда способствует образованию большего количества гидрокарбонатов магния. Подынтегральная площадь пика в интервале температур 350 – 420 °C, который соответствует удалению воды и гидроксил-иона, практически в два раза больше при твердении в условиях водной среды по сравнению с воздушными условиями. Это подтверждается данными масс-спектроскопии по H<sub>2</sub>O.

Таким образом, результаты термических анализов и масс-спектрометрии позволили установить зависимость интенсивности образования гидрокарбонатных продуктов гидратации и твердения магнезиальных композиций, затворенных раствором бикарбоната магния, от среды твердения. Доказана возможность твердения и образования кристаллической структуры гидрокарбонатных магнезиальных вяжущих в условиях повышенной влажности и в воде.

1. Laurence Hopkinson, Petra Kristova, Ken Rutt , Gordon Cressey Phase transitions in the system MgO–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O during CO<sub>2</sub> degassing of Mg-bearing solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 76 (2012) 1–13.
2. Ray L. Frost, Silmarilly Bahfenne, Jessica Graham, B. Jagannadha Reddy The structure of selected magnesium carbonate minerals – A near infrared and mid-infrared spectroscopic study. *Polyhedron* 27 (2008) 2069–2076.
3. J. Hovellmann, C. V. Putnis, E. Ruiz-Agudo, H. Austrheim Direct Nanoscale Observations of CO<sub>2</sub> Sequestration during Brucite [Mg(OH)<sub>2</sub>] Dissolution. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 5253 – 5260.
4. Zhao Yuna, Zhu Guocai. A technology of preparing honeycomb-like structure MgO from low grade magnesite. *International Journal of Mineral Processing* 126 (2014) 35–40.
5. В. А. Лотов, Н. А. Митина Получение водостойкого магнезиального вяжущего //Техника и технология силикатов. – 2010. - № 3 (17), С. 19-22.
6. C. Unluer, A. Al-Tabbaa Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis. *J Therm Anal Calorim* (2014) 115:595–607.

**RYUMIN M.A. THE FEATURES OF THE THERMAL BEHAVIOR OF NEW HETEROLEPTIC REE BENCHROTRENCARBOXYLATES**

**Ryumin M.A., Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Novotortsev V.M.**

Russian Federation, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,  
[ryumin@igic.ras.ru](mailto:ryumin@igic.ras.ru)

*Two series of new heteroleptic REE benchrotrencarboxylates – mononuclear  $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)_2]$  ( $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) and 1D-polymeric  $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)]_n$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ ) – have been prepared and characterised. A study of the low-temperature behavior of the complexes by means of adiabatic calorimetry has been performed. The thermal decomposition of the complexes in the different conditions was studied by TGA and DSC. The possibility of obtaining of pure  $LnCrO_3$  by the thermolysis of complexes under investigation has been shown.*

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НОВЫХ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ БЕНХРОТРЕНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ**

**Рюмин М.А., Гавриков А.В., Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
[ryumin@igic.ras.ru](mailto:ryumin@igic.ras.ru)

*Синтезированы и охарактеризованы две серии новых гетеролептических бенхротренкарбоксилатов РЗЭ: моноядерные  $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)_2]$  ( $Ln=Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) и 1D-полимерные  $[Ln(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)]_n$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y$ ). Выполнено исследование низкотемпературного поведения комплексов методом адиабатической калориметрии. Исследован (ТГА, ДСК) твердофазный термолиз комплексов в различных условиях, показана принципиальная возможность получения хромитов  $LnCrO_3$  в результате термолиза.*

Карбоксилатные комплексы РЗЭ с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические фрагменты в качестве заместителя в кислотном остатке, являются одними из наиболее интересных представителей карбоксилатов РЗЭ. К числу таких комплексов относятся карбоксилатные производные ферроцена (бис( $\eta^5$ -цикlopентадиенил)железа,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ), цимантрена ( $\eta^5$ -цикlopентадиенил)трикарбонилмарганца,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ) и бенхротрена ( $\eta^6$ -бензол)трикарбонилхрома,  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ). Такие карбоксилаты, в которых переходный металл связан с ароматической  $\pi$ -системой, можно рассматривать и как классические карбоксилаты лантанидов, и как гетерометаллические  $3d$ - $4f$ -комплексы. Поэтому, с одной стороны, можно ожидать проявления этими комплексами свойств, характерных для соединений лантанидов (например, свойств молекулярных магнитов в случае тяжелых лантаноидов – Tb, Dy, Ho и Er), а с другой стороны, при термической деструкции их поведение должно быть подобно поведению классических гетерометаллических  $3d$ - $4f$ -комплексов.

Для карбоновых кислот на основе бенхротрена известны только комплексы со щелочными и переходными металлами [1-3]. Данные работы имеют практически чисто структурный характер. Однако, интерес к полимерным ансамблям, содержащим металлорганические фрагменты, стимулировал дальнейшее развитие химии

карбоксилатных производных бенхротрена. Бенхротренкарбоксилаты лантанидов к настоящему моменту неизвестны.

Представленная работа посвящена получению двух серий производных REE и бенхротренкарбоновой кислоты  $\text{BcrCOOH}$  ( $\text{Bcr} = (\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ) – моноядерных  $[\text{Ln}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и 1D-полимерных  $[\text{Ln}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  – и исследованию их свойств. Для выделенных соединений определены молекулярная (рис. 1) и кристаллическая структуры, исследовано термическое поведение в широком температурном интервале 5 – 873 К, установлена возможность использования полученных соединений в качестве прекурсоров ортохромитов  $\text{LnCrO}_3$ .

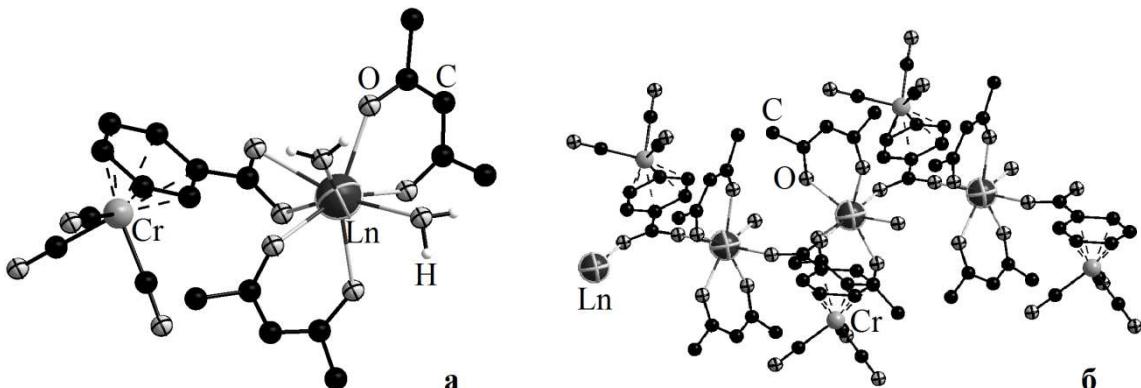


Рисунок 1. Молекулярная структура моноядерных (а) и 1D-полимерных комплексов (б), полученных в работе (атомы водорода  $\text{BcrCOO}^-$  и  $\text{acac}^-$  лигандов не показаны).

Низкотемпературное поведение рассмотрено на примере комплексов  $[\text{Er}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  и  $[\text{Gd}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . На рис. 2 представлены температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные из экспериментальных данных адиабатической калориметрии. Из экспериментальных данных адиабатической калориметрии также получены стандартные термодинамические функции соединений. Полученные результаты, в совокупности с изоструктурностью рассматриваемых комплексов (в пределах каждой серии) позволяют считать, что для всех комплексов до температуры начала их разложения экспериментально фиксируемые фазовые и структурные превращения отсутствуют.

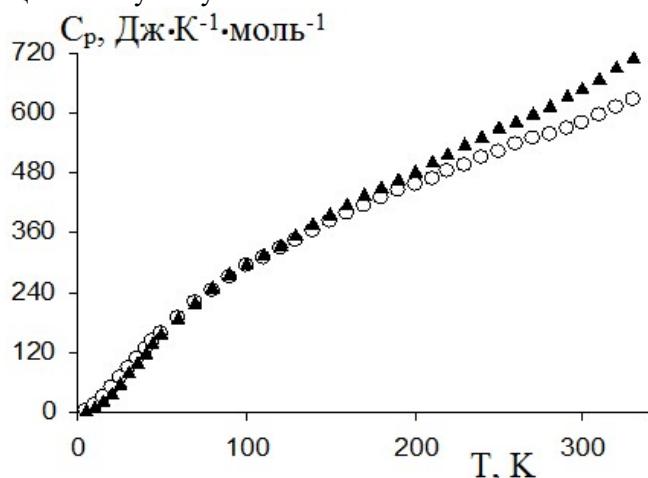


Рисунок 2. Зависимость  $C_p^0(T)$  комплексов 2 (▲) и 6 (○).

Было исследовано термическое разложение двух серий комплексов в потоке аргона и в потоке искусственного воздуха в широком температурном интервале. Обнаружено, что все комплексы разлагаются стадийно.

В инертной атмосфере полимерные комплексы сохраняют стабильность до  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 3а). Зависимости характеристик первой стадии термолиза от природы лантанита в пределах погрешности эксперимента не наблюдается. В масс-спектре газовой фазы в интервале температур  $65 - 200^\circ\text{C}$  регистрируются ионы:  $m/z = 100 [\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]^+$ ,  $m/z = 85 [\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ,  $m/z = 43 [\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ ,  $m/z = 29 [\text{C}_2\text{H}_5]^+$ ,  $m/z = 27 [\text{C}_2\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 15 [\text{CH}_3]^+$ , и также  $m/z = 18 [\text{H}_2\text{O}]^+$   $m/z = 17 [\text{OH}]^+$ . При термолизе на первой стадии, наряду с потерей координированной воды, происходит частичный внутримолекулярный гидролиз, в результате чего в виде ацетилацетона удаляется  $1/6$  часть присутствующих в комплексе асас-лигандов (рис. 3б), и образуется интермедиат, который практически сразу претерпевает деструктивное разложение. Дальнейшая термодеструкция в инертной атмосфере в температурном интервале  $200 - 400^\circ\text{C}$ , сопровождается тепловым эффектом сложной формы. В интервале температур  $160 - 320^\circ\text{C}$  имеет место процесс декарбонилирования металлоганического фрагмента. В масс-спектре газовой фазы фиксируемые ионные токи отражают наличие молекул CO (рис. 3в). В указанном интервале температур также фиксируются ионные токи, отвечающие наличию продуктов фрагментации ацетилацетонатного лиганда (рис. 3б). Следовательно, на данной стадии происходит практически одновременное декарбонилирование бенхротренкарбоксилатного фрагмента и деструктивное удаление ацетилацетонатного лиганда. На завершающем этапе выше  $480 - 700^\circ\text{C}$  наблюдается полная деструкция органического фрагмента и начало формирования твердого продукта разложения  $\text{LnCrO}_3$ . В масс-спектре газовой фазы регистрируются ионы  $m/z = 77 [\text{C}_6\text{H}_5]^+$ ,  $m/z = 44 [\text{CO}_2]^+$ ,  $m/z = 51 [\text{C}_4\text{H}_3]^+$ ,  $m/z = 18 [\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $m/z = 15 [\text{CH}_3]^+$  и  $m/z = 12 [\text{C}]^+$ . В основном, в инертной атмосфере в условиях термогравиметрического эксперимента продукт разложения является аморфным, хотя термостатирование при  $780^\circ\text{C}$  в течение 2 часов позволяет получить кристаллические  $\text{LnCrO}_3$ .

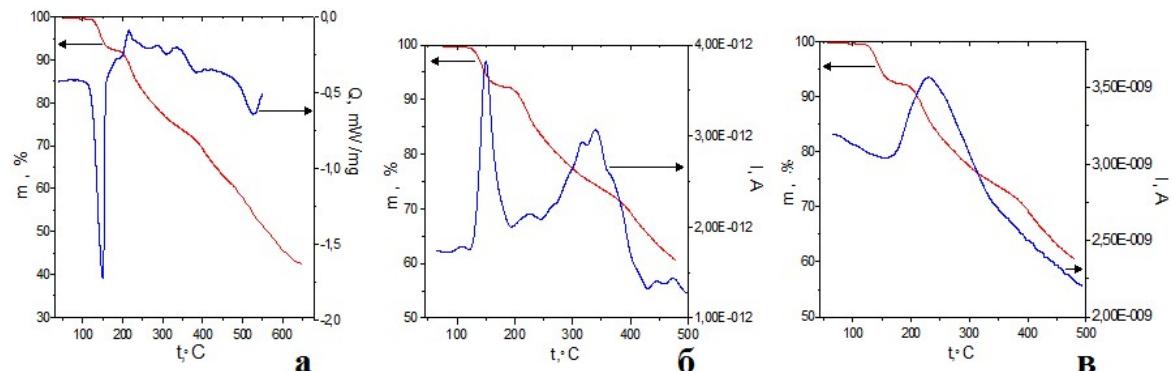


Рисунок 3. ДСК и ТГ кривые при нагревании в потоке аргона (а) и температурные зависимости ионных токов с  $m/z = 85 [\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$  (б) и  $m/z = 28 [\text{CO}]^+$  (в) для комплекса  $[\text{Er}(\text{BcrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Поведение моноядерных производных подобно рассмотренным полимерным ансамблям, но их разложение начинается при более низкой температуре  $90 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 4а).

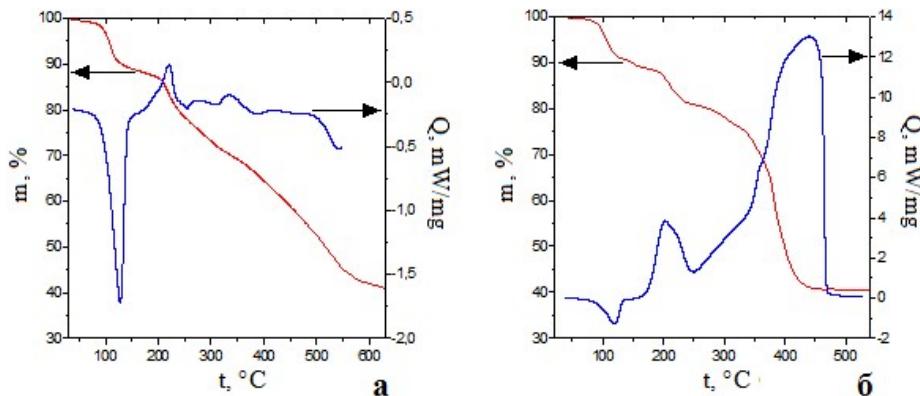


Рисунок 4. ДСК и ТГ кривые при нагревании в потоке аргона (а) и в потоке воздуха (б) для  $[Gd(BcrCOO)(acac)_2(H_2O)_2]$

При термолизе на первой стадии, наряду с потерей координированной воды, происходит частичный внутримолекулярный гидролиз (рис. 4б), и образуется интермедиат, температурный интервал существования которого более широкий, чем у интермедиата, образующегося при термодеструкции полимерных комплексов. Выше 200°C твердофазный термолиз полимерных и моноядерных комплексов протекает аналогично. Конечными твердыми продуктами разложения также являются ортохромиты  $LnCrO_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-13-00938

1. B. Murugesapandian and P. W. Roesky. Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 4103–4108.
2. Steven S. Kaye and Jeffrey R. Long. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 806- 807.
3. B. Murugesapandian, Peter W. Roesky. *Dalton Trans.*, 2010, 39, 9598–9603.

## RZAYEVA A. B. SYNTHESIS OF LEAD-INDIUM SELENIDE Rzayeva Aliya Bayram

Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Resources Nakhchivan, Azerbaijan  
[aliye.rzaeva@mail.ru](mailto:aliye.rzaeva@mail.ru)

*The paper gives the results of studying the conditions of hydrothermal synthesis of lead indium selenide. It is found that the nano- and microparticles  $PbIn_2Se_4$  formed in the flaky form state at 423-433 K for 5-7 hours in ethylene glycol medium. The yield was 85-87%. Chemical, thermographic and morphological analyses of the resulting compound of lead indium selenide have been carried out.*

## СИНТЕЗ СЕЛЕНИДА СВИНЦА-ИНДИЯ Рзаева Алия Байрам

Азербайджан, Нахчыван, Институт Природных Ресурсов Нахчыванская Отделение НАНА  
[aliye.rzaeva@mail.ru](mailto:aliye.rzaeva@mail.ru)

*В работе даны результаты изучения условий гидротермального синтеза селенида свинца-индия. Установлено, что нано- и микрочастицы  $PbIn_2Se_4$  формируются в хлопьевидном виде при 423-433 К в течение 5-7 часов в среде этиленгликоля. Выход составляет 85-87%. Проведены химический, термографический и морфологический анализы полученного соединения свинца-индия сульфида.*

The triangulation of the Pb–In–Se system has been performed using XRD and EDX measurements. In addition to six binary phases, two ternary phases were observed; the ternary diagram is thus divided at room temperature into 11 secondary triangles. Two forms have been obtained at room temperature for  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , but the corresponding secondary triangle, because of its narrowness, could not be observed. No ternary solubility in the binary intermediate and terminal phases has been observed [1].

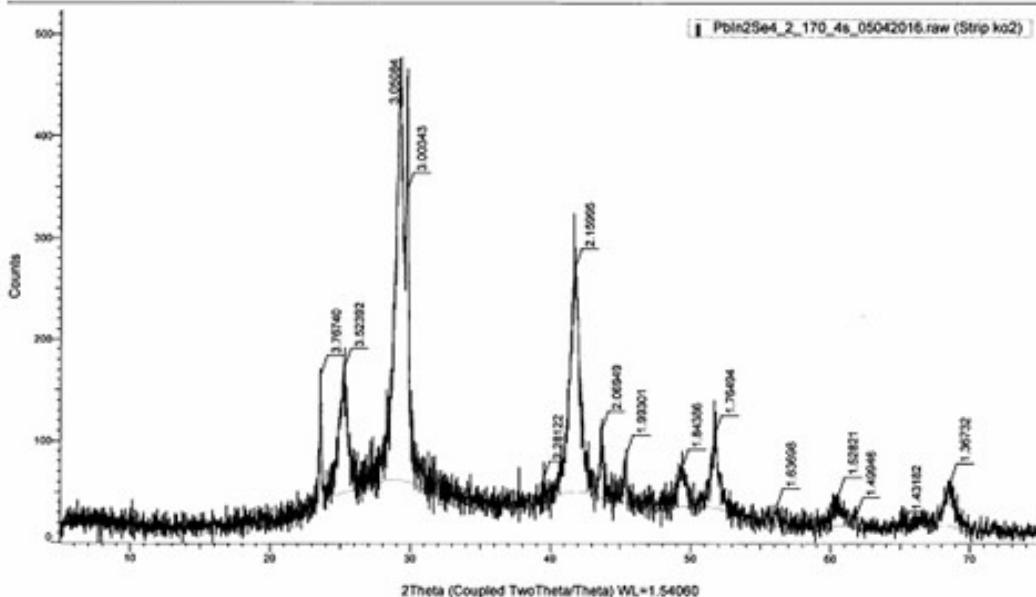
To begin with the experiment we at first have precipitated indium (III) hydroxide by action of ammonium hydroxide to 20 ml of indium chloride solution containing 0.1150 g of indium. The precipitate was washed clean and placed into a test tube with ethylene glycol. 0.140 g of lead acetate (0.76 g Pb) was added, the solution was well mixed. The resulting mixture was placed in the experimental glassware. There was added 0.120 g of selenizing reagent – selenium solution (solution of elemental Se in sodium borohydride in ethylene glycol medium). Experimental glassware was placed in a teflon cell, tightly closed and kept during 5.7 hours at 423 K. The precipitate was filtered at the end of this process through a glass filter, washed first with a weak solution of perchloric acid and then with ultrapure water. Then the sample after washing with ethanol was dried in vacuum at 333-343 K. The output of lead-indium selenide at 433 K was 85-87%. Experiments were carried out using high quality chemically pure reagents. Compound composition (ratio of Pb:In:Se) was determined on the device NETZSCH STA 449F349F3 made in Germany and by chemical analysis (volumetric and gravimetric methods). Morphology of the sample was studied using TEM electron microscope (Hitachi TM-3000, Japan). Photos were made by highly sensitive DESKOPT.

It is known that, depending on the producing method of chalcogenides in inorganic or organic medium, the compounds are obtained with different composition in accordance with the stoichiometry ( $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{In}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{Pb}_3\text{In}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{Pb}_4\text{In}_2\text{Se}_7$  etc.). Therefore the samples obtained by hydrothermal synthesis (lead-indium-selenide) were subjected to thermogravimetric analysis on the device NETZSCH STA 449F3. When the sample was heated in the temperature range of 20-850° C the weight loss was 10.83 mg. In the temperature range of 20-350°C the weight loss was 4.48 mg, that occurs when selenium in the free state educes from the sample (by washing the precipitate due to changes in pH excess of selenium solution is hydrolyzed to a certain extent). The weight loss occurring at 850°C (10.83 mg) indicates that the selenium is oxidized and sublimated at this temperature. Calculations made on the basis of the graph results showed that the percentage of lead and indium (together) to selenium was 58.03:41.96.

X-ray analysis of  $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$  nano- and microparticles was made using X-ray diffractometer D2 PHASER "Bruker" (CuK $\alpha$ -radiation,  $2\Theta$  range, angle 10-70°).

The chemical analysis of constituent elements of the compound was carried out by selected methods: Pb [2, p. 126], In [2, p. 305], Se [2, p. 79-91]. The chemical analysis showed that this compound corresponds to the formula  $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$ .

The effect of temperature (423, 433 K) on emergence, growth and formation of  $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$  nano- and microparticles was studied by the solvothermal method and the pictures of the resulting particles were taken (electron microscope TM-3000 Hitachi).  $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$  compound obtained is formed in flake nano- and microparticles.

Figure. X-ray analysis of  $\text{PbIn}_2\text{Se}_4$ .

1. M.C. Record, S. Ilyenko, B. Daouchi. The Pb–In–Se system: phase diagram of the Se-rich part. Journal of Alloys and Compounds, Volume 316, Issues 1–2, March 2001, page. 239–244.
2. P.P. Korostelev. Titrimetric and gravimetric analysis in metallurgy. Directory. M. "Metallurgy", 1985, p. 320

## **SANKOVICH A.M. MECHANISM OF FORMATION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CATION-ORDERED LAYERED PEROVSKITE-LIKE OXIDES**

**Sankovich A.M.<sup>1</sup>, Markin A.V.<sup>2</sup>, Zvereva I.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, St. Petersburg, St. Petersburg State University, [annasankovich@yandex.ru](mailto:annasankovich@yandex.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

*In the report the results of the study of formation mechanism and heat capacity of layered perovskite-like titanates  $\text{NaLnTiO}_4$  and  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}; \text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ), which belong to the Ruddlesden-Popper phases, are presented. Mechanism of formation has been investigated in the temperature range of (500 – 1100) °C by isothermal annealing-quenching method followed by X-ray powder diffraction analysis (XRD), high-temperature XRD and synchronous thermal analysis coupled with mass-spectroscopy. The low-temperature heat capacity of the samples is measured by adiabatic calorimetry in the range of (6 – 340) K.*

## **МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОНОУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

**Санкович А.М.<sup>1</sup>, Маркин А.В.<sup>2</sup>, Зверева И.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет, [annasankovich@yandex.ru](mailto:annasankovich@yandex.ru)

В докладе представлены результаты исследования механизма образования и теплоемкости слоистых перовскитоподобных титанатов  $\text{NaLnTiO}_4$  и  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}; \text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ), принадлежащих фазам Раддлесдена-Поппера. Механизм образования изучался в температурном интервале (500 – 1100) °C методом изотермического обжига и закалки с последующим рентгенофазовым анализом, а также с помощью терморентгена, синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. Низкотемпературная теплоемкость образцов измерена методом адабатической калориметрии в интервале (6 – 340) K.

Layered perovskite-like oxides are objects of close attention as representatives of one of the most perspective classes of ceramic materials. These compounds exhibit important physical and chemical properties (electric, magnetic, catalytic) due to the peculiarities of their crystal structure and find application in the newest areas of science and technology.

In the report we present the results of the study of formation mechanism, heat capacity and thermodynamic properties of  $\text{NaLnTiO}_4$  and  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}; \text{A}=\text{Na}, \text{K}$ ) titanates that belong to the Ruddlesden-Popper phases. These compounds are constructed by the intergrowth of alternating perovskite-like blocks and rock-salt type slabs with different thickness of perovskite blocks.

Mechanism of formation of layered oxides has been investigated by isothermal annealing-quenching method followed by X-ray powder diffraction (XRD) analysis at room temperature (Rigaku Miniflex II), high-temperature XRD (Rigaku Ultima IV) and synchronous thermal analysis (NETZSCH STA 449 F1 Jupiter) with constant speed of heating coupled with quadrupole mass-spectroscopy (QMS 403 C Aëlos). Processes of phase formation in  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--A}_2\text{CO}_3$  systems have been studied in the temperature range of (500 – 1100) °C. The structure-chemical mechanisms of oxides formation and temperature intervals of phase transformations are determined. Thus, the synthesis of  $\text{NaLnTiO}_4$  oxides arises through the reaction of intermediate product  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  with the initial oxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  in the temperature range of (720 – 780) °C. The  $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  compounds are formed from intermediate product  $\text{Na}_{0.5}\text{Ln}_{0.5}\text{TiO}_3$  with perovskite structure and from  $\text{NaLnTiO}_4$  with layered perovskite-like structure in the ranges of (830 – 890) °C and (960 – 1100) °C, respectively.

The heat capacities in the low-temperature range (6 – 340) K are measured in a Termis BCT adiabatic vacuum calorimeter. Heat capacities of the samples rise gradually with temperature increase over the main temperature interval (Fig. 1). At the same time, heat capacities of a number of compounds were found to increase with temperature decrease. Thus, the anomalies were observed in the heat capacity curves in the range of (6 – 7.5) K for  $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , (6 – 8) K for  $\text{NaGdTIO}_4$ , and (6 – 10) K for  $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . Such anomalies are likely to be descending branches for magnetic disorder-order phase transitions, which lie outside the measuring range of the calorimeter. Standard thermodynamic properties (heat capacity, enthalpy, entropy, and Gibbs energy) of the oxides were evaluated from the experimental heat capacity temperature dependencies.

The heat capacity data of Gd-containing complex oxides in the range of (20 – 50) K were analyzed using the multifractal model of heat capacity of solids. According to the multifractal model,  $D = 2.8$ ,  $\Theta_{\max} = 262.5$  K for  $\text{NaGdTIO}_4$ , and  $D = 2.8$ ,  $\Theta_{\max} = 251.0$  K for  $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ . The obtained values of  $D$  indicate the layered-spatial structure of Gd-containing oxides, which are in agreement with structural features of compounds under consideration.

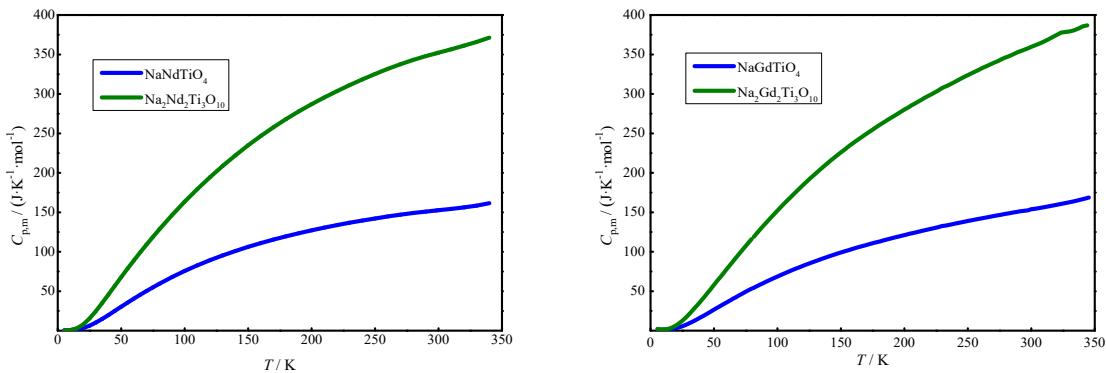


Figure 1. Molar heat capacities of NaLnTiO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Ln = Nd, Gd) as function of temperature.

A unit cell of the three-layer oxide structure (A<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) can be visually assembled from two fragments of the single-layer oxide structure (NaLnTiO<sub>4</sub>) by addition of one layer of corner-shared TiO<sub>6</sub> octahedrons. Therefore, the structural fragment of A<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> can be viewed as a combination of NaLnTiO<sub>4</sub> and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) structures arranged in a proper way. Good agreement between the experimental and calculated values of thermodynamic properties allows us to use the additivity principle for prediction of thermodynamic properties for complex oxides.

This work was financially supported by Russian Foundation for Basic Research (N 15-03-05981 and 16-33-00125) and partly performed in the Center for X-ray Diffraction Methods and Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre of St. Petersburg State University.

## **SHIPILOV A.S. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CRYSTALLINE MAGNESIUM-ZIRCONIUM ARSENATE**

**Pet'kov V.I., Shipilov A.S., Markin A.V., Smirnova N.N.**

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,  
as-shipilov@yandex.ru

*The temperature dependence of the heat capacity  $C_p^{\circ} = f(T)$  of  $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$  crystalline arsenate was studied by precise adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry in the temperature range of 9–670 K. Its standard thermodynamic functions  $C_p^{\circ}(T)$ ,  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ ,  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ ,  $G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)$  and the standard entropy of formation were calculated from the obtained experimental data for the region  $T \rightarrow 0$  to 670 K and at  $T = 298.15$  K respectively. Using data on the low temperature (20–48 K) heat capacity, the D fractal dimension of arsenate was determined and conclusion about the character of the topology of its structure has been made. The final results were compared to data from thermodynamic investigations of the structurally related crystalline phosphates  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  and  $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-ЦИРКОНИЙ АРСЕНАТА**  
**Пет'ков В.И., Шипилов А.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н.**

Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
as-shipilov@yandex.ru

Температурная зависимость теплоемкости  $C_p^0 = f(T)$  кристаллического арсената  $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$  изучена методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 9–670 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны его стандартные термодинамические функции  $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T)$  и  $G^0(T) - H^0(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 670 К и стандартная энтропия образования при  $T = 298.15$  К. По данным о низкотемпературной теплоемкости (20–48 К) определена фрактальная размерность  $D$  арсената и сделано заключение о характере топологии его структуры. Полученные результаты сопоставлены с данными термодинамического исследования структурнородственных кристаллических фосфатов  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  и  $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ .

Materials, which are isostructural to the mineral kosnarite,  $KZr_2(PO_4)_3$ , including a large family of NASICON,  $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$  solid ionic conductors, and  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NZP), have attracted researchers attention owing to their high ionic conductivity, low thermal expansion, and high resistance to the damage under natural corrosion conditions. These properties allow them to be used in the fabrication of various products: ceramic electrolytes, semiconductor substrates, catalyst supports, host matrices for secure toxic/radioactive waste immobilization, and others.

The aim of the present work was to obtain thermodynamic data for the crystal compound  $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$  in the temperature range from  $T \rightarrow 0$  to 670 K, and to compare thermodynamic properties for compounds  $Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$  with the structurally related crystalline phosphates of zirconium and elements in oxidation degree +2 with  $Sc_2(WO_4)_3$  type structure of  $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  [1],  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  [2].

$Mg_{0.5}Zr_2(AsO_4)_3$  sample was prepared by a sol–gel process, using solutions of magnesium chloride, zirconyl chloride and arsenic acid. The mass fractions of the reactants (REACHEM) were not less than 0.99. Appropriate amounts of aqueous solutions of the magnesium chloride and zirconyl chloride were poured together at the room temperature under constant stirring. After that, stoichiometric amount of arsenic acid was slowly added under stirring. The reaction mixture was dried at 90°C and then heat treated in air at temperatures from 873 to 1073 K stepwise. The sample was reground after every heat treatment step.

The chemical composition and homogeneity of the sample were checked with X-ray microanalysis on a CamScan MV2300 (Vega TS 5130MM) scanning electron microscope equipped with secondary and backscattered electron YAG scintillator detectors and an energy dispersive X-ray microanalysis system (Link INCA Energy 200C Si(Li) semiconductor detector). Composition was calculated using the PAP correction procedure. The uncertainty in the obtained composition was within 2 at %. The electron probe X-ray microanalysis results for the arsenate showed that its grains were uniform in composition, which coincided with the intended one within experimental uncertainty.

The obtained sample was white polycrystalline powder. The confirmation of the desired compound was obtained on a Shimadzu XRD-6000 powder X-ray diffractometer in the  $2\theta$  range of (10 to 90)°. The X-ray pattern of the sample contained only reflections of the synthesized arsenate. The unit cell parameters for the synthesized arsenate were derived from least-squares refinement of powder X-ray diffraction data (space group  $P2_1/n$ ,  $a = 9.1191(5)$  Å,  $b = 9.1462(5)$ ,  $c = 12.7971(6)$  Å,  $\beta = 90.546(4)$ °,  $V = 1067.3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ). The amorphous impurities absence was proved by IR spectra of the sample, which was obtained on IR-Fourier-spectrometer FSM-1201.

From the array of analyses results it was concluded, that the sample contains not less than 0.98 mass fraction of the main substance.

A precise automatic adiabatic calorimeter (BCT-3) was used to measure heat capacity of the sample in the temperature range from 9 to 350 K. Heat capacity measurements were continuously and automatically carried out by means of the standard method of intermittently heating the sample and alternately measuring the temperature. The heat rate and temperature increments were controlled at  $0.01 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  and at (0.5 to 2) K. The heating duration was  $\approx 10 \text{ min}$ , and the temperature drift rates of the sample cell measured in an equilibrium period were always kept within  $0.01 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  during the acquisition of all heat capacity results. Liquid helium and nitrogen were used as coolants. The titanium ampoule with the substance was filled with dry helium as a heat exchange gas up to the pressure of 4 kPa at room temperature. The calorimetric ampoule contained 0.4668 g of the investigated substance.

Measurement of heat capacity of the sample of arsenate  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  in the temperature range 305–670 K was carried out with differential scanning calorimeter DSC204F1, manufactured by Netzsch Geratebau, Germany. Measurements were carried out at the average speed of heating of ampoule with substance of  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  in argon atmosphere. The calorimetric ampoule contained 0.0254 g of the investigated substance.

The heat capacity of crystalline  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  was studied in the temperature range 9–670 K. Measurements, performed on the adiabatic calorimeter, gave 90 experimental values of  $C_p$ . The experimental values were averaged using spline functions, which gave deviations of measurement results from the averaged  $C_p = f(T)$  curve that did not exceed measurement errors.

All experimental values and the averaging curve in the temperature range 9–670 K are shown in Fig. It is clear that the heat capacity of  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  has no singularities and smoothly increases with the temperature growth. The curve  $C_p = f(T)$  is a typical one for compounds with the structures of SW and NZP. Similar dependences  $C_p = f(T)$  have been acquired by ourselves earlier for  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . The absence of any polymorphic transformations on curves  $C_p = f(T)$  in the studied area of temperatures is caused by crystal arsenate stability.

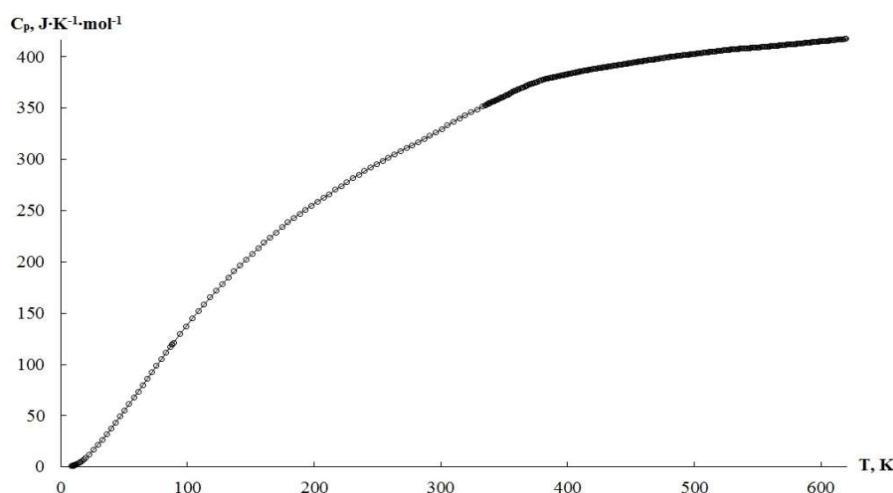


Fig. Heat capacity of crystalline arsenate  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$ .

The value of the fractal dimension  $D$  of  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  was evaluated from the experimental values in the range 20–48 K. The  $D$ -value points to the framework structure of compound. The characteristic Debye temperature  $\theta_D = 109.34$  K was determined from the experimental values in the temperature range 9–13 K at the number of degrees of freedom  $n = 6$ .

Standard thermodynamic functions of crystalline  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  were calculated (Table).

Table. Standard thermodynamic functions of  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  for 298.15 K;  $M = 611,3532 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C_p^0 / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(T) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
326,855	55,0649	345,35	47,901167

In conclusion, we studied the isobaric heat capacity of crystalline arsenate  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  in the temperature range 9–670 K, calculated its thermodynamic functions  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  and  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  in the temperature range 0–670 K, and determined the standard entropy of its formation from simple substances at 298.15 K for the first time. Fractal dimension  $D$  was calculated and the type of topology of structure  $\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_3$  was defined with the data of low-temperature heat capacities.

The reported study was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 16-33-00888 mol\_a).

- [1] Pet'kov V. I., Shipilov A. S., Markin A. V., *et al.* Thermodynamic properties of crystalline magnesium zirconium phosphate // J. Therm. Anal. Cal. 2014. V. 115. P. 1453–1463.
- [2] Pet'kov V.I., Markin A.V., Shchelokov I.A., *et al.* The heat capacity and standard thermodynamic functions of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  phosphate over the temperature range from  $T \rightarrow 0$  to 664 K // Russ. J. Phys. Chem. 2007. V. 81. P. 1728–1733.

### **SHIPILOV A.S. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE LANGBEINITE TYPE PHOSPHATES**

**Pet'kov V.I., Markin A.V., Alekseev A.A., Asabina E.A., Smirnova N.N., Schelokov I.A., Shipilov A.S.**

Russia, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, petkov@inbox.ru

*The temperature dependences of molar heat capacity for  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  phosphates were investigated between  $T = 6$  and 650 K by precise adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry. The anomalies were observed in the heat capacity curves, and their character was elucidated by magnetic order-disorder phase transition at  $T$  below 6 K. The standard thermodynamic functions  $C_p^0$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(6)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(6)$  and  $G^\circ = [H^\circ(T) - H^\circ(6)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(6)]$  of  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  within the range  $T = 6$  to 650 K were calculated.*

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЛАНГБЕЙНИТА**

**Пет'ков В.И., Маркин А.В., Алексеев А.А., Асабина Е.А., Смирнова Н.Н., Щелоков И.А., Шипилов А.С.**

Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И.

Температурная зависимость теплоемкости кристаллических фосфатов  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  и  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  изучена методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 6–650 К. На кривых температурных зависимостей теплоемкости образцов наблюдали аномалию, обусловленную фазовым переходом, связанным с изменением магнитного упорядочения атомов при  $T$  ниже 6 К. Рассчитаны стандартные термодинамические функции  $C_p^0$ ,  $H^0(T) - H^0(6)$ ,  $S^0(T) - S^0(6)$  и  $G^0 = [H^0(T) - H^0(6)] - T[S^0(T) - S^0(6)]$  соединений  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  и  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  в области от 6 до 650 К.

Many sulfates, phosphates, silicates, molybdates crystallize in the langbeinite ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , cubic system, sp. gr.  $P2_13$ ) structural type. The substances are characterized by the framework structure. The langbeinite-type phosphates can be described by  $(M1)^{[9]}(M2)^{[6-12]}[(L1)^{[6]}(L2)^{[6]}(PO_4)_3]_{3\infty}$  crystal chemical formula. The L sites with octahedral oxygen coordination are usually occupied by cations in oxidation state +2, +3 and +4, and their ionic radii vary from 0.5 to 1 Å.  $LO_6$  octahedra are connected together with  $PO_4$  tetrahedra. Large closed structural cavities are available to be occupied by cations in oxidation states +1 and +2, their ionic radii are more than 1 Å, and coordination number is 9 in ideal structure (in some cases, coordination numbers from 6 to 12 are realized).

The present study is the beginning of thermophysical properties investigation of langbeinite structure phosphates, which are interesting as ferroelastic and luminescent materials, perspective ecologically safe crystal forms for nuclear wastes solidification. The immobilization in ceramic materials for an underground repository can be considered as one of the options for the management of long-lived and highly active radionuclides. At the present time, only phosphate glasses and several ceramic phosphate materials have been thermodynamically studied for this purpose. Any information related to the thermodynamic description of crystalline langbeinite-type phosphates is absent.

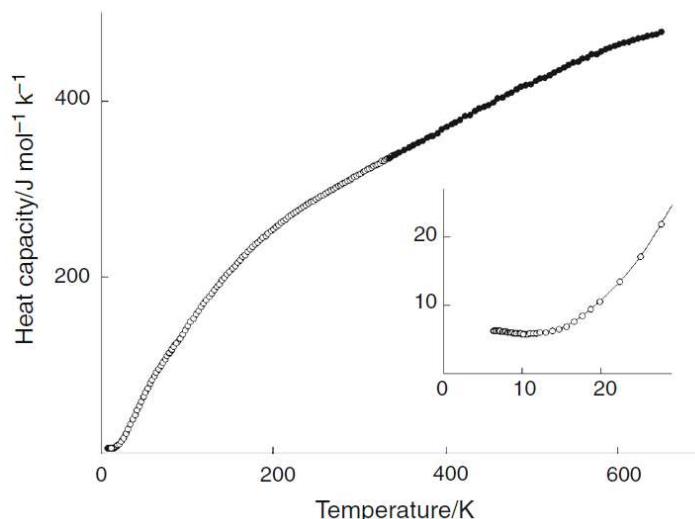
In this work, temperature dependences of the  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  and  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  phosphates heat capacity were studied calorimetrically between  $T = 6$  and 650 K. The  $C_{p,m}^0 = f(T)$  character was elucidated. The standard thermodynamic functions such as heat capacities, enthalpies, entropies and Gibbs energy of  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  and  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  within the range  $T = 6$  to 650 K, were calculated. The type of the phosphate structural topology was confirmed using multifractal model for the low-temperature 30–50 K heat capacity data processing.

While  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  phosphate was synthesized by solid-state reactions, compound  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  was synthesized by precipitating method. The following reactants (REACHEM) were used as the initial compounds:  $RbCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $Fe_2O_3$  or  $FeCl_3$ ,  $TiO_2$ ,  $NH_4H_2PO_4$  or  $H_3PO_4$ . The mass fractions of the main components were not less 0.99. The obtained samples were polycrystalline powders. Their characterization was performed with electron microscopy, microprobe analysis, X-ray diffraction and IR-spectroscopy. The results were previously reported in [1, 2]. The formation of the desired compounds was confirmed on a Shimadzu XRD-6000 diffractometer. Taking into consideration that the X-ray patterns of the samples contain only sharp diffraction peaks without asymmetry, significant noise and amorphous diffuse halo, we can conclude that the studied phosphates are completely crystalline. X-ray results confirmed phase purity of the studied phosphates and their crystallization in the langbeinite structural type (sp. gr.  $P2_13$ ,  $Z = 4$ ). The  $a$  unit cell parameters of  $Rb_2FeTi(PO_4)_3$  and  $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$  are: 9.8892(2) and 9.866(1) Å, respectively. The amorphous impurities absence was proved by IR spectra of the samples, which were recorded on an IR-Fourier-spectrometer FSM-1201. The homogeneity and

chemical composition of the samples were checked with electron microprobe analysis on a JSM-7600F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope (JEOL) equipped with microanalysis system. The results of electron microprobe analysis have shown that the samples are homogeneous and their compositions are close to the theoretical values calculated for the formulas  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . From the array of analyses results, the samples under consideration contain not less than 0.98 mass fraction of the main substances.

A precise automatic adiabatic calorimeter (BCT-3) was used in order to measure heat capacities over the temperature range 6–350 K. The relative uncertainty in the heat capacity measurements was  $2 \cdot 10^{-3} C_p^0$  over the main temperature range of 40–350 K,  $5 \cdot 10^{-3} C_p^0$  between  $T = 14$ –40 K and within  $2 \cdot 10^{-2} C_p^0$  at  $T < 15$  K. The accuracy of the calorimeter was verified using standard reference samples (benzoic acid and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A differential scanning calorimeter DSC 204 F1 Phoenix was used to measure the heat capacities over the temperature range 330–650 K. The calorimeter was calibrated and tested against melting of *n*-heptane, adamantine, indium, tin, bismuth and zinc. The heat capacity was determined by the “ratio method”, with sapphire used as a standard reference sample. The relative standard uncertainty for heat capacities was  $2 \cdot 10^{-2} C_p^0$ .

Heat capacities of the samples rise gradually with temperature increase along the main temperature interval. At the same time, heat capacities of the compounds were found increasing with the temperature decrease in the range of 6.2–10.2 K (inset in Fig.).



**Fig.** Experimental molar heat capacity  $C_p^0$  of  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  as a function of temperature. Results of adiabatic calorimetry are given by *open circle* symbol; results of differential scanning calorimetry are given by *filled circle*.

The experimental points of  $C_p^0$  at  $T > 12$  K were fitted by means of the least-squares method using power and semilogarithmic polynomial dependences. The phosphates heat capacities at high temperatures were estimated as  $C_p^0 \rightarrow 3Rm$ , where  $R$  is the gas constant,  $m$  stands for number of atoms in the formulae unit. The calculated values were 474 and 461  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  for  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , respectively. Experimental  $C_p^0$  points for the

studied phosphates at high temperatures were close to the mentioned above values. The experimental data were used in order to calculate the standard thermodynamic functions:  $C_p^0$ ,  $H^0(T) - H^0(6)$ ,  $S^0(T) - S^0(6)$  and  $G^0 = [H^0(T) - H^0(6)] - T \cdot [S^0(T) - S^0(6)]$ . The value of the fractal dimension  $D$ , the important parameter of the multifractal model of low-temperature heat capacity treatment, was estimated from our experimental data. It was stated that  $C_p^0$  is equal to  $C_v^0$  at  $T < 50$  K. We found  $D = 3$  for  $\text{Rb}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  in the range from 30 to 50 K. The obtained fractal dimension values are in a good agreement with the data of their framework (three-dimensional) topology of structure.

The reported study was partially supported by Russian Foundation for Basic Research, research project No. 15-03-00716 a.

[1] Asabina E.A., Pet'kov V.I., Gobechiya E.R., Kabalov Y.K. Pokholok K.V., Kurazhkovskaya V.S. Synthesis and crystal structure of phosphates  $\text{A}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{Rb}$ ) // Russ. J. Inorg. Chem. 2008; **53**: 40-47.

[2] Pet'kov V.I., Shchelokov I.A., Surazhskaya M.D., Palkina K.K., Kanishcheva A.S., Knyazev A.V. Synthesis and crystal structure of phosphate  $\text{Ba}_{1.5}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  // Russ. J. Inorg. Chem. 2010; **55**: 1352-1355.

## **SKORNIKOVA S. A. STUDYING OF HIGH-SILICEOUS ZEOLITES THERMAL STABILITY**

**S. A. Skornikova, A.F. Gizetdinova, S. S. Kolesnikov**

Irkutsk National Research Technical University  
Russia, 664074, Irkutsk 74, Lermontov St., 83; [sskornikova@mail.ru](mailto:sskornikova@mail.ru)

*The paper deals with the results of the wide porous zeolites BEA, MOR and BEA/MOR co-crystalline zeolites thermal stability studying. It has found that the BEA and MOR zeolites thermal stability depends on their silica to alumina ratios. As for the BEA/MOR co-crystalline zeolites, their thermal stability depends on initial BEA to MOR phases ratios of co-crystalline materials.*

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ**

**С.А. Скорникова, А.Ф. Гизетдинова, С.С. Колесников**

Иркутский Национальный Исследовательский Технический Университет  
Россия, 664074, Иркутск 74, ул. Лермонтова, 83; [sskornikova@mail.ru](mailto:sskornikova@mail.ru)

*В работе представлены результаты исследования термической стабильности широкопористых цеолитов BEA, MOR и бицеллитных материалов BEA/MOR. Показано, что термостабильность цеолитов BEA и MOR зависит от их силикатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а термостабильность бицеллитных материалов BEA/MOR определяется соотношением фаз исходных цеолитов в составе бицеллитного композита.*

В настоящее время катализаторы на основе цеолитов широко используются в нефтехимии. Особый интерес представляют широкопористые цеолиты, являющиеся основой катализических систем для превращения больших молекул. Среди высококремнистых широкопористых цеолитов следует отметить цеолиты структурных типов бета (BEA) и морденит (MOR), которые применяются в катализаторах

среднетемпературной изомеризации бензиновых фракций. Обладая высокоразвитой пористой структурой, цеолит BEA уступа

ет по кислотным характеристикам цеолиту MOR. В связи с этим, представляют интерес работы по формированию бицеолитных систем, сочетающих в себе свойства этих цеолитов, и изучение их физико-химических характеристик.

Целью данной работы было изучение термической стабильности широкопористых высококремнистых цеолитов BEA, MOR и бицеолитных систем BEA/MOR с различным содержанием цеолитных фаз.

Цеолиты получены гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмосиликатных гелей  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{TEABr} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  при температуре 140 °C. В качестве темплата использовали бромид тетраэтиламмония (TEABr), который при варьировании щелочности и состава кристаллизуемого геля позволяет целенаправленно получать либо цеолит BEA, либо цеолит MOR, либо бицеолитный материал BEA/MOR.

Структуру образцов оценивали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Идентификацию соединений проводили согласно [1, 2]. Процентное соотношение фаз цеолитов BEA и MOR в синтезированных образцах определяли по калибровочным образцам, представляющим собой механические смеси чистых фаз цеолитов BEA и MOR. Для составления механических смесей использованы эталонные образцы компании Zeolyst International: BEA CP 811 TL, MOR CBV-21A.

В результате эксперимента нами были получены образцы кристаллического материала, соответствующие следующему фазовому составу: BEA(100%BEA), BEA/MOR-1(90% BEA+10%MOR), BEA/MOR-2(60%BEA+40%MOR), BEA/MOR-3 (30%BEA+70%MOR), MOR(100%MOR).

Морфологию полученных образцов исследовали на двухлучевом сканирующем электронном и ионном микроскопе JEOL JIB-24500. Изучение термических характеристик образцов цеолитов осуществляли комплексным термическим анализом. Исследование выполняли на приборе фирмы NETZSCH в интервале температур от 20 до 850 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин с использованием навесок до 30 мг.

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические снимки образцов цеолитов BEA, MOR и BEA/MOR, полученных с бромидом тетраэтиламмония.

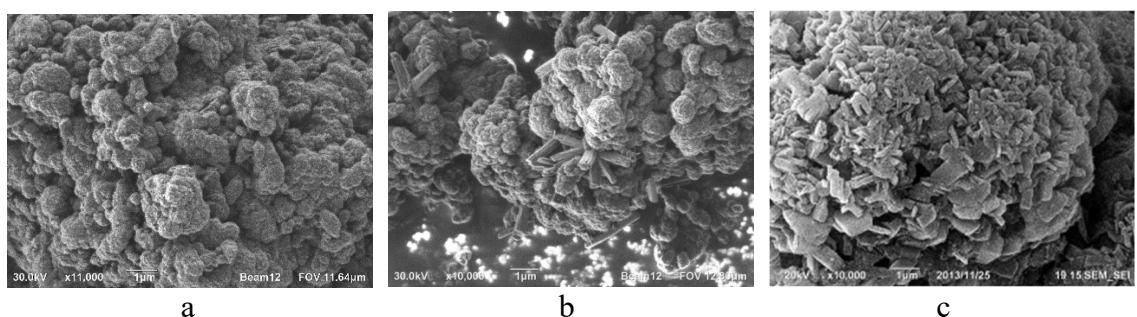


Рисунок 1. Электронно-микроскопические снимки цеолитов: BEA (а), BEA/MOR (б), MOR (с)

Поскольку в процессе эксплуатации катализаторы периодически подвергаются воздействию высоких температур (например, при регенерации), термическая стабильность цеолита играет немаловажную роль. Результаты исследования термической стабильности цеолита BEA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ ) представлены на рисунке 2. Показано, что кристалличность образца резко снижается после его прокалки при температурах 600-800 °C, а при температуре 1000 °C происходит полное разрушение кристаллической решетки цеолита

BEA, в то время как образцы с более высоким силикатным модулем сохраняют свою кристаллическую структуру при термообработке до 1000 °C, что согласуется с результатами работы [3].

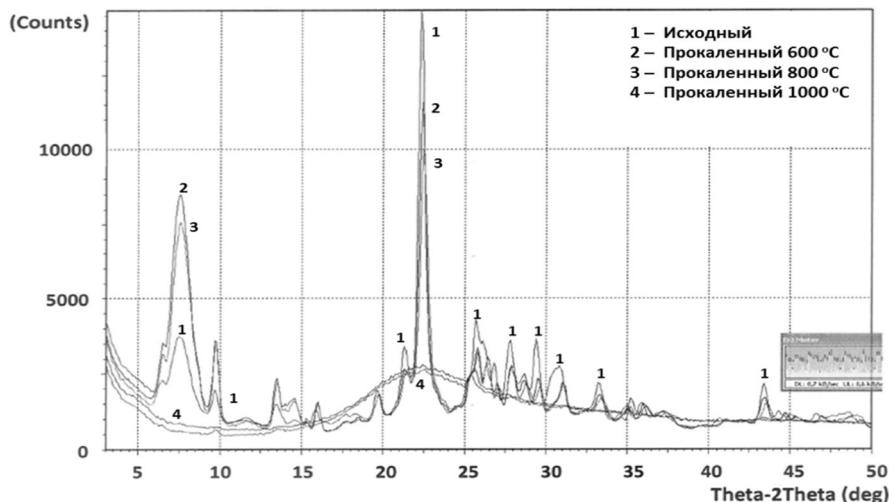


Рисунок 2. Дифрактограммы образца цеолита BEA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15$ ), прокаленного при температурах 600-1000 °C.

Исследование образцов методом дифференциального термического анализа (таблица 1, рисунок 3) показало для всех образцов наличие эндотермического эффекта при температуре 120-130 °C, соответствующего удалению кристаллизационной воды, и экзотермических эффектов в интервале температур 270-680 °C, соответствующих удалению темплата. Количество экзотермических эффектов уменьшается с увеличением количества фазы морденита в образцах. Так, на кривых ДТА образцов BEA и BEA/MOR-1 присутствуют три экзотермических эффекта с максимумами при 420, 470 °C и 590, 570 °C (таблица 1). Сдвиг третьего экзо-эффекта в образце BEA/MOR-1 в более низкотемпературную область, по сравнению с образцом BEA, можно объяснить структурными различиями цеолитов BEA и MOR – удаление темплата из одномерных каналов морденита происходит легче, чем из трехмерных каналов цеолита BEA.

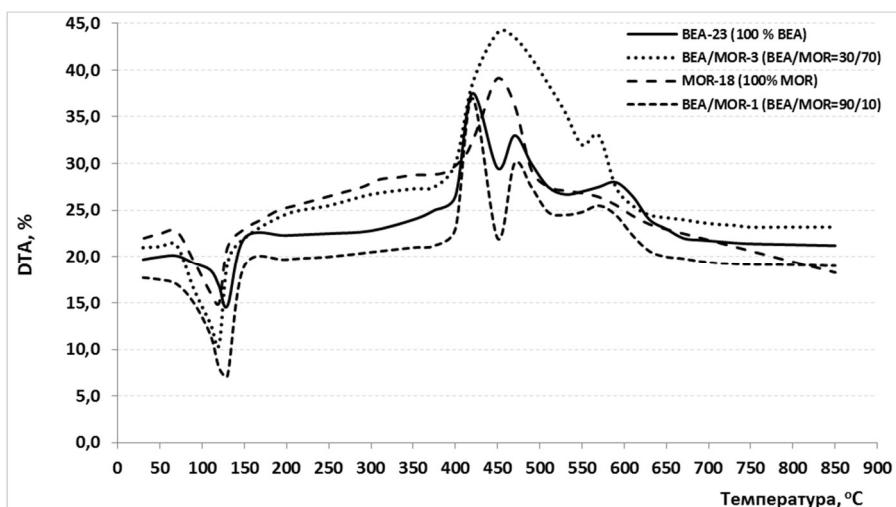


Рисунок 3. Кривые ДТА, полученные для исследуемых образцов цеолитов

Таблица 1. Потери массы по данным дифференциального термического анализа

Образец	BEA		BEA/MOR-1		BEA/MOR-3		MOR	
	T, °C	Потеря массы, %						
Эндотерм. эффект	130	14,8	130	27,2	120	10,77	120	9,34
	130-180	3,64	130-210	6,93	120-180	4,15	120-180	3,95
	180-290	0,54	210-340	0,80	180-270	1,62	180-370	2,26
Экзотерм. эффект	290-450 (420)	6,55	340-430 (420)	4,00	270-500 (450)	7,76	370-510 (450)	8,16
Экзотерм. эффект	450-510 (470)	2,00	430-500 (470)	2,13	500-555 (-)	1,24	510-560 (-)	1,10
Экзотерм. эффект	510-680 (590)	3,63	500-660 (570)	2,41	555-650 (570)	0,92	560-650 (-)	0,85
	680-850	0,73	660-850	0,40	650-850	1,08	650-850	1,63
<b>Суммарная потеря массы</b>	<b>130-850</b>	<b>17,09</b>	<b>130-850</b>	<b>16,67</b>	<b>120-850</b>	<b>16,77</b>	<b>120-850</b>	<b>17,95</b>

На кривой ДТА образца BEA/MOR-3 присутствует 2 экзотермических эффекта с максимумами при 450 и 570 °C. При этом наблюдается сдвиг первого и второго экзо-эффектов в более высокотемпературную область по сравнению с образцом BEA, что можно объяснить большей степенью связанности катионов TEA<sup>+</sup> с атомами решеточного алюминия, если предположить образование смешанных кристаллов BEA/MOR по механизму прорастания цеолита MOR в решетку цеолита BEA [4]. На кривой ДТА образца MOR присутствует только один экзотермический эффект, максимум которого соответствует 450 °C. Суммарные же потери массы в интервале температур 120-850 °C для всех трех образцов примерно одинаковые и находятся в пределах 16-18%, что согласуется с составом исходных алюмосиликатных гелей.

Таким образом, показано, что термостабильность цеолитов BEA и MOR зависит от их силикатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а бицеолитных материалов BEA/MOR определяется соотношением фаз исходных цеолитов в составе бицеолитного композита.

1. PDF/Powder Diffraction File. Hanawaet Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1-42, 1992.
2. Treacy M.M.J., Higgins J.B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Fourth Revised Edition. – ELSEVIER. – 2001 – 586 p.
3. Beyer, H.K. Dealumination Techniques for Zeolites / H.K. Beyer // Molecular Sieves. – 2002. – V.3. – P. 203-255.
4. Qi, X. Studies on the crystallization process of BEA/MOR co-crystalline zeolite / X Qi, D. Kong, X. Yuan, Z. Xu, Y. Wang, J. Zheng, Z. Xie // Journal of Materials Science. – 2008. – V. 43. – P. 5626-5633.

**SKOTNIKOVA M.A. KINETICS OF STRUCTURALLY-PHASE TRANSFORMATIONS  
OF VACANCY-SUPERSATURATED SOLID SOLUTIONS OF TITANIUM AT  
HEATING**

**Skotnikova M.A., Paitova O.V.**

Russia, St.-Petersburg, «Peter the Great St.-Petersburg Polytechnical University»

[skotnikova@mail.ru](mailto:skotnikova@mail.ru)

*In this work, by means of the microcalorimetric, dilatometric, thermal analysis and a high-temperature metallography, the regularities of structural and phase transformations of vacancy-supersaturated of titan solid solutions were investigated at heating in a wide temperature-time interval and their influence on mechanical properties were studied.*

**КИНЕТИКА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВАКАНСИОННО-  
ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНА ПРИ НАГРЕВЕ**

**Скотникова М.А., Пайтова О.В.**

Россия, Санкт-Петербург, «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

[skotnikova@mail.ru](mailto:skotnikova@mail.ru)

*В данной работе с помощью микрокалориметрического, дилатометрического, термического анализа и высокотемпературной металлографии исследовались закономерности структурных и фазовых превращений вакансационно-пересыщенных твердых растворов титана при нагреве в широком температурно-временном интервале и их влияние на механические свойства.*

Известно, что значительные внутренние напряжения в титановых сплавах возникают при их металлургическом переделе под влиянием термических и механических воздействий. Вероятно поэтому на практике при производстве титановых изделий и полуфабрикатов (особенно больших толщин) нередко сталкиваются с неоднозначностью и нестабильностью механических свойств, несмотря на близкие режимы обработки. Особенно чувствительными к напряжениям оказываются вязко-пластические свойства [1-4].

Материалом для исследования служили плоские деформированные заготовки из двухфазных промышленных титановых сплавов средней прочности, систем Ti-Al-V; Ti-Al-V-Mo; Ti-Al-V-Zr. Заготовки были получены в результате деформации со степенью 80%, в  $\beta \div (\alpha + \beta)$ -областях и последующего ускоренного охлаждения (исходное состояние). После этого заготовки повторно нагревали в интервале температур от 300 до 1100°C и выдержках от 15 мин до 500 часов с охлаждением на воздухе.

Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей структурных и фазовых превращений в сплавах титана в широком температурно-временном интервале и их влияние на механические свойства.

Характерно, что в исследованных сплавах после горячей деформации и ускоренного охлаждения формировались неравновесные  $\beta(\alpha)$ - и  $\alpha(\beta)$ -твердые растворы, которые, находясь в упруго - напряженном состоянии, оказались пересыщены вакансиями, а также,  $\alpha$ - и  $\beta$ -стабилизирующими элементами, и были склонны к распаду. При последующем нагреве для своей самоорганизации и перехода к относительному равновесию, система реализует два релаксационных механизма: структурный и концентрационный. Структурная релаксация осуществляется атомами основы и проявляется в виде структурных превращений по механизму отдыха, полигонизации и рекристаллизации. Концентрационная релаксация проявляется в перераспределении атомов

другого сорта - легирующих элементов, примесных атомов и вакансий и способствует фазовым превращениям [5].

Показано, что полиморфное превращение и распад неравновесных твердых растворов со свойственным им составом развивались в соответствующих им температурно-временных интервалах. Распад проходит через 3 стадии: микрорасслоения, формирования когерентных предвыделений и обособления фазы нового состава. Далее проходила гомогенизация (выравнивание химического состава) частиц твердых растворов с равновесной концентрацией легирующих элементов и вакансий.

Результаты исследования представлены на рис. 1 в виде кривых изменения коэффициента линейного расширения, рис. 1а, и теплового микропотока, рис. 1б, в процессе нагрева образцов со скоростью 2,4 и 0,55 °С/мин, соответственно. Всеми методами были зафиксированы температурно-временные интервалы, последовательно сменяющих друг друга процессов.

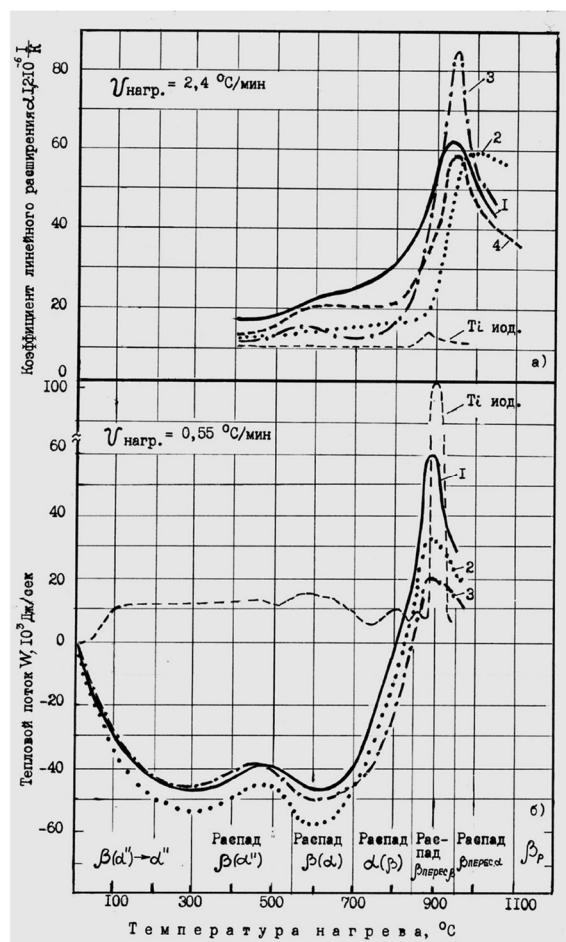


Рис.1. Дилатометрические (а) и микрокалориметрические (б) кривые исследованных титановых сплавов

$\beta$ -стабилизирующих элементов в вакансационную гексагональную подрешетку (начало III стадии).

Начиная с температуры 300 и 600°C, наблюдали увеличение коэффициентов линейного расширения и тепловых микропотоков. Максимумы такого "распухания" образцов, сопровождающегося интенсивным теплопоглощением при температурах 500 и 900°C, совпадали с температурно-временными интервалами распада вакансационно-пересыщенных  $\beta(\alpha)$ - и  $\beta_{\text{перес.}}$ -твердых растворов с ОЦК-решеткой, соответственно, на стадии микрорасслоения (конец I стадии).

При дальнейшем увеличении температуры наблюдали уменьшение коэффициентов линейного расширения и тепловых микропотоков. Максимумы сокращения размеров образцов, сопровождающихся интенсивным тепловыделением при температурах 600 и  $T_{\text{пп}}$ °С ( $T_{\text{пп}}$  – температура полиморфного превращения), совпадали с температурно-временными интервалами распада вакансационно-  $\beta(\alpha)$ - и  $\beta_{\text{перес.}}$ -твердых растворов на стадии окончания формирования двух когерентных подрешеток и их "схлопывания" в результате релаксационного перераспределения избыточных  $\alpha$ - и

После старения материалы испытывали при комнатной температуре на растяжение и ударный изгиб, рис. 2. Было показано, что низкотемпературное снижение характеристик прочности ( $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_b$ ) и пластичности ( $\delta$ ,  $\psi$ ), рис.2а имели место на стадии микрорасслоения пересыщенного вакансиями  $\beta(\alpha)$ -твердого раствора (конец I стадии). Наиболее чувствительными к внутренним напряжениям, возникающим в результате  $\beta(\alpha)$ -распада, оказались результаты испытания на ударный изгиб, рис. 2б. С понижением температуры снижение ударной вязкости начиналось позже и продолжалось более длительный промежуток времени. Наименьшие значения достигались при распаде остаточного  $\beta(\alpha)$ -твердого раствора на стадии окончания формирования когерентных предвыделений (конец II стадии). Далее на III стадии в результате релаксационного перераспределения избыточных  $\alpha$ -стабилизирующих элементов в вакансационную гексагональную подрешетку и "схлопывания", формировались и обособлялись частицы относительно равновесной гексагональной  $\alpha_\beta$ -фазы, при этом наблюдали увеличение вязко-пластических свойств титановых сплавов.

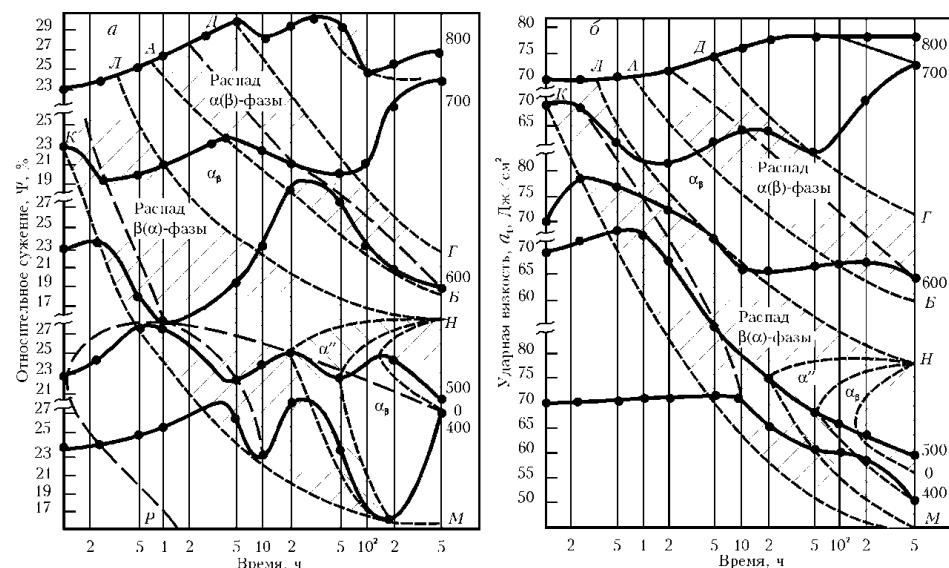


Рис.2. Влияние низкотемпературного распада на температурно-временные зависимости пластичности (а) и ударной вязкости (б) сплавов титана (цифры обозначают температуры испытаний)

В настоящее время природа формирования и устойчивости неравновесных твердых растворов замещения в металлах, пересыщенных вакансиями до конца еще не выяснена. В работах [8-10] авторы рассматривают вакансию как вторую компоненту, что влияет не только на кинетику, но и на термодинамику фазовых превращений.

Из анализа полученных результатов можно предположить, что для двухфазных вакансационно-пересыщенных титановых сплавов, находящихся в температурно-временном интервале ниже 500°C, межузельные атомы и легирующие элементы малоподвижны и концентрационная релаксация системы проявляется главным образом в микрорасслоении по вакансиям. Диффузионные механизмы сменяются сдвиговыми и осуществляются с помощью мартенситного превращения, двойникования или перехода вакансационно-пересыщенного и упорядоченного ОЦК-кристалла в  $\omega$ -состояние с гексагональной решеткой. Такие процессы создают поля высоких внутренних напряжений – "концентраторы", которые могут вызвать дрейфовое атомно-кристаллическое

перераспределение межузельных атомов и легирующих элементов. Низкотемпературное старение при температуре ниже 550°C наиболее полно обнажает дрейфовые микросегрегационные формирования, которые при более высоких температурах маскируются диффузионным перераспределением атомов основы, примесей и легирующих элементов [6-7].

Таким образом, в титановых сплавах процессы структурной и концентрационной релаксации являются многостадийными, и обрыв обработки из различных температурно-временных интервалов приводит к изменению при комнатной температуре морфологии структуры, а также степени дефектности и легированности твердых растворов. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный режим термической обработки. Нагрев в верхней части  $\alpha$ - области в температурном интервале 780-840°C, длительностью 5 часов с последующим охлаждением на воздухе, позволил значительно повысить вязко-пластические свойства титановых сплавов при заданном уровне прочности.

1. Skotnikova M.A. Crystallogeometrical model of supersaturation of high-temperature bcc-modification of Ti with vacancies. Metallovedenie & Termicheskaya Obrabotka Metallov Issue 3, March 1998, Pages 22-24.
2. Skotnikova, M.A., Viracheva, V.A., Shkidchenko, I.V., Snetkov, V.V. Effect of hydrogen on the structure and properties of pseudo- $\alpha$ -titanium alloy (1993) Metal Science and Heat Treatment, 35 (12), pp. 677-681.
3. Parshin A.M., Skotnikova M.A. Decomposition Diagram and regime Heat treatment of double-phase Titanium alloys. (1997) Metal Science and Heat Treatment, 39 (7-8), pp. 310-314.
4. Skotnikova M.A., Ushkov S.S. Decomposition of Nonequilibrium Solid Solutions and Mechanical Properties of Titanium Alloys //Titanium-99. Science and Technology, Saint Petersburg, Russia, 1999, v.1, p.414-421.
5. Skotnikova, M.A. A crystallographic model of vacancy-supersaturation of the high-temperature b.c.c. modification of titanium (1998) Metal Science and Heat Treatment, 40 (3-4), pp. 112-114.
6. Skotnikova M.A., Syscikov V.I., Ushkov S.S. Influence of atmospheric impurity on low-temperature decomposition nonequilibrium solid solutions of titanium alloys. // Eighth World Conference "Titanium 95", Birmingham, UK, 1996, p. 216-222.
7. Skotnikova, M.A., Radkevich, M.M., Mironova, E.V., Sokolov, A.V. Effect of boron microadditives on the anisotropy of mechanical properties of flat preforms from titanium alloys (2014) Metal Science and Heat Treatment, 55 (9-10), pp. 540-549.
8. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Хон Ю.А. и др. Атом-вакансационные состояния в кристаллах // Изв. вузов. Физика. - 1982, № 12, с. 5 - 10.
9. Хачатуян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука.–1974.– 384 с.
10. Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Колпачев А.А. Диаграмма состояния металлов – вакансии // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1976, №4, с.87-91.

# SMETANA B. THERMOPHYSICAL AND THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF LOW CARBON STEEL

Smetana B., Zlá, S., Kawuloková, M., Kalup, A., Dobrovská, J., Martiník, O., Dostál, P., Drozdová, L.

Czech Republic (EU), Ostrava, VŠB-Technical University of Ostrava (VŠB-TUO), Faculty of metallurgy and materials engineering (FMME), Department of physical chemistry and theory of technological processes (DPCHTTP), Ostrava-Poruba, 17. Listopadu 15/2172, 70833,

[bedrich.smetana@vsb.cz](mailto:bedrich.smetana@vsb.cz)

*The paper deals with the study of thermo-physical properties of selected real steel grade (0.16 wt.% C, 0.7 wt.% Mn and 0.2 wt.% Si) in wide temperature region 20-1600 °C, in solid and also liquid phase (melt). The work is mainly focused on phase transition temperatures and heat capacities (apparent heat capacity), particularly liquidus ( $T_L$ ) and solidus ( $T_S$ ) temperatures, eutectoid transition ( $T_E$ ), alfa-gamma ( $T_{\alpha\gamma}$ ) and magnetic transition ( $T_C$ ).*

It is necessary, for each steel production company, to improve and optimize production processes continuously to compare favourably with other competitors. The better control of the entire steel production cycle from selection of raw materials quality through proper control of primary and secondary metallurgy processes, and finally, the optimum setting of casting and solidification conditions, is necessary for modern competitive steel making company (e.g. thermal and chemical homogenization of the melt [1] or filtration of steel,...). To improve and optimize the technological processes of steel production is it necessary to know, among others, the proper material data. One of many important data for steel production process is phase transition temperatures (from low and also high temperature region up to 1600 °C). In low temperature region the phase transition temperatures (eutectoid transformation,  $\alpha$ - $\gamma$  transition, temperature of Curie point etc., which are important for subsequent heat and mechanical treatment) are very important [2]. In the high temperature region the temperatures of solidus and liquidus are the most important [3, 4]. They are mainly important for setting of casting conditions. Besides transition temperatures the heat capacity [5] and the latent heats play also the key role [6]. They are mainly important as an input quantity for simulation of real technological processes related to steel production, for SWs like PROCAST [5] etc.

Various thermal analysis methods were used for obtaining of experimental data: "direct" Thermal analysis (TA), Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (3D DSC). Experimental systems NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, Setaram SETSYS 18<sup>TM</sup> and Setaram MHTC (Multi High temperature Calorimeter) were used for experimental study. Theoretical study of analysed steel grade was performed using IDS SW (Solidification Analysis Package) and thermodynamic SWs COMPUTHERM and THERMO-CALC with database TCFE8. Experimental and theoretical data were compared and discussed. Key transition temperatures were evaluated from curves presented in Figures 1-4. Apparent heat capacity is presented in Figure 5. Values of transition temperatures present in Tables 1-3.

Phase transition temperatures were obtained (raw) and consequently corrected with respect to the melting temperatures of standards (5N purity metals) and with respect to the experimental conditions. Temperatures of liquidus ( $T_L$ ) are almost the same in the case of heating process. If focused on cooling process,  $T_L$  are slightly lower (undercooling of samples) than values obtained at heating. Theoretical (IDS, Computherm, Thermo-Calc) values of liquidus are about few degrees higher than experimental values except of values calculated by steel plant producer, Table 2. In the case of solidus temperatures ( $T_S$ ) the differences are bigger, see values obtained by TA and DTA, also heating and cooling (differences up to 20 °C). The lowest

theoretical value of  $T_s$  was obtained by IDS. All theoretical values (1477-1486 °C) are in the interval of experimental values of  $T_s$  (1469-1489 °C).

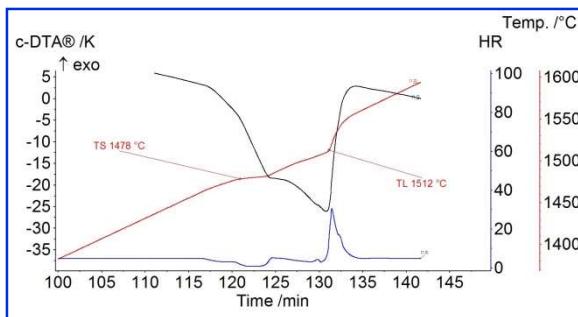


Figure 1. Heating curve of analysed steel.

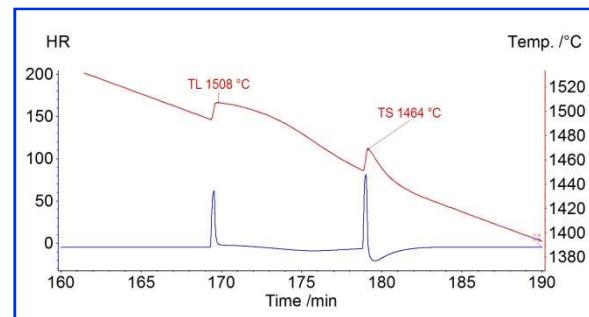


Figure 2. Cooling curve of analysed steel.

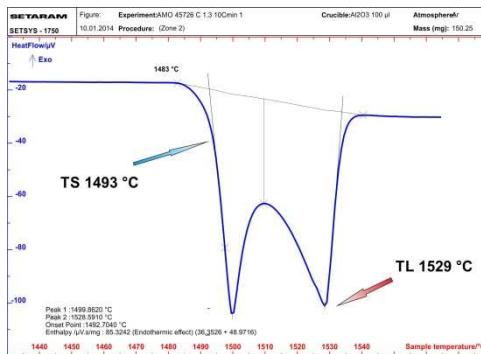


Figure 3. DTA curve of analysed steel, HT-region.

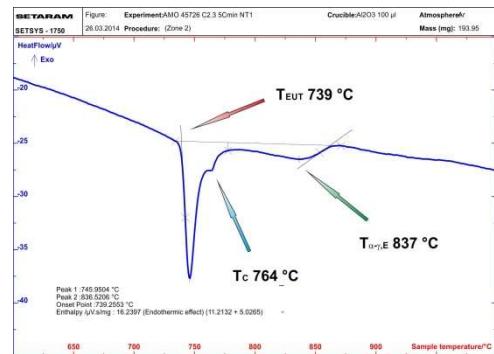


Figure 4. DTA curve of analysed steel, LT-region.

Table 1. Experimental solidus and liquidus temperatures.

Method	Steel sample	Experimental values			
		Regime - Regime Rate			
		H*		C**	
TA <sup>1</sup>	1	1481	1515	1467	151
	2	1481	1516	1469	151
DTA <sup>2</sup>	3	1490	1514	-	-
	4	1488	1516	-	-
	5	1488	1514	-	-
Statistics	Mean value (DTA)	1489	1515	-	-
	Standard deviation (DTA)	0.9	0.9	-	-
	Variation coefficient (DTA)	0.06	0.06	-	-

<sup>1</sup>TA - "Direct Thermal Analysis", \*H - heating (5°C/min.).

<sup>2</sup>C - cooling (5°C/min.).

<sup>2</sup>DTA - Differential Thermal Analysis (10°C/min.).

Table 2. Theoretical solidus and liquidus temperatures.

Theoretical values						Steel Plant Produce	
IDS <sup>1</sup>		Computherm <sup>2</sup>		Thermo-Calc <sup>3</sup>			
Equilibrium values							
T <sub>s</sub>	T <sub>l</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>l</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>l</sub>	T <sub>l</sub>	
1477	1518	1486	1518	1484	1519	1512	
						1513	

<sup>1</sup>SW IDS, el. not included in to the calculation: V, Ti, B, Nb, Sn, Al<sub>rozp</sub>, N<sub>spal</sub>, O<sub>spal</sub>.

<sup>2</sup>Thermodynamic SW Computherm, el. not included in to the calculation: B, Sn, Al<sub>rozp</sub>, N, O.

<sup>3</sup>Thermodynamic SW Thermo-Calc, el. not included in to the calculation: B, Sn, Al<sub>rozp</sub>, N, O.

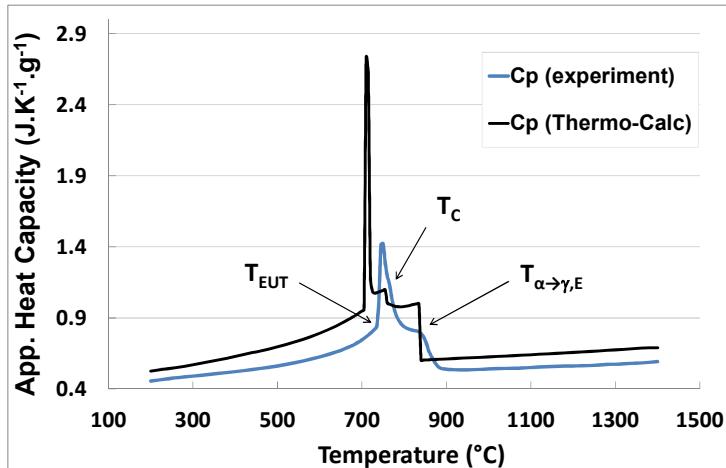


Figure 5. Apparent heat capacity, 200-1400 °C

Eutectoid transformation was detected by DTA analysis and corresponding transition temperature was determined ( $T_{EUT}$ ). Also Curie temperature ( $T_c$ ) and alfa-gamma transition termination ( $T_{\alpha \rightarrow \gamma, E}$ ) temperatures were evaluated from DTA curves. Summary of experimental and calculated ( $T_{EUT}$  and  $Ae_3$  – equilibrium temperature  $A_3$ ) values of these temperatures presents in Table 3.

Table 3. Experimental and theoretical transition temperatures in low temperature region.

Method	Steel sample	Experimental values			Theoretical values				
		$T_{EUT}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_{\alpha \rightarrow \gamma, E}$ (°C)	IDS <sup>1</sup>	Thermo-Calc <sup>2</sup>	$T_{EUT}$		
DTA <sup>1</sup>	6	737	762	836	835	840	709		
	7	737	762	836					
	8	737	762	834					
Statistics	Mean value	<b>737</b>	<b>762</b>	<b>835</b>	<sup>1</sup> SW IDS, el. not included in to the calculation:				
	Standard deviation	0	0	1	V, Ti, B, Nb, Sn, Alrozp., Nspal., Ospal.				
	Variation coefficient	0.02	0.02	0.12	<sup>3</sup> el. not incl. in to the calc.: B, Sn, Al <sub>rozp.</sub> , N, O.				

<sup>1</sup> DTA - Differential Thermal Analysis (5 °C/min.).

Temperature of start of gamma formation (FCC-phase formation)  $T_{EUT}$  is 737 °C and this is about 28 °C higher than calculated by Thermo-Calc. Temperature of Curie point  $T_c$  is 762 °C. Theoretical value of  $T_c$  was not possible to calculate using IDS and was not calculated by Thermo-Calc SW. Very good agreement (as in the case of  $T_L$ ) was achieved in the case of termination of FCC-phase creation (end of alfa-gamma transition). Experimental value is 835 °C, calculated ( $Ae_3$ ) by IDS 835 °C and by Thermo-Calc 840 °C.

Apparent heat capacity is presented in Figure 5. Experimental and theoretical values are compared in the temperature region between 200-1400 °C. Heat capacities have the same trend and are close to each other in the temperature region from 200 to 700 °C. Theoretical values demonstrate steeper grow trend in this temperature region. Between 700 and 900 °C there are phase transitions (discussed above). There are visible some differences in the heat effects

progress, but all mentioned phase transitions are visible with smaller or greater shift. Above the temperature 900 °C Cp values (theoretical and experimental) show the same trend. Theoretical values are slightly shifted to higher ones.

Differences between experimental and theoretical values (in case of phase transition temperatures and also heat capacities) could be caused with high probability by calculation alone or/and by experiment alone. Calculated values correspond to the equilibrium state with only selected phases (FCC, BCC, Fe<sub>3</sub>C and liquid) and incomplete chemical composition. Contrary to that experimental values have not to correspond fully to the equilibrium state. But, it can be said, that the real sample is analyzed (whole chemical composition and all phases are included). More about calculations and simulations could be found e.g. [7].

Liquidus, solidus and other phase transition temperatures were obtained experimentally and theoretically. In some cases quite good agreement was achieved e.g.: in case of liquidus temperature and in case of termination of alfa-gamma transition (Ae<sub>3</sub> temperature). Apparent heat capacity was also measured and calculated. Same trends in dependence on temperature were observed for experimental and theoretical values, mild shift of experimental values to the higher ones was observed and also the shift of phase transitions is visible. It is presupposed that experimental values will be discussed for next implementation into the real technological process directly (e.g.: T<sub>L</sub>, Ae<sub>3</sub> temperature) or via a simulation and subsequently optimization of real casting process (in case of T<sub>L</sub>).

This paper was created on the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering in the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre–Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, TAČR project No. TA03011277 and student projects SP2016/90 and SP2016/103.

1. TKADLEČKOVÁ, M. et al. *Archives of metallurgy and materials*. 2013, vol. 58, no. 1, p. 171-177.
2. RUSZ, S. et al. *Metalurgija*. 2013, vol. 52, no. 4, p. 525-528.
3. ŽALUDOVÁ, M. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, no. 1, p. 465-471.
4. ZLÁ, S. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2012, vol. 110, no. 1, p. 211-219.
5. SMETANA, B. et al. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2013, vol. 112, no. 1, p. 473-480.
6. SMETANA, B., et al. In *METAL 2011: Proceedings of 20th International Metallurgical and Materials Conference, 2011 Brno. Czech Republic*. Ostrava: TANGER, spol. s r.o., 2011. p. 486-491.
7. ANDERSSON, J.O. et al. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. *Calphad*. 26, 273-312.

## **SMIGELSKYTE A. INFLUENCE OF INITIAL MIXTURE PRESSING PRESSURE ON OPC CLINKER MINERAL COMPOSITION AND HEAT FLOW**

**Smigelskyte A., Siauciunas R.**

Department of Silicate Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, LT–50270 Kaunas, Lithuania. E-mail address: agne.smigelskyte@ktu.edu

*In this work, the results of pressing pressure influence on Ordinary Portland cement (OPC) clinker mineral formation and heat flow evaluating calcination temperature and duration were determined using industrial initial mixture for OPC burning. Cementitious binder samples were pressed to 4-20 MPa and calcined at temperatures of 1300, 1350, 1400 and 1450 °C for 20, 40 and 60 min. Raw materials and products were analysed by chemical, XRD, Rietveld and STA analyses. Heat release of the products during hydration reactions was determined by isothermal microcalorimetry. It was determined that sample pressing at yet low pressure (4 MPa)*

*accelerates synthesis of clinker minerals, decreases amount of free CaO by ~ 0.5 % and slightly intensifies hydration reactions compared to powder ones.*

Ordinary Portland cement (OPC) based concrete is the highest manufactured product on Earth in terms of volume [1] while its annual worldwide production is approaching 4 billion tonnes [2]. OPC is the most popular binder used in concrete for construction because of its durability, completeness and relatively low cost [3], however, all stages of OPC manufacture have negative impact on the environment. Cement plants cause 5–7 % of global CO<sub>2</sub> emissions, while ~ 900 kg of CO<sub>2</sub> is emitted to the atmosphere for producing one ton of cement [4]. Furthermore, about 111 kWh of electric energy is used to produce one ton of cement while most of this energy is used for thermal treatment of the clinker [5].

Due to the following reasons, it is a matter of great importance to seek for alternative approaches to reduce the adverse effects of the OPC manufacturing in an attempt to attain sustainable development. One of the ways of lowering energy consumption is to reduce clinker calcination temperature by 75–100 °C. This can be achieved by increasing the contact surface area of the reactants.

In this work, the results of pressing pressure influence on OPC clinker mineral formation and heat flow evaluating calcination temperature and duration were determined using industrial initial mixture for OPC burning. Cementitious binder samples were prepared from SC “Akmenes cementas” initial mixture for OPC burning and “Nikiforovo” clay (Ukraine) to adjust the saturation coefficient of the clinker. The samples were pressed to 4–20 MPa and calcined at temperatures of 1300, 1350, 1400 and 1450 °C for 20, 40 and 60 min. Raw materials and products were analysed by chemical, XRD, Rietveld and STA analyses. Heat release of the products during hydration reactions was determined by isothermal microcalorimetry.

It was determined, that sample pressing at yet low pressure (4 MPa) accelerates synthesis of clinker minerals. In unpressed samples, calcined at 1300 °C for 20 min, the amount of C<sub>3</sub>S was 29.28 % (Table 1). Due to pressing at yet low pressure, amount of this main clinker mineral increased to 33.44 %. The obtained results were complimented by free lime investigation, which showed that the amount of free CaO decreased from 8.25 % to 8.04 % (Table 2). However, further increase of pressure had no major influence, as the data of the samples pressed at various pressures were very similar: the amount of C<sub>3</sub>S was in a range of 33–34 % and the amount of free CaO varied around 8 %.

**Table 1** Clinker mineral composition of samples calcined at 1300 °C for 20 min dependence on pressing pressure

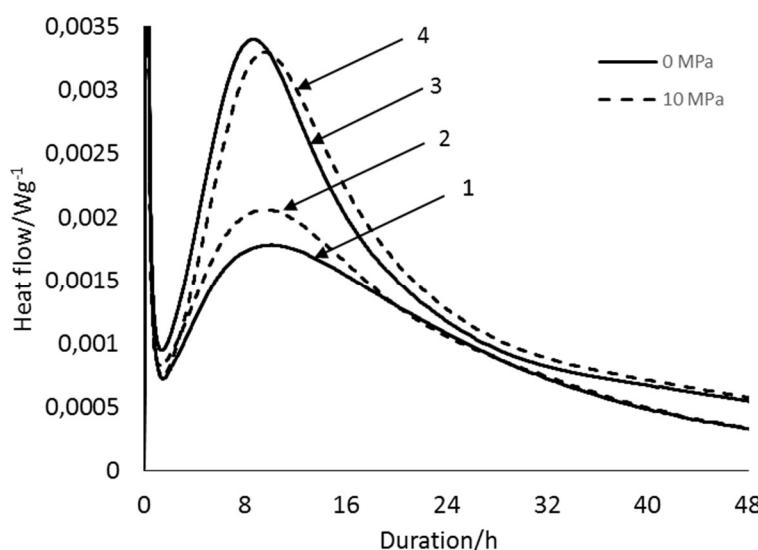
Pressing pressure, MPa	Compound, %						
	C <sub>3</sub> S	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	CaO	γ-C <sub>2</sub> S
0	29.28	29.10	6.74	10.83	3.60	7.55	12.90
10	33.44	29.59	7.15	10.34	4.01	7.29	8.18

**Table 2** Free CaO amount (%) in samples after calcination

Pressing pressure, MPa	Temperature, °C	1300		1350		1400		1450	
		Duration, min	20	40	60	20	20	20	20
0			8.25	7.42	7.23	2.89	1.60	0.75	
4			8.04	7.06	6.89	2.11	1.15	0.61	
10			7.85	7.03	6.42	2.29	1.12	0.59	

Similar result was obtained with extended combustion duration – pressing samples at yet low pressure, the amount of free CaO decreased by ~ 0.5 % but further pressure increase had no

significant influence. Far greater impact had the increase of temperature itself. In samples calcined at 1350, 1400 and 1450 °C for 20 min, the amount of free CaO decreased respectively to 2.89; 1,6 and 0.75 %.



**Fig. 1** Heat evolution rate of powder (solid line) and pressed to 10 MPa (dashed line) samples calcined at 1300 °C (curve 1, curve 2) and 1400 °C (curve 3, curve 4) for 20 min

unpressed ones calcined at 1400 and 1450 °C.

The highest total amount of cumulative heat ( $324,06 \text{ Jg}^{-1}$ ) was obtained in the samples calcined at 1400 °C for 20 min. Increasing the pressure to 10 MPa enhanced the total amount of cumulative heat at the same temperature to  $331.86 \text{ Jg}^{-1}$ .

According to the results the pressing of pressure influences on clinker mineral formation. Under pressing samples at yet low pressure (4 MPa) the amount of free CaO decreases and the amount of alite increases. Furthermore, mixture pressing has some positive influence on the heat release of the products during hydration reactions as well. Amount of the heat flow in acceleration period in samples calcined at 1300 °C for 20 min increased by 13.59 % and the highest amount of cumulative heat obtained in samples calcined at 1400 °C for 20 min increased by 2.35 % after pressing the samples to 10 MPa. Therefore it is beneficial to press the initial mixture for OPC burning at pressure not higher than 10 MPa to increase its reactivity.

1. T. Gao, L. Shen, M. Shen, L. Liu and F. Chen, Analysis of material flow and consumption in cement production. *J Clean Prod*, vol. 112, no. part 1, pp. 553-565, 2016.
2. M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin and H. Bolio, Sustainable cement production - present and future. *Cement Concrete Res*, vol. 41, no. 7, pp. 642-650, 2011.
3. R. Siauciunas, R. Gedvilas, J. Mikaliunaite and L. Urbonas, Heat flow and strength properties of perspective hydraulic binder material. *J Therm Anal Calorim*, vol. 121, no. 1, pp. 57-65, 2015.
4. E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei and A. Bahadori, Global strategies and potentials to curb CO<sub>2</sub> emissions in cement industry. *J Clean Prod*, vol. 51, pp. 142-161, 2012.

In dissolution period of hydration of powder samples the highest value of heat flow ( $0,0935 \text{ Wg}^{-1}$ ) was obtained in the samples calcined at temperature of 1400 °C for 20 min. Increasing the pressure to 10 MPa leads to minor further increase of heat flow in dissolution period in the samples calcined at 1400 °C to  $0,0938 \text{ Wg}^{-1}$ . Meanwhile the highest amount of heat flow ( $0,00341 \text{ Wg}^{-1}$ ) during acceleration period was obtained in the samples calcined at 1350°C for 20 min. The amount of heat flow in acceleration period in pressed samples (10 MPa) increased in ones calcined at 1300 °C from  $0,00178$  to  $0,00206 \text{ Wg}^{-1}$  (Fig. 1) but remained similar to

5. WBCSD, Global cement database on CO<sub>2</sub> and energy information, 2010. [Online]. Available: <http://www.wbcsdcement.org>.

## **SMIGELSKYTE A. INFLUENCE OF CALCINED MICA CLAY ON THE PORTLAND CEMENT HYDRATION AND HARDENING**

**Kaminskas R., Monstvilaitė D., Smigelskyte A., Valanciene V.**  
Lithuania, Kaunas, University of Technology, rimvydas.kaminskas@ktu.lt

*The possibility of using artificial materials obtained during combustion of mica clay as a pozzolanic additive for Portland cement has been investigated in this work. It was determined that up to 25 wt.% of obtained pozzolana additive increased the compressive strength of the samples cured for 3 and 28 days under normal conditions. This effect is related to the ongoing of pozzolanic reaction and the increasing of the rate of clinker minerals hydration.*

The calcined clay is one of the earliest known pozzolanic materials and depending on the pozzolanic activity of the calcined clay this material allows one to replace a part of cement in concrete to improve long term strength and durability [1, 2]. It has been proposed that the calcining temperature producing the active state is usually in the range of 600 - 800 °C that causes destruction of the crystalline structure of the clay and formation of amorphous silica and alumina [9]. The properties of calcined kaolinitic clay are widely studied. The use of kaolinitic calcined clays, which is an abundant material, has gained importance as an alternative pozzolanic material [3-5]. Much less attention is paid to other origin of the clay, for example mica clay. Usually, mica clay deposits contain a mixture of different clay minerals (kaolinite, illite, montmorillonite, palygorskite and others) and a large proportion of impurities of non-clay materials, such as quartz, calcite, feldspars, mica, anatase and sulphides [3].

Heat treatment of clay materials in a kiln, a process known as calcination, is the most common method to influence on the mineral's pozzolanic reactivity by functionally removing the hydroxyl groups which maintain the layered structure, creating metastable poorly-crystalline anhydrous aluminum silicates [6].

**The aim of this work** was to determine the possibility of using an artificial material obtained during the combustion of mica clay as a pozzolanic additive for Portland cement.

The mica clay was chopped, dried at 100 ± 2 °C for 24 h, and ground using a ball mill to a specific surface area of 30 m<sup>2</sup>/kg. The granules (12 ± 2 mm) of the clay investigated were formed from dried clay, and the powder was later wetted. The water-to-solid ratio of the mixtures was 0.4. The granules that were obtained were dried again at 80 °C for 24 h and then burned at different temperatures for 1 h (heating rate of 10 °C/min). After burning, the obtained samples were crushed by a Fritsch jaw crusher Pulverisette 1 and ground with a Fritsch planetary disc mill Pulverisette 9. The pozzolanic activity of calcined clay was assessed using the modified Chapelle method [7].

Samples (30×30×3 mm) were formed of pure ordinary Portland cement and Portland cement with 5, 10, 15 and 25% (by weight) replacement with obtained additive. Samples were kept in molds at 20 ± 1 °C and 100% humidity during the first day of hydration. After 24 hours of formation, the samples were transferred to deionized water and were stored there for 27 days at 20 ± 1 °C.

The products after hydration were examined by applying a D8 Advance diffractometer for the collection of X-ray powder diffraction (XRD) data, Linseis STA PT1000 – for simultaneous thermal analysis (STA), and TAM AIR III calorimeter – for calorimetric analysis.

The mica clay was calcined at 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C and 1100 °C for 1 h. It was estimated that the clay mineral kaolinite decomposes in the clay burned at 700 °C. When the burning temperature was increased to 800 °C, the decomposition of the carbonates and the structural damage of illite were observed. Also, compared to dried sample the additional formation of hematite and melilite were observed in the sample burned at 800 °C. In the sample calcined at 900 °C, the further damage of illite and formation of melilite, hematite and diopside were estimated. Quartz, melilite, diopside and hematite were found in the clay calcined at 1100 °C.

It was determined that the pozzolanic activity of investigated mica clay depends on the combustion temperature (Fig. 1, a). When burning temperature increases from 700 °C to 900 °C, the pozzolanic activity of calcined mica clay grows from 104 mgCaO/g to 134 mgCaO/g. Further enhancing the combustion temperature has a negative effect on the pozzolanic activity of burned clay. This decrease of pozzolanic activity might be caused by the formation of the inert phase and integration of active SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into the composition of other compounds.

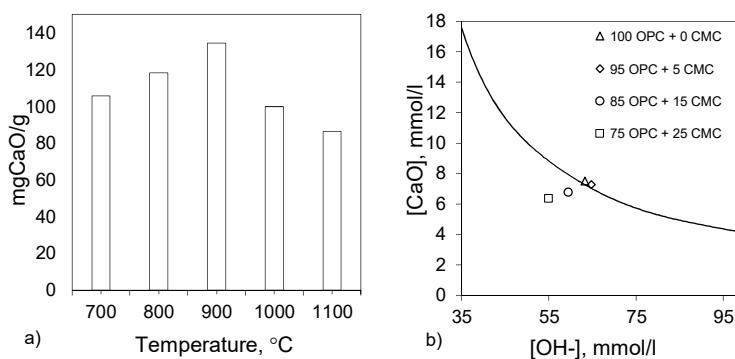


Figure 1. The Results of pozzolanicity tests: (a) – Chapelle method, (b) – Frattini test

In order to ensure the adequacy of Chapelle method, additionally the Frattini test (EN 196-5 [8]) was performed (Fig. 1, b). The Frattini test confirmed that at 900 °C the calcined clay is a pozzolana.

In the next stage of research the influence of calcined at 900 °C mica clay on Portland cement hydration and hardening was investigated. In order to assess the influence of CMC additive on the initial hydration of cement, the measurement of heat evolution during the hydration process (calorimetric analysis) was performed (Fig. 2).

It is determined that the CMC additive has no significant effect on the initial hydration of calcium silicates, but accelerates the reaction of aluminate. Presumably, this heat evolution phenomenon is related to active aluminum compounds that has been formed during the burning of the pozzolanic additive: a greater release of aluminate ions causes a faster consumption of gypsum, leading to an earlier intense exothermic peak for the aluminate reaction.

Investigation of the compressive strength of the samples, in which the content of CMC pozzolana additive varied from 5 to 25 wt.%, showed that this additive had a positive effect on the strength properties of cement. It was estimated (Fig. 3) that after 3 days of hydration, all samples with CMC pozzolana additive had higher compressive strength than that of the OPC samples. The highest compressive strength (approximately 15% higher than that of pure cement) had samples with 5 wt.% additive. When hydration time was increased to 28 days, the compressive strength of the samples with CMC pozzolana additive remained the higher than that of the OPC samples. It should be noted, that after 28 days of hydration the highest compressive strength (86 MPa) had

samples with 10 wt.% CMC additive, and this was more than 5% higher than that of OPC (81.2 MPa) samples.

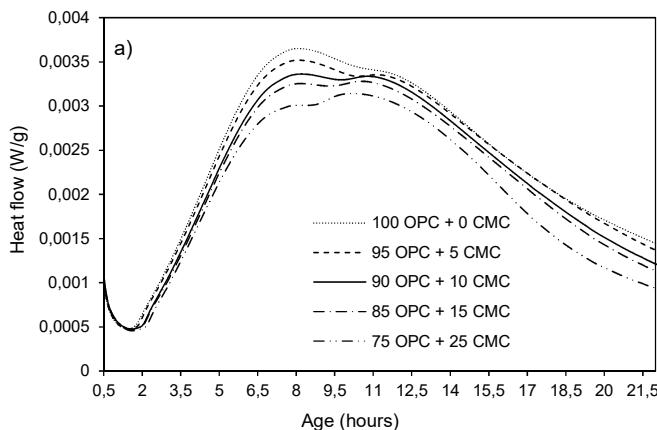


Figure 2. The calorimetric curves of thermal flow in the samples with different amounts of CMC additive.

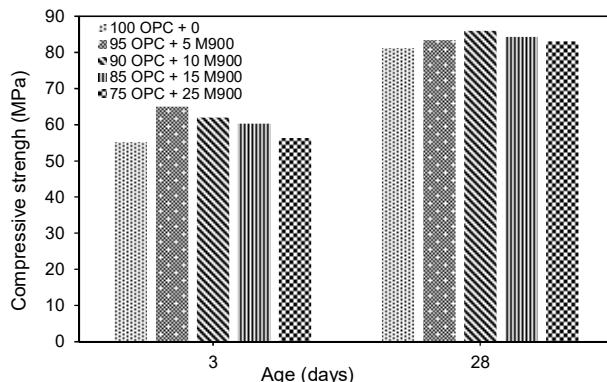


Figure 3. The compressive strength of the cement samples with different amounts of CMC pozzolana additive after 3 and 28 days of hydration.

Pozzolanic activity of investigated mica clay depends on the combustion temperature. The highest pozzolanic activity (134 mgCaO/g) had samples calcined at a 900 °C temperature. Calcined mica clay (CMC) additive had no noticeable effect on the initial hydration of calcium silicates, however significantly accelerated the hydration reaction of aluminates. CMC pozzolana additive up to 25 wt.% increases the compressive strength of samples cured for 3 and 28 days under normal conditions. This effect is related to the ongoing of pozzolanic reaction and the increasing of the rate of clinker minerals hydration.

1. Saikia NJ, Sengupta P, Gogoi PK. Cementitious properties of metakaolin–normal Portland cement mixture in the presence of petroleum effluent treatment plant sludge. *J Cem Concr Res*. 2002;32(11):1717–24.
2. Chakchouk A, Trifi L, Samet B. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. *J Constr Build Mater*. 2009;23:1365–73.
3. Tironi A, Trezza MA, Scian AN, Irassar EF. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. *J Constr Build Mater*. 2012;28:276–81.

4. Habert G, Choupay N, Montel JM, Guillaume D, Escadeillas G. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *J Cem Concr Res.* 2008;75:938-63.
5. Habert G, Choupay N, Escadeillas G, Guillaume D, Montel JM. Clay content of argillites: influence on cement based mortars. *J Appl Clay Sci.* 2009;43:322-30.
6. Sarah C, Lange T, Lamon EL, Riding KA, Juenger M. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Appl Clay Sci.* 2015;108:84–93.
7. Raverdy M, Brivot F, Paillére AM. Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. 1980;3:36–41.
8. BS EN 196-5:2011. Methods of testing cement. Pozzolanicity test for pozzolanic cement.

## **SOROKINA A.R. APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS FOR STUDY OF SN-AG ELECTROLYTIC ALLOYS**

**Mikhailova M.S., Petukhov I.N., Sorokina A.R., Vagin M.S., Dusanyuk V.D.**

Russia, Moscow, Zelenograd, National Research University of Electronic Technology,  
tosckin@yandex.ru

*In the work the co-deposition and layer-by-layer electrochemical deposition of tin-silver alloys of a given composition, with a near-eutectic and peritectic content of the system components were researched. To predict the thermal stability of the deposited material in the further technological operations the thermal characteristics of the electrolytic alloys were studied by DSC.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ SN-AG**

**Михайлова М.С., Петухов И.Н., Сорокина А.Р., Вагин М.С., Дусанюк В.Д.**

Россия, г. Москва, г. Зеленоград, Национальный исследовательский университет «МИЭТ»  
tosckin@yandex.ru

*В работе проведено совместное и послойное электрохимическое осаждение сплавов олово-серебро заданного состава, с околоэвтектическим и перитектическим содержанием компонентов системы. Для прогнозирования термической устойчивости осажденного материала в дальнейших технологических операциях методом ДСК исследованы термические характеристики полученных электролитических сплавов.*

Бессвинцовые припои прочно укрепляют свою позицию в области микроэлектронной промышленности ввиду острых проблем охраны окружающей среды и, как следствие, необходимости получить безопасную перспективную методику сборки интегральных схем (ИС). Поиску альтернативных припоев способствует ужесточение требований к работоспособности узлов пайки, в связи с возрастающей термической нагрузкой на ИС. Прочностные характеристики оловянно-свинцовых припоев при циклических термических нагрузках ухудшаются уже при температуре 125°C, а более высокая температура приводит к пластическим деформациям, диффузии, рекристаллизации и росту зерна внутри узла пайки [1].

Исключение свинца приводит к использованию в качестве припойного материала разнообразных оловосодержащих сплавов [2]. Наиболее перспективными являются бессвинцовые припои на основе систем Sn-Au, Sn-Ag, Sn-Cu. В качестве добавок для понижения температуры плавления материала, а также улучшения смачиваемости покрытий могут быть использованы элементы Zn, Bi, Sb, Ge, In.

Одним из вариантов увеличения плотности расположения выводов микросборок является направленное электрохимическое осаждение компонентов контактных структур [3]. Процесс электрохимического осаждения паяного материала, состоящего из нескольких компонент, может проводиться как из одного электролита, так и последовательно из нескольких электролитов, каждый из которых содержит только один компонент. Важным аспектом прогнозирования термической устойчивости формируемых контактных структур является проведение термического анализа осажденного материала.

В данной работе проведено совместное и послойное электрохимическое осаждение сплавов олово-серебро заданного состава, с окколоэвтектическим и перитектическим содержанием компонентов в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы Ag-Sn (рисунок 1) [4].

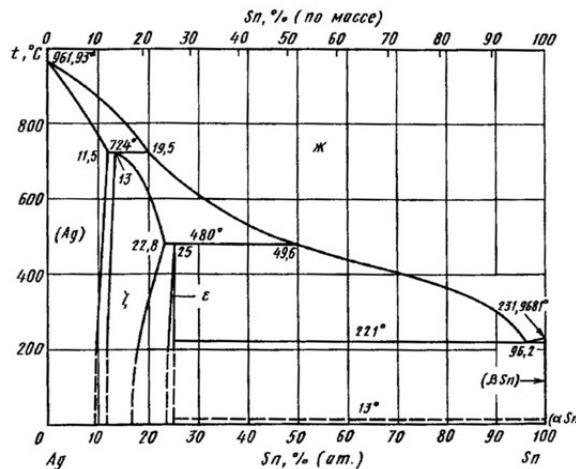


Рисунок 1. Диаграмма состояния системы Ag-Sn.

Анализ возможных фазовых превращений и их тепловых эффектов исследовался методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на DSC 204 F1 Phoenix. DSC теплового потока позволяет измерять термодинамические характеристики (теплота и температура фазового перехода, теплоемкость) твердых и порошкообразных материалов. Технические характеристики используемого ДСК оборудования: диапазон температур: от –180°C до +700°C, диапазон скоростей нагрева: 0,001...200 К/мин, предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры: ±3К, калориметрическая чувствительность: 3...65 мкВ/мВт, чувствительность сенсора: 3,2 мкВ/мВт, предел детектирования: 0,1 мкВт [5].

Измерения проводились на предварительно откалиброванном приборе. Пустой алюминиевый тигель взвешивали на лабораторных аналитических весах METTLER TOLEDO (точность измерения: 0,01 мг) и проводили эксперимент с пустым тиглем, для получения базовой линии, чтобы в дальнейшем не учитывать материал тигля. Для этого в измерительную ячейку, помещали тигель сравнения и пустой тигель и осуществляли нагрев со скоростью 10°C/мин в атмосфере аргона (скорость потока газа 50 мл/мин) в диапазоне температур 25-500°C.

В эксперименте, в качестве подложки для осаждения, использовалась медная фольга. Медь обладает высоким показателем тепло- и электропроводности, характеризуется малой температурой плавления и широкой доступностью, но под воздействием атмосферы покрывается оксидной пленкой. В связи с этим перед началом лабораторных испытаний медные подложки погружались для декапирования на несколько минут в одномолярный раствор серной кислоты.

Для послойного формирования структуры серебро-олово были использованы следующие электролиты и параметры электрохимического осаждения [6-7]:

- для серебра: 0,25 моль/л  $\text{AgNO}_3$ , 2,5 моль/л  $\text{KI}$ , катодная плотность тока – 0,5 А/дм<sup>2</sup>;
- для олова: 0,5 моль/л  $\text{SnSO}_4$ , 1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , катодная плотность тока – 0,25 А/дм<sup>2</sup>.

Данные электролиты просты в приготовлении, обладают хорошей воспроизводимостью, стабильностью в работе. Плотность тока и время электрохимического осаждения подбирались в зависимости от необходимого состава получаемого материала. Результаты по осаждению структуры серебро-олово представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты послойного формирования структуры серебро-олово.

№ образца	Осаждение слоя серебра			Осаждение слоя олова			Содержание олова, % по массе
	Время (мин)	Масса осажденного $\text{Ag}$ , г	Высота слоя (мкм)	Время (мин)	Масса осажденного $\text{Sn}$ , г	Высота слоя (мкм)	
1	5	0,0028	1,42	60	0,0115	9,3	80,4
2	10	0,0074	3,7	40	0,0073	5,9	49,6

На ДСК-зависимостях (рисунок 2) образцов с послойным осаждением компонентов наблюдаются эндотермические пики сложной формы, соответствующие температуре плавления системы  $\text{Ag-Sn}$  эвтектического и околоэвтектических составов, а также экзотермический эффект при температуре 339,1°C, связанный с наличием примесей и фазовыми превращениями в подложке. Эндотермический пик, характерный для перитектического превращения 480°C, наблюдается только для образца №2, состав которого соответствует перитектическому содержанию компонентов.

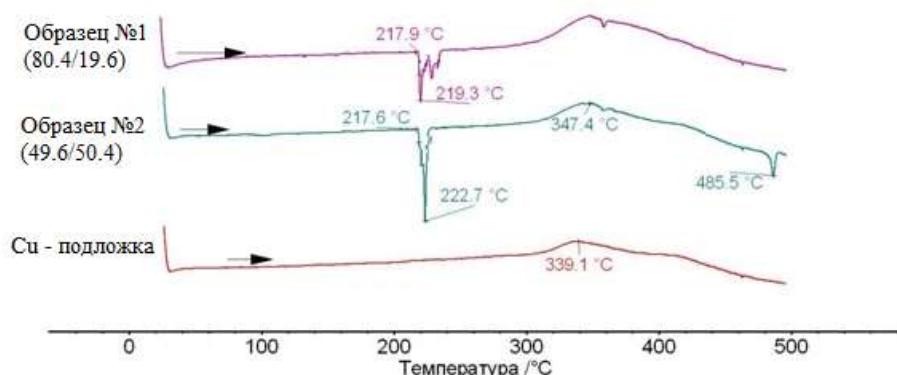


Рисунок 2. Термограммы образцов при послойном осаждении компонентов.

При совместном электрохимическом осаждении условие образования электролитического сплава можно выразить как равенство электрохимических потенциалов восстановления его компонентов. Для повышения перенапряжения выделения более благородного компонента – серебра, в работе использовался комплексообразователь – тиомочевина. При осаждении серебра на предельном токе диффузии, потенциал выделения олова достигается за счет обеднения приэлектродного пространства ионами серебра. Формирование сплава заданного состава возможно посредством регулирования катодной плотности тока. На рисунке 3 представлены результаты ДСК-исследования образцов полученных при осаждении из электролита, содержащего 0,1 моль/л  $\text{SnSO}_4$ ,

0,01 моль/л  $\text{AgNO}_3$ , 0,2 моль/л  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , 2 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со следующими параметрами осаждения:

- 30 минут с плотностью тока  $0,4 \text{ A}/\text{дм}^2$ ;
- 120 минут с плотность тока  $0,1 \text{ A}/\text{дм}^2$ .

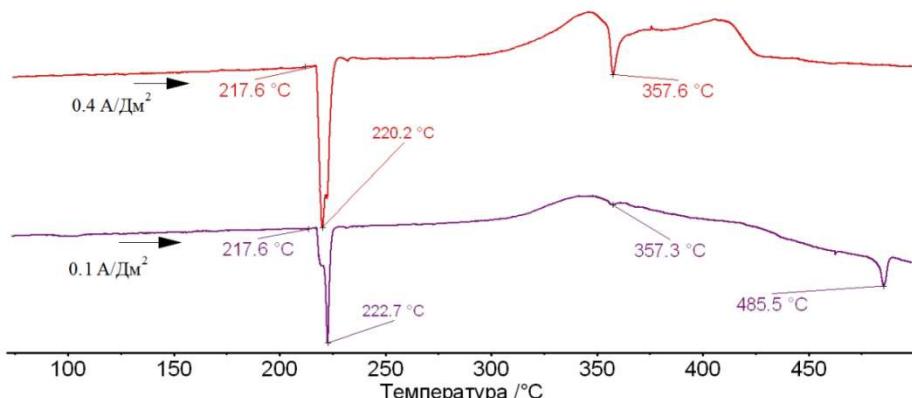


Рисунок 3. ДСК-зависимости для образцов при совместном осаждении сплава.

Содержание компонентов в образце, сформированном при плотности тока  $0,1 \text{ A}/\text{дм}^2$ , соответствует области образования перитектического сплава при термообработке. Для электролитического сплава, осажденного при плотности тока  $0,4 \text{ A}/\text{дм}^2$  эндотермический пик характерный для перитектического превращения не обнаружен, однако результаты требуют уточнения, в связи с существенным взаимодействием осажденного материала с подложкой.

Обобщая полученные теоретические и экспериментальные результаты можно отметить, что получение сплавов заданного состава методом послойного осаждения – наиболее простой технологический способ. При совместном осаждении сокращается количество технологических операций, однако, проблемой является плохая воспроизводимость результатов. Использование метода ДСК для исследования термических характеристик полученных электролитических сплавов позволяет прогнозировать термическую устойчивость осажденного материала при дальнейших технологических операциях.

1. Иvasик А., Коваль Ю. Бессвинцовая пайка в подробностях //Радиокомпоненты. 2005. – № 3. – с. 14-16.
2. Solder Joint Technology Materials, Properties, and Reliability/ King-Ning Tu. – Springer Science+Business Media, LLC. – N.Y. – 2007. – 370 p. – e-ISBN-10: 0-387-38892-3.
3. В.М. Рошин, В.Л. Дшхунян, И.Н. Петухов, К.С. Сеньченко, В.Р. Кухтяева «Исследование процессов электрохимического формирования контактных структур для сборки интегральных микросхем»/ (Неорганические материалы, 2015, том 51, №3), с.344-348.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996-2000 г.
5. Руководство по эксплуатации к прибору DSC 204 F1 Phoenix, Netzsch.
6. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. - Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984. – 86 с.
7. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению// Москва: Техносфера, 2006. – 216 с. ISBN 5-94836-079-2.

# SULEYMANOVA T.I. SYNTHESIS OF AS<sub>2</sub>SE<sub>3</sub> IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM Suleymanova T.I.

Nakhchivan Branch of Azerbaijan National Academy of Science the Institute of Natural Resources,  
Nakhchivan, Azerbaijan  
E-mail: teimxkl@gmail.com

*Arsenic (III) selenide has been synthesized in organic medium by using metaarsenite and amorphous selenium. The synthesis was carried out at the temperature range of 433-443 K, pH ≥10, during 2-8 hours. Resulting sediment is filtered, washed at first by 0.1 M of acetate acid solution, then by ethyl alcohol and dried at 353 K. The chemical analysis of the sediment is made, thermal, X-ray phase analyses are carried out, and electron microscope images of microparticles are taken.*

Thin films of glass semiconductor chalcogenides found wide application in holography, electrography and photosensitive films, photothermo-plastic records [1]. The physical properties of glass semiconductor chalcogenides, as well as the simplicity of sample preparation technology make it a perspective material for fiber and integrated optics [2]. Such glasses have high beam refraction indices, it makes more important their application in optical fiber brunch. Selenium forms stable covalent bonds basically with arsenic ions and that is the most widely studied dual system. Arsenic (III) selenide is promising material for large number of applications in xerography, photocells, switching and memory devices, semiconductor and optical material. Arsenic (III) selenide is synthesized mainly by the ampoule method. Currently, extensive research work is carried out in the direction of production of arsenic (III) selenide thin films, nano- and micro particles. According to information obtained, in most cases, nano- and micro particles can be produced solvo or hydrothermal synthesis conditions.

To synthesize arsenic (III) selenide compound in the organic medium a sodium metaarsenite has been used with amorphous selenium in the ethylene glycol medium. Reagents were taken as samples in accordance with the stoichiometric composition of arsenic (III) selenide compound. After mixing reagents have been placed in experience flask to a teflon cuvette and have been put to a microwave oven. The reaction carried out in the temperature range of 433-443 K, pH ≥10 limits, during 2-8 hours. Obtained sediment is filtered, at first washed with 0.1 M of CH<sub>3</sub>COOH solution and then ethanol and dried in vacuum at 353 K.

Physicochemical properties of arsenic (III) selenide compound produced in the organic solvent medium were studied by means of chemical analysis, differential thermal analysis in Thermoskan-2 device, X-ray phase analysis in D8 ADVANCE powder diffractometer, of morphology in microstructure analysis (Hitachi TM3000), optical absorption spectrum with spectrophotometer Spekol-1500.

The resulting precipitate was investigated by microstructure analysis. It has been ascertained that the nanoparticles (Figure 1) are formed at 443 K. In practice it has been ascertained that sizes of nanoparticles vary depending on the temperature, pH and heat treatment time.

As a result of analysis of micrographs taken on a glass substrate it has been revealed that the compound produced in the form of rod-shaped nano-particles. The size of particles is in the range of 190-280 nm.

X-ray phase analysis (D8 ADVANCE in powder diffractometer, CuK<sub>α</sub>,  $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ,  $0 < \theta < 80^\circ$ ) of the compound has been carried out. As a result of XPA the identity of arsenic (III) selenide compound has been confirmed (Figure 2).

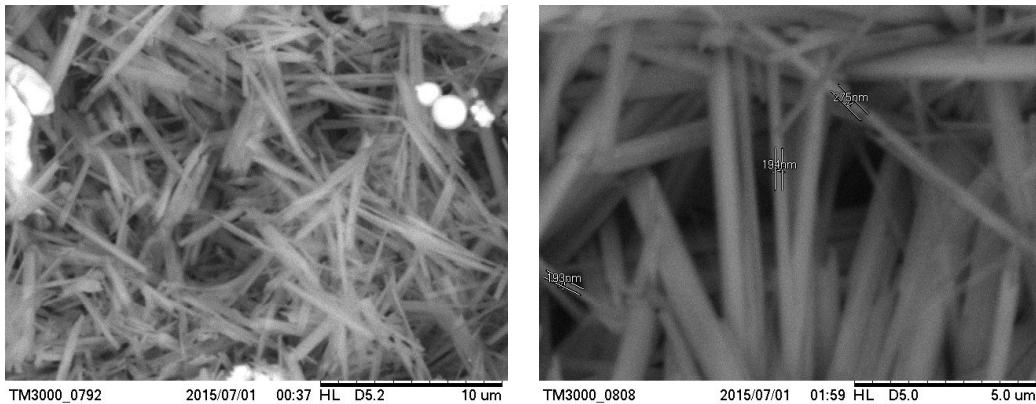


Fig.1. Nanostructure of arsenic (III) selenide at 443 K.

The melting temperature of arsenic (III) selenide has been determined by Termoscan-2 device. It is ascertained that the melting temperature of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  is 380°C, the crystallization temperature - 200°C, the softening and glass-transition temperature  $T_g = 185^\circ\text{C}$ . DTA curve is shown in the Figure 3.

Optical transmission coefficient of arsenic (III) selenide semiconductor is determined in the wave-length range of 190-1100 nm by the method of single-beam spectroscopy. Spectroscopic measurements were carried out at compactly designed Specol-1500 spectrophotometer working in single-beam mode. Energy-gap width was calculated on the basis of spectrum produced by this spectrophotometer. Determined energy-gap width changes about the value of  $E_g \approx 1.68 \text{ eV}$ .

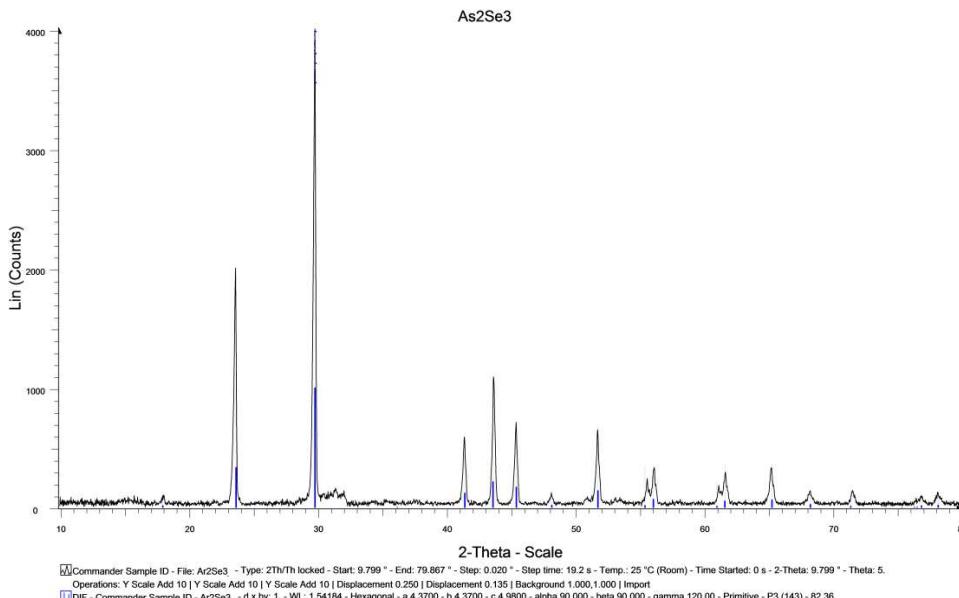


Fig.2. X -ray structure of arsenic (III) selenide compound.

In the course of this reaction it has been determined that during the hydrothermal synthesis an arsenic (III) selenide is obtained in the form of nano- and microrods, at the same time spherical particles also can be observed.

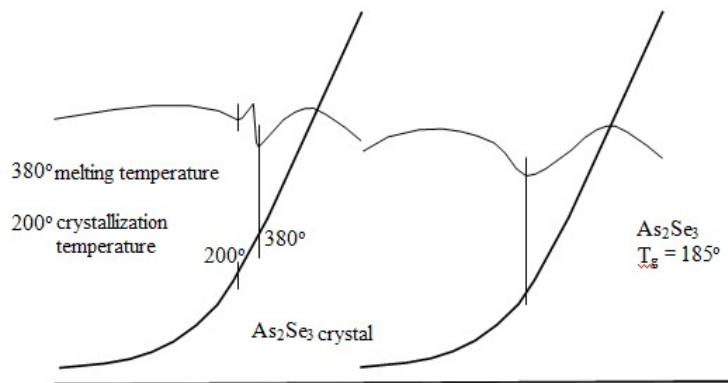


Fig.3. DTA of  $\text{As}_2\text{Se}_3$

1. Panasiuc L.M. // Tez. rep. Intern. Congres. for high-sensitivity photography and photonics. M., 1980. p. 318.
2. A.I. Isaev, L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, S.I. Mekhtieva, I.I. Yatlenko, The process for producing of chalcogenide glassy semiconductors based on Se - As, A. p. №1512015, Moskva, (1989).

## **TROFIMOV E.A. THERMAL INVESTIGATION OF MELTING, VITRIFICATION AND CRYSTALLIZATION OF RUBIDIUM AND CESIUM BOROSILICATE GLASSES**

**Eremyashev V.E.<sup>1,2\*</sup>, Zhrebtssov D.A.<sup>1</sup>, Osipova L.M.<sup>2</sup>, Trofimov E.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Chelyabinsk, South Ural State University

<sup>2</sup> Russia, Miass, Institute of mineralogy UB RAS

\*vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

*The thermal properties of the synthesized series of rubidium and cesium borosilicate glasses were studied by differential scanning calorimetry. The glass transition temperature ( $T_g$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ), specific heat change ( $\Delta C_p$ ) of these glasses at glass transition temperature, characteristics of the process of crystallization at various heat treatment conditions were determined. Results of thermal study were compared with results of the study of the structural features of synthetic glass by IR spectroscopy. The information about the thermal properties of the glass makes it possible to adjust the heat treatment parameters of glass-matrix materials, depending on their composition.*

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ, СТЕКЛОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РУБИДИЕВЫХ И ЦЕЗИЕВЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

**Еремяшев В.Е.<sup>1,2\*</sup>, Жеребцов Д. А. <sup>1</sup>, Осипова Л.М. <sup>2</sup>, Трофимов Е.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Челябинск, Южно-Уральский государственный университет

<sup>2</sup> Россия, Миасс, Институт минералогии УрО РАН

\*vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено исследование термических свойств серии синтезированных рубидиевых и цезиевых боросиликатных стекол. Установлены значения температуры стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ), определено изменение удельной теплоемкости этих стекол ( $\Delta C_p$ ) при температуре стеклования и изучены особенности процесса кристаллизации при различных режимах*

*термической обработки. Данные термического исследования сопоставлены с результатами исследования структурных особенностей синтезированных стекол методом ИК спектроскопии. Полученная информация о термических свойствах стекол обеспечивает возможность корректировки параметров термообработки стеклосодержащих матричных материалов в зависимости от их состава.*

Процесс производства стеклосодержащих матричных материалов сопровождается интенсивным термическим воздействием, связанным с действием высоких температур, обеспечивающих полное плавление всех компонентов и получение гомогенного расплава, и быстрым охлаждением (закалкой), обеспечивающим стеклование материала. Одним из способов снижения напряженности и уменьшения неоднородности стекла является его отжиг при заданной температуре, выбор которой связан с установленным значением температуры плавления и стеклования. В подавляющем большинстве случаев температура плавления и стеклования стекла произвольного состава не поддается прогнозированию и требует экспериментального определения. Для расширения возможностей прогнозирования свойств стекол, построения более общих моделей их структуры и свойств и получения дополнительных данных о термических свойствах боросиликатных систем было выполнено термическое исследование процессов стеклования, плавления и кристаллизации стекол систем  $Rb_2O-B_2O_3-SiO_2$  и  $Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$ .

Синтез стекол с различным соотношением  $B_2O_3/SiO_2$  и  $M_2O/B_2O_3$  ( $M=Rb, Cs$ ) был проведен по ранее описанным методикам [1, 2] плавлением в платиновом тигле при температуре 1200–1350 °C и отливкой в металлическую разборную форму. Все полученные образцы были представлены однородными прозрачными стеклянными дисками толщиной 3–5 мм и диаметром 8 мм. Состав синтезированных боросиликатных стекол, а также значения параметров  $R=M_2O/B_2O_3$  ( $M=Rb, Cs$ ) и  $K=SiO_2/B_2O_3$  приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав стекол

Образец	Состав	$T_g, ^\circ C$	$\Delta C_p, Дж/(г*K)$	$T_c, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$R$	$K$
5Rb35B	$0,15Rb_2O \cdot 0,35B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	565	0,40	820	>1000	0,43	1,43
25Rb25B	$0,25Rb_2O \cdot 0,25B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	578	0,48	770	>1000	1	2
35Rb15B	$0,35Rb_2O \cdot 0,15B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	491	0,30	725	>1000	2,33	3,33
15Cs35B	$0,15Cs_2O \cdot 0,35B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	569	0,27	875	900-1000	0,43	1,43
25Cs25B	$0,25Cs_2O \cdot 0,25B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	629	0,30	834	>1000	1	2
35Cs15B	$0,35Cs_2O \cdot 0,15B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	508	0,15	-	>1000	2,33	3,33

Термическое исследование стекол было проведено с использованием прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Термограммы были получены в ходе многоэтапного нагрева (до температур 800 и 1000 °C) и охлаждения навесок стекол. Многоэтапный режим обеспечил возможность анализа термических свойств как исходного закаленного стекла, так и стекла, прошедшего более медленное охлаждение от температур выше температуры стеклования. Исследование каждого образца (осколков массой 35-50 мг) производилось в рамках 3-6 цикловой непрерывной программы, включающей чередующиеся этапы нагрева и охлаждения с разной скоростью. Обработка полученных термограмм (рис. 1) позволила определить значение температуры стеклования ( $T_g$ ), изменение удельной теплоемкости стекла при температуре стеклования, а в ряде случаев установить температуры плавления ( $T_m$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ). Значение температуры стеклования ( $T_g$ ) определялось как положение точки перегиба на кривой ДСК. Для некоторых образцов при переходе от

первого нагрева ко второму и третьему наблюдается снижение значения  $T_g$  и монотонное уменьшение величины изменения удельной теплоемкости, что связано с частичной кристаллизацией и ликвацией стекла. Значения  $T_g$  на кривых охлаждения оказываются ниже  $T_g$  на кривых нагрева на 10–20 °C. Одновременно наблюдается линейная зависимость измеренной  $T_g$  от скорости нагрева образца, практически не зависящая от состава образца и связанная с низкой теплопроводностью стекол.

При циклическом нагревании всех образцов с разными скоростями до 800 °C на кривой ДСК не наблюдалось явных экзотермических эффектов, соответствующих кристаллизации стекла. Широкие слабо выраженные пики кристаллизации становятся различимы при нагреве образцов до 1000 °C. Начало пиков кристаллизации стекол располагается в диапазоне 725–875 °C и монотонно возрастает с уменьшением содержания щелочного металла в составе стекла.

Полученные значения  $T_g$  указывают на то, что ее зависимость от содержания оксида щелочного металла для обоих типов стекол носит экстремальный характер (рис. 2). Характерно, что в исследованных нами боросиликатных системах температуры стеклования цезиевых стекол оказываются всегда выше, чем для аналогичных рубидиевых стекол, что согласуется с данными для других боросиликатных составов [3]. Зависимость  $\Delta C_p$  от содержания оксида щелочного металла для обоих типов стекол также имеет экстремальный характер (рис. 2). Изменение значения  $T_g$  и  $\Delta C_p$  хорошо коррелируют друг с другом. При расчете  $\Delta C_p$  на один атом стекла экстремальный вид зависимости сохраняется, но благодаря учету разницы в молярных массах Rb и Cs отношение  $\Delta C_p$  рубидиевых и цезиевых стекол становится ближе к единице. Тем не менее, все цезиевые стекла имеют меньшее значение  $\Delta C_p$ , чем эквивалентные по составу рубидиевые стекла.

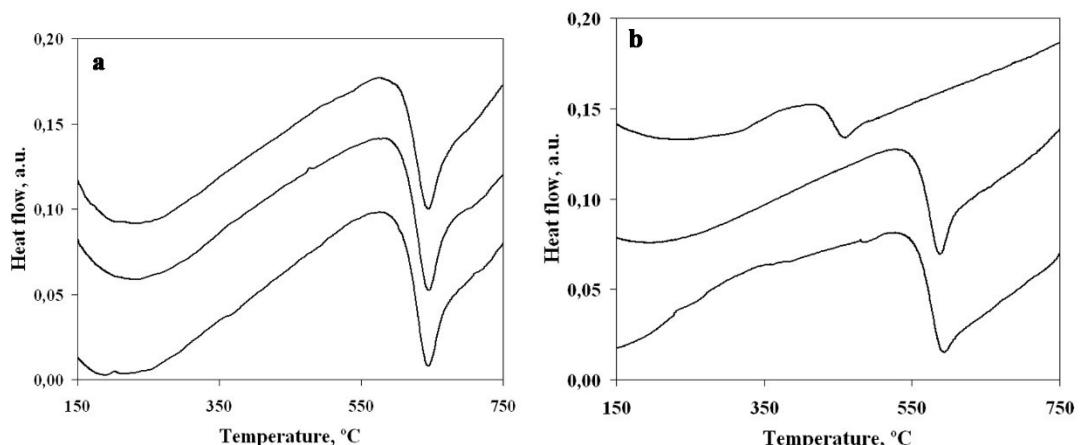


Рис. 1. Термограммы образцов 25C25B (а) и 25R25B (б) при скорости 10 °C/мин.  
Снизу вверх: первый, второй и третий нагрев

Данные термического исследования были сопоставлены с результатами исследования анионной структуры полученных стекол методами инфракрасной спектроскопии. Проведенный анализ изменения колебательных спектров синтезированных стекол указывает на то, что в структуре этих стекол значительная часть ионов рубидия и цезия играет роль компенсатора заряда четырехкоординированного бора и немостикового кислорода, связанного с кремнием в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ . Силикатная часть структуры стекол является значительно деполимеризованной во всем диапазоне составов. Доля тетраэдров  $\text{BO}_4$ , образующихся с участием ионов щелочных металлов, примерно одинакова в структуре стекол с разным содержанием щелочного металла и бора. Присутствие бора в

составе треугольников  $\text{BO}_3$  наблюдается только в структуре стекол 15C35B и 15R35B. По данным изучения термических свойств цезиевых силикатных стекол [4, 5] уменьшение значения  $T_g$  с увеличением доли  $\text{Cs}_2\text{O}$  обусловлено деполимеризацией сетки стекла (расплава), что согласуется с увеличением доли немостиковых связей за счет увеличения содержания модификатора в системе. В структуре боратных и боросиликатных стекол участие ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$  в формировании тетраэдров  $\text{BO}_4$  ведет к увеличению значения  $T_g$  как следствие повышения полимеризованности сетки стекла и расплава. Наблюдаемые изменения экспериментально определенного нами значения  $T_g$  для синтезированных цезиевых и рубидиевых стекол указывают на влияние обоих факторов. Рост значения  $T_g$  при переходе от стекол 15C35B и 15R35B к стеклам 25C25B и 25R25B обусловлен увеличением полимеризованности структуры стекол за счет участия всех ионов бора с ионами щелочных металлов в качестве компенсаторов их электрического заряда в формировании только тетраэдров  $\text{BO}_4$ . При переходе к стеклам состава 35C15B и 35R15B увеличение доли щелочного катиона в структуре стекла приводит к снижению значения  $T_g$ , что указывает на ведущую роль деполимеризующего влияния процесса образования немостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-$ , в координации которых принимают участие ионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$ .

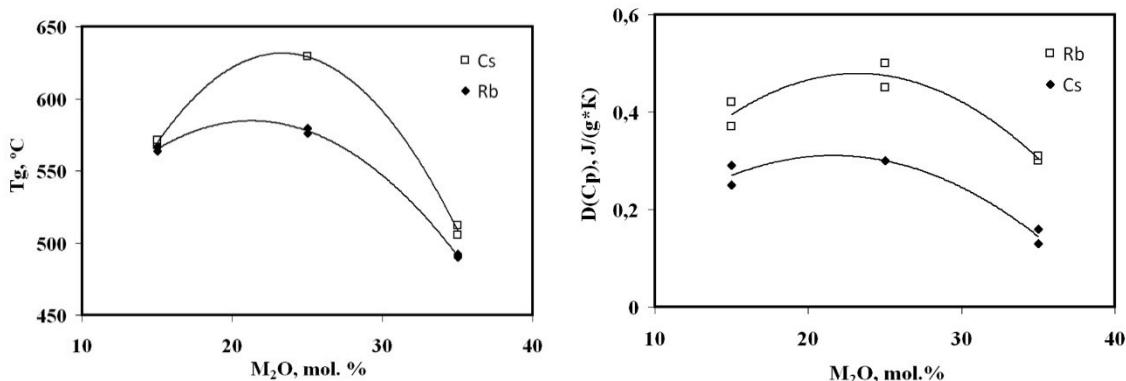


Рис. 2. Зависимость  $T_g$  и  $\Delta C_p$  от состава стекла

Таким образом, наблюдается зависимость термических свойств боросиликатных стекол от соотношения основных компонентов. Установлены значения температуры стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ), определено изменение удельной теплоемкости этих стекол при температуре стеклования и изучены особенности процесса кристаллизации при различных режимах термической обработки. Поведение  $T_g$  связано с двумя факторами, определяющими структурные особенности стекол и расплавов: формированием тетраэдров  $\text{BO}_4$  и увеличением доли немостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-$ . Полученные значения температур стеклования и кристаллизации являются хорошо проверенными и позволяют определить значения параметров термической обработки стеклосодержащих матричных материалов разного состава в зависимости от соотношения основных компонентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-08-00323-а.

1. Eremyashev V.E., Shabunina L.A., Mironov A.B. Structural particular of iron-containing borosilicate glasses // Glass and Ceramic, 2014. V. 70. № 11-12. P. 391-394.
2. Eremyashev V. E., Mironov A. B. Effect of Fe on the structure of potassium borosilicate glasses // Inorganic Materials, 2015, Volume 51, Issue 2, pp 177-181.

3. Golubkov, V.L. Stolyarova. Glass transition and liquidus temperatures of low-alkali rubidium and cesium borosilicate glasses from the small-angle X-ray scattering data. *Glass Physics and Chemistry*. 32(3) (2006) 287–292.
4. Berryman J.R., Feller S.A., Affatigato M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S. Thermal, acoustic and nuclear magnetic resonance studies cesium borate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 293–295. P. 483–489.
5. Parkinson B.G., Holland D., Smith M.E., Howes A.P., Scales C.R. The effect of Cs<sub>2</sub>O additions on HLW wasteform glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. V. 351. P. 2425–2432.

**TSYRENOVA G.D. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW PHASES  
 $AR(\mathcal{E}O_4)_3$  ( $A = MG, MN; R = ZR, HF; \mathcal{E} = MO, W$ ) WITH ABNORMAL THERMAL  
CHARACTERISTICS**

**Tsyrenova G.D.<sup>1</sup>, Popova N.N.<sup>2</sup>, Pavlova E.T.<sup>3</sup>, Kadyrova Y.M.<sup>1</sup>, Stefanovich S.Yu.<sup>4</sup>,  
Lazoryak B.I.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Russian Federation, Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, [gtsyr@mail.ru](mailto:gtsyr@mail.ru)

<sup>2</sup> Russian Federation, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS

<sup>3</sup> Russian Federation, Buryat State University

<sup>4</sup> Russian Federation, M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry

*Phase equilibria in the  $AMoO_4-R(\mathcal{E}O_4)_2$  ( $A = Mg, Mn; R = Zr, Hf; \mathcal{E} = Mo, W$ ) systems were investigated using XRD and thermal analysis. In these systems there are incongruent melting phase  $AR(MoO_4)_3$  ( $A = Mg, Mn; R = Zr, Hf$ ),  $MgHf(WO_4)_3$ . Double molybdates  $Mg/Zr$ ,  $Mg/Hf$ ,  $Mn/Zr$   $Mn/Hf$  and magnesium hafnium tungstate were prepared by a conventional solid state method. These compounds crystallize in the monoclinic crystal system below 361 K and they are transformed to orthorhombic phase, which have negative thermal expansion of unit-cell volume at higher temperatures. So for  $MgZr(MoO_4)_3$  and  $MnHf(MoO_4)_3$  the volumetric expansion coefficients in the 473 to 573 K temperature range are  $\alpha_v = -1.57 \times 10^{-6} K^{-1}$  and  $\alpha_v = -1.66 \times 10^{-6} K^{-1}$ , respectively.  $MnZr(MoO_4)_3$  crystal structure has been determined at 300 K.*

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ  $AR(\mathcal{E}O_4)_3$  ( $A = MG, MN; R = ZR, HF; \mathcal{E} = MO, W$ ) С АНОМАЛЬНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**Цыренова Г.Д.<sup>1</sup>, Попова Н.Н.<sup>2</sup>, Павлова Э.Т.<sup>3</sup>, Кадырова Ю.М.<sup>1</sup>, Степанович С.Ю.<sup>4</sup>,  
Лазоряк Б.И.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Россия, ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН, [gtsyr@mail.ru](mailto:gtsyr@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

<sup>3</sup> Россия, ФГБОУ ВПО «Бурятский государственный университет»

<sup>4</sup> Россия, ФГАОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», Химический факультет

*Методами РФА и ТА исследованы фазовые равновесия в системах  $AMoO_4-R(\mathcal{E}O_4)_2$  ( $A = Mg, Mn; R = Zr, Hf; \mathcal{E} = Mo, W$ ). В этих системах существуют инкогруэнтно плавящиеся фазы  $AR(MoO_4)_3$  ( $A = Mg, Mn; R = Zr, Hf$ ),  $MgHf(WO_4)_3$ . Двойные молибдаты  $Mg/Zr$ ,  $Mg/Hf$ ,  $Mn/Zr$ ,  $Mn/Hf$ , а также магний гафниевый вольфрамат синтезированы традиционным твердофазным методом. Соединения ниже 373 К кристаллизуются в моноклинной сингонии и переходят при повышении температуры в ромбические фазы, которые испытывают отрицательное температурное расширение элементарных ячеек. Так для  $MgZr(MoO_4)_3$  и  $MnHf(MoO_4)_3$  объемные коэффициенты расширения в области*

температуру от 473 до 573 К имеют значения  $\alpha_v = -1.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_v = -1.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно. Расшифрована кристаллическая структура  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  при 300 К.

В последние годы предметом заметного интереса разработчиков высокоточных электронных устройств являются оксидные материалы с низким тепловым расширением. Перспективы этих материалов – создание на их основе композитных материалов с нулевым тепловым расширением в широком температурном диапазоне.

К таковым относятся молибдаты и вольфраматы, обладающие отрицательным термическим расширением (NTE):  $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$  ( $\alpha_l = -9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  от 0 К до 300 К) [1],  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\alpha_v = -6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в температурном диапазоне  $T = 180\text{--}300$  К) [2].

В настоящей работе представлены результаты изучения фазообразования в системах  $AMoO_4-R(\text{ЭO}_4)_2$  ( $A = \text{Mn, Mg}; R = \text{Zr, Hf}; \text{Э} = \text{Mo, W}$ ). Выявлено существование в них новых двойных молибдатов  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{MnHf}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{MgZr}(\text{MoO}_4)_3$ . В вольфраматных системах удалось получить только фазу с Mg/Hf. Твердофазным методом выделен магний-гафниевый молибдат, ранее синтезированный золь-гель методом и описанным в работах [3, 4].

Все соединения кристаллизуются в моноклинной структуре ниже 361 К [параметры эл. ячеек:  $a=9.6219(1)$ ,  $b=13.3045(2)$ ,  $c=9.5178(1)$  Å,  $\beta=90.120(1)^\circ$  для  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $a=9.6069(1)$ ,  $b=13.2644(2)$ ,  $c=9.4568(1)$  Å,  $\beta=89.896(1)^\circ$  –  $\text{MnHf}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $a=9.5902(1)$ ,  $b=13.1946(1)$ ,  $c=9.5043(1)$  Å,  $\beta=90.050(1)^\circ$  для  $\text{MgZr}(\text{MoO}_4)_3$ ;  $a=9.5808(3)$ ,  $b=13.1716(3)$ ,  $c=9.4951(3)$  Å,  $\beta=89.982(2)^\circ$  –  $\text{MgHf}(\text{MoO}_4)_3$ ] и переходят в ромбическую фазу при повышении температуры.

Высокотемпературные модификации двойных фаз обладают отрицательным температурным расширением объемов элементарных ячеек. Рентгенографические исследования с использованием камеры HTK16 с адаптером Anton Paar на дифрактометре D8 Advance Bruker AS GmbH в диапазоне от 473 до 573 К позволили определить объемные коэффициенты термического расширения  $\alpha_v = -1.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_v = -1.66 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{MgZr}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{MnHf}(\text{MoO}_4)_3$ , соответственно.

Методом спонтанной раствор-расплавной кристаллизации синтезирован монокристалл  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  для РСТА. Кристаллическая структура двойного молибдата Mn/Zr представляет собой трехмерный каркас из октаэдров марганца, циркония  $[(\text{Mn, Zr})\text{O}_6]$  и тетраэдров молибдена  $[\text{MoO}_4]$ , соединяющихся между собой через общие кислородные вершины (рис.1).

По данным ДСК  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  претерпевает фазовый переход первого рода при 361 К (рис.2). Низкотемпературная модификация имеет положительное значение  $\alpha_v$  и отрицательное – при более высокой температуре.

Коэффициенты отрицательного термического расширения для  $AR(\text{ЭO}_4)_3$  ( $A = \text{Mg, Mn; R = Zr, Hf; Э = Mo, W}$ ) несколько ниже, чем у структурного прототипа [2]. Вероятнее всего, причина этого кроется в более прочных связях, существующих между  $\text{Mn}(\text{Mg})^{\text{II}}\text{--O}$  и  $\text{Zr}(\text{Hf})^{\text{IV}}\text{--O}$  в структурах  $AR(\text{ЭO}_4)_3$ , по сравнению со связями Sc-O в  $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Таким образом, двойные молибдаты и вольфраматы двух- и четырехвалентных металлов имеют потенциальные возможности применения в композитных материалах с нулевым коэффициентом теплового расширения в широком диапазоне температур.

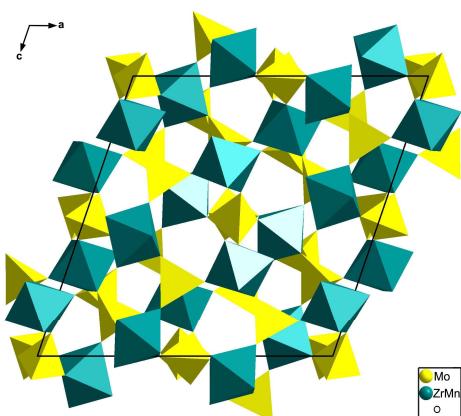


Рис. 1. Кристаллическая структура двойного молибдата  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  в проекции на плоскость  $ac$ .

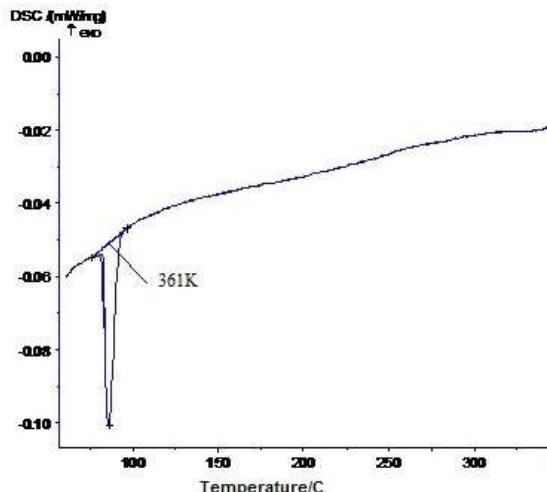


Рис. 2. Фрагмент ДСК-кривой синтезированного образца  $\text{MnZr}(\text{MoO}_4)_3$  (скорость нагрева  $10 \text{ K min}^{-1}$ ).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00510).

1. Tucker M. G., Goodwin A. L., Dove M. T., Keen D. A., Wells S. A., and Evans J. S. O. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – 95. – P. 255501.
2. Evans S. O., Mary T.A. // International Journal of Inorganic Materials – 2000. – 2. – P. 143–151.
3. Marinkovic B.A., Jardim P.M., Ari M., de Avillez R.R., Rizzo F., Ferreira F.F. // Phys. Stat. Sol. (b) – 2008. – 245. № 11. – P. 2514–2519.
4. Lind C., Gates S.D., Pedoussaut N.M., Baiz T.I. // Materials. – 2010. – 3. – P. 2567–2587.

## **TYURIN A.V. THERMODYNAMIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF HEXAGONAL MANGANITES RMNO<sub>3</sub> obtained FROM INDIVIDUAL PRECURSORS**

**Tyurin A.V., Gavrikov A.V., Efimov N.N., Kirdyankin D. I., Gavrichev K.S., Dobrokhotova Zh.V.**

Russian Federation, Moscow, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS,  
Russian  
[tyurin@igic.ras.ru](mailto:tyurin@igic.ras.ru)

*Single phase manganites  $RMnO_3$  ( $R = Ho - Yb$ , and  $Y$ ) ( $P6_3cm$ ) have been obtained by preparative thermolysis of new ionic heterometallic precursors in air at a heating rate of 5 K/min to 1100°C and subsequent storage under temperature-controlled conditions for 16 hours. The study of magnetic and thermodynamic properties has been performed for manganites. The magnetic transition temperatures were determined on the basis of magnetic and thermodynamic dates.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ  
МАНГАНИТОВ  $RMnO_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ПРЕКУРСОРОВ**

**Тюрин А.В., Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Кирдянкин Д.И., Гавричев К.С.,  
Доброхотова Ж.В.**

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
[turin@igic.ras.ru](mailto:turin@igic.ras.ru)

*Препаративным термолизом новых гетерометаллических ионных прекурсоров на воздухе со скоростью нагрева 5 град/мин до 1100°C и последующим термостатированием в течение 16 часов были получены однофазные образцы манганитов  $RMnO_3$ . ( $R = Ho - Yb$  и  $Y$ ) ( $P6_3cm$ ). Для полученных манганитов проведено исследование магнитных и термодинамических свойств. На основании результатов магнитных и термодинамических исследований определены температуры магнитных переходов.*

В настоящее время исследования мультиферроиков – материалов, в которых наблюдается сосуществование магнетизма и сегнетоэлектричества – являются перспективными с точки зрения их практического применения. Одними из наиболее активно изучаемых классов мультиферроиков являются манганиты редкоземельных элементов (РЗЭ)  $RMnO_3$ . Гексагональные манганиты РЗЭ  $RMnO_3$  ( $P6_3cm$ ) ( $R = Ho - Lu$  и  $Y$ ) относятся к I классу мультиферроиков [1], для которых сегнетоэлектрический переход имеет место при достаточно высокой температуре ( $T_c = 570 - 900$  К), антиферромагнитное упорядочение  $Mn^{3+}$  – при  $T_N = 70 - 125$  К, а в ряде случаев наблюдается и упорядочение в подрешетке лантанидов при температурах ниже 7 К. Это геометрические сегнетоэлектрики, в которых сегнетоэлектрический переход является результатом структурных изменений. Поликристаллические гексагональные манганиты в основном получают классическим высокотемпературным твердофазным синтезом. Также была показана возможность использования гидротермального синтеза. В последние годы получению потенциальных прекурсоров для мультиферроиков уделяется значительное внимание [2], что связано с целым рядом преимуществ прекурсорных методик. Во-первых, «смешение» в прекурсорах различных металлов на молекулярном уровне обеспечивает высокую однородность получаемого продукта при их термолизе. Во-вторых, наличие мостиковых и/или хелатирующих лигандов обеспечивает отсутствие нежелательной сегрегации металлов при формировании оксидов. В третьих, жесткий контроль за стехиометрией металлов в получаемой оксидной системе обеспечивается уже на этапе синтеза того или иного прекурсора.

В настоящей работе сообщается о получении в препаративных количествах в результате термолиза индивидуальных прекурсоров манганитов  $RMnO_3$  ( $R = Ho - Yb$  и  $Y$ ) ( $P6_3cm$ ) и исследовании их магнитных и термодинамических свойств.

В результате препаративного твердофазного термолиза координационных гетерометаллических ионных прекурсоров в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 град/мин до 1100°C и последующим термостатированием в течение 16 часов были получены манганиты  $RMnO_3$  ( $R = Ho - Yb$  и  $Y$ ). Рентгенографические характеристики полученных манганитов приведены в таблице 1.

Для образцов манганитов были измерены температурные зависимости намагниченности в полях 5000 Э, 1000 Э и 500 Э (рис. 1) и полевые зависимости намагниченности при 4 К. Измерения магнитной восприимчивости показали только очень незначительные аномалии вблизи температуры Нееля. Поэтому для более корректного

определения  $T_N$  были исследованы температурные зависимости производной обратной магнитной восприимчивости (рис. 2а).

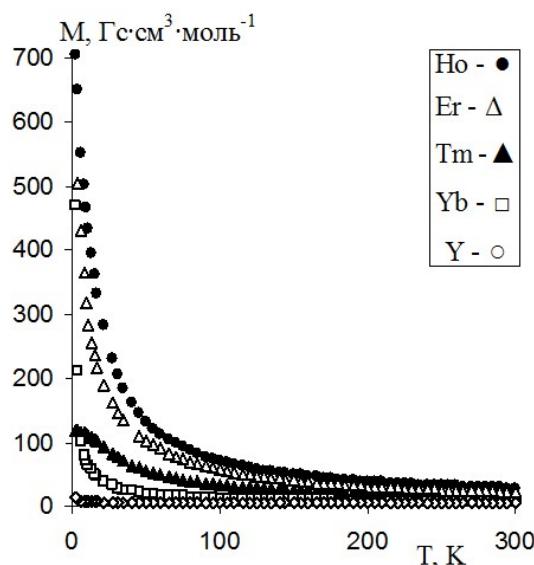


Рисунок 1. Температурные зависимости намагниченности  $\text{RMnO}_3$  в поле 500 Э.

Таблица 1. Параметры уточнения фазового состава  $\text{RMnO}_3$  (пр.гр.  $P6_3cm$ )

$\text{RMnO}_3$	Содержание $\text{LnMnO}_3$ , %	Размер кристаллитов, нм	Параметры ячейки, Å		
			$a$	$c$	$c/a$
$\text{YMnO}_3$	100	67(7)	6.1436(2)	11.3889(3)	1.853
$\text{HoMnO}_3$	100	96(3)	6.1387(9)	11.4154(2)	1.859
$\text{ErMnO}_3$	100	68(6)	6.1187(2)	11.3850(4)	1.861
$\text{TmMnO}_3$	100	94(6)	6.0909(8)	11.3649(2)	1.866
$\text{YbMnO}_3$	100	104(11)	6.0674(9)	11.3487(2)	1.865

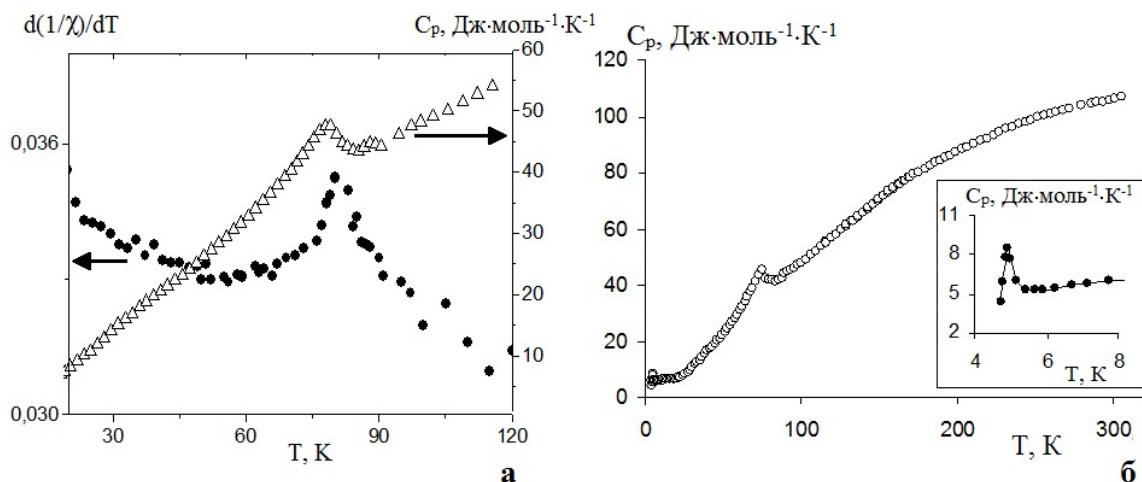


Рисунок 2. Температурные зависимости производной  $(1/\chi)$  в поле 500Э и  $C_p$  для  $\text{ErMnO}_3$  ( $P6_3cm$ ) (а); зависимость  $C_p(T)$  для  $\text{HoMnO}_3$  ( $P6_3cm$ ) (б).

Температурные зависимости теплоемкости мanganитов ранее были получены в ряде работ [1, 3]. Измерения проводились в температурном интервале 2 – 100 К релаксационным методом, как на поликристаллических образцах, так и на монокристаллах. Результаты этих исследований для  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) представлены только графически, поэтому провести их сопоставление достаточно сложно. Если представленные в этих работах значения температуры магнитного перехода ( $T_N$ ), полученные на основании зависимости  $C_p(T)$  для конкретного  $\text{RMnO}_3$ , находятся в удовлетворительном согласии, то количественной согласованности результатов измерений  $C_p$  нет. Наиболее надежной экспериментальной методикой для измерения теплоемкости является адиабатическая калориметрия. Поэтому с использованием этого метода нами были получены зависимости  $C_p(T)$  в интервале 4 – 340 К для пяти гексагональных мanganитов (рис. 2б).

Обработка экспериментальных данных  $C_p(T)$  проводилась в два этапа:

1. Экстраполяция теплоемкости к 0 К; для экстраполяции к  $T = 0$  К использовалась аддитивная схема на основании моделей Дебая и Эйнштейна;
2. Сглаживание экспериментальных данных с учетом особенностей зависимости  $C_p(T)$ .

Сглаживание экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости проводилось методом аппроксимирующего сплайна. Впервые получены значения стандартных термодинамических функций ( $C_p^0(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $\Phi^0(T)$ ,  $\Delta H^0(T)$ ) для пяти гексагональных мanganитов.

По результатам термодинамических и магнитных исследований были установлены температуры переходов:  $T_R$  – упорядочение магнитных моментов в подрешетке лантанита и  $T_N$  – фазовый переход второго рода – антиферромагнитное упорядочение моментов  $\text{Mn}^{3+}$  (табл.2).

Таблица 2. Температуры магнитных переходов в гексагональных мanganитах  $\text{RMnO}_3$

$\text{RMnO}_3$	$T_N$ , К			$T_R$ , К		
	Из $C_p(T)$	Из $d(I/\chi)/dT$	Лит.	Из $C_p(T)$	Из $d(I/\chi)/dT$	Лит.
$\text{YMnO}_3$	72.0	–	72	–	–	–
$\text{HoMnO}_3$	75.1	77	77	4.9	4.5	4.6
$\text{ErMnO}_3$	78.2	79	80	–	7	7
$\text{TmMnO}_3$	83.0	85	85	–	–	~1
$\text{YbMnO}_3$	85.6	86	87	4.2	5	3.5

Следует отметить, что рядом исследователей были обнаружены три аномалии на зависимости  $C_p^0(T)$  для  $\text{HoMnO}_3$  [1]. Кроме переходов при температурах  $T_N$  и  $T_R$ , а также при  $T_{SR} = 33$  К установлен переход, связанный с переориентацией спинов. В нашем исследовании эта аномалия также отмечается, но крайне слабо выражена, что может быть обусловлено размерностью исследуемых образцов.

Таким образом, впервые из индивидуальных структурно охарактеризованных прекурсоров получены однофазные гексагональные мanganиты  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho} - \text{Yb}$  и  $\text{Y}$ ). Результаты исследования магнитного поведения согласуются с литературными данными. Методом адиабатической калориметрии впервые получены зависимости  $C_p^0(T)$  и рассчитаны термодинамические функции для мanganитов  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho} - \text{Yb}$  и  $\text{Y}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 16-13-10407

1. Bernd Lorenz, Condensed Matter Physics (2013) ID 497073-(43)
2. Singha M.K., Yanga Y., Takoudisa C.G., Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2920-2934
3. F. Yen, C. dela Cruz, B. Lorenz, E. Galstyan, Y.Y. Sun, J. Mater. Res. 22 (2007) 2163-2173

## **UGOLKOV V.L. MONITORING OF MASS TRANSFER UNDER THERMAL DECOMPOSITION OF SOLID AND MOLTEN SILVER AND CADMIUM NITRATES IN VACUUM**

**Ugolkov V.L.<sup>1</sup>, Lvov B.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Silicate Chemistry RAS (RAS IHS), ugolkov.52@mail.ru

<sup>2</sup>St Petersburg Polytechnic University (SPbPU), [borislsov@mail.ru](mailto:borislsov@mail.ru)

*When determining the molar enthalpy of decomposition of solid and molten nitrates of silver and cadmium in vacuum the mass transfer of low-volatility products was observed in the space around the reaction crucible. The observed phenomenon confirms the previously discovered mechanism of thermal decomposition via the congruent dissociative vaporization.*

### **НАБЛЮДЕНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ТВЕРДЫХ И РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТОВ СЕРЕБРА И КАДМИЯ В ВАКУУМЕ**

**Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Львов Б.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН (ИХС РАН), ugolkov.52@mail.ru

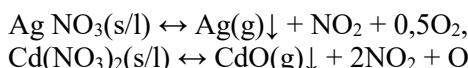
<sup>2</sup>Санкт Петербургский политехнический университет (СПбПУ), [borislsov@mail.ru](mailto:borislsov@mail.ru)

*При определении молярной энталпии разложения твердых и расплавленных нитратов серебра и кадмия в вакууме наблюдается массоперенос труднолетучих продуктов разложения на поверхности вокруг реакционного тигля. Наблюданное явление подтверждает установленный ранее механизм конгруэнтного диссоциативного испарения.*

Данная работа является частью большого цикла работ [1-5], посвященных процессам, происходящим при термическом разложении различных материалов. На начальном этапе в режиме *in situ* были выполнены квадрупольные масс-спектрометрические исследования процессов термического разложения нитратов серебра и кадмия в условиях вакуума [5]. Выбор нитратов серебра и кадмия в качестве объектов определялся тем, что для анализа в атомно-абсорбционной спектрометрии чаще всего используются нитраты металлов.

В работе [4] впервые было установлено, что при термическом разложении происходит конгруэнтное диссоциативное испарение (КДИ) солей с одновременной конденсацией труднолетучих продуктов. Особая конструкция прибора, сочетающая атомизатор и квадрупольный масс-спектрометр, расположенный непосредственно над зоной разложения, позволила наблюдать реальное испарение нитратов серебра и кадмия в вакууме.

Эти работы показали, что основной процесс термического разложения протекает в соответствии с реакциями:



В дальнейшем процесс конгруэнтного диссоциативного испарения при термическом разложении был подтвержден при исследовании других веществ и подробно описан во многих статьях и монографиях [6,7].

Все эксперименты в настоящей работе проводились на приборе STA 429 С фирмы NETZSCH в открытых алюндовых тиглях с использованием держателя образцов типа «TG+DSC» с платина-платинородиевыми термопарами в условиях глубокого вакуума ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  бар). Масса образцов составляла около 20 мг. При измерениях скоростей разложения расплавов для предотвращения их растекания по стенкам тигля был применен метод разбавления разлагаемого реагента термически инертным порошком оксида алюминия. При этом порошки нитратов смешивались с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и из смесей прессовались таблетки диаметром 5 мм и толщиной 0,6-0,7 мм. Этот прием позволял расплавам удерживаться внутри таблеток, а не растекаться по всей площади дна и стенок реакционного тигля. Данный прием обеспечивал постоянство условий протекания термического разложения для всех исследуемых образцов. Подробное описание экспериментальной части позволяет читателю, при желании, повторить выполненное исследование и убедиться в правильности полученных результатов.

В ходе выполнения этой работы [8] было установлено, что молярные энталпии разложения обоих расплавленных нитратов примерно на 20 кДж/моль выше, чем для твердых. Это находится в полном соответствии с механизмом конгруэнтного диссоциативного испарения.

Данный механизм состоит в том, что на первой стадии происходит испарение твердого вещества, оно переходит в газообразное состояние и при этом создается пересыщение пара труднолетучего продукта, достигающее в случае нитрата серебра десяти порядков. Это приводит к конденсации серебра на ближайшей к объекту поверхности.

Более низкие значения энталпий разложения для твердых нитратов серебра и кадмия объясняются следующим обстоятельством. При разложении между твердым продуктом, конденсирующимся на твердом реагенте, и самим реагентом образуется реакционная зона, где происходит частичный возврат энергии конденсации к реагенту. Это ведет к уменьшению энталпии и увеличению скорости реакции.

При разложении расплава такая реакционная зона отсутствует, и энергия конденсации не возвращается к реагенту. Испарение происходит с поверхности расплава, пар труднолетучего продукта растворяется в расплаве реагента, и в отсутствии твердой оболочки труднолетучий компонент разлетается и осаждается на окружающих поверхностях. Мы наблюдали описанный эффект при разложении расплавов нитратов серебра и кадмия.

В ходе исследований разложения расплава  $\text{AgNO}_3$  явление массопереноса выражалось в образовании окрашенного буровато-серого налета Ag на поверхности не только реакционного тигля (правого), но и на внешней поверхности пустого референтного тигля (левого). На рисунке 1 представлена фотография держателя, на котором находятся оба тигля после разложения нитрата серебра в виде расплава. На фотографии хорошо видно, что для левого тигля налет оксида серебра образовался в результате того, что поток газообразного вещества (пара) радиально расходился от реакционного тигля и конденсировался на окружающих объектах.

Бурая окраска налета на поверхности тиглей, возможно, является следствием окисления тонких пленок серебра, которое происходило при напуске воздуха в еще неостывшее пространство печи. Аналогичные явления наблюдались и при разложении расплава нитрата кадмия в приборе STA 429 С. Затем эти опыты были повторены при разложении нитрата кадмия в дилатометре DIL 402 ED, где можно было расположить над тиглем тонкую сапфировую пластинку. Такое конструктивное оформление эксперимента позволило получить очевидное доказательство явления массопереноса через газовую fazу.

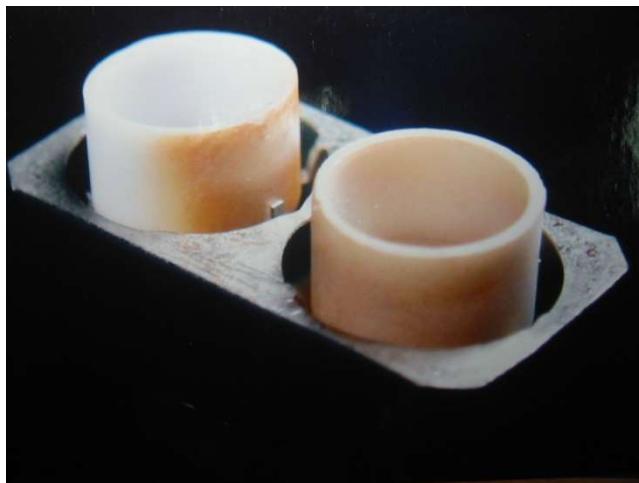


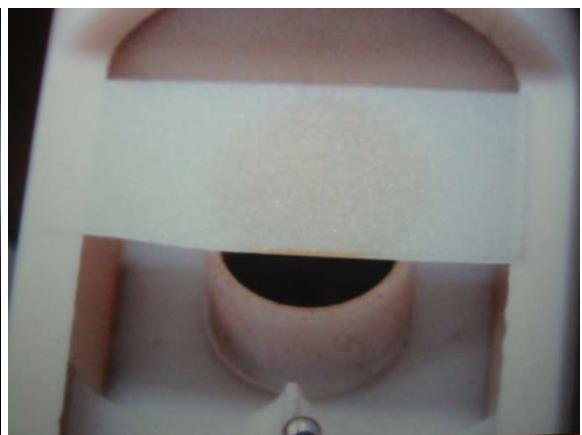
Рис. 1. Держатель типа «TG+DSC» с двумя тиглями после разложения расплава нитрата серебра.

На рисунке 2 представлены фотографии, где в дилатометре над тиглем с образцом  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в 6 мм от таблетки располагается тонкая сапфировая пластинка, на которой после разложения видно пятно осажденного оксида кадмия.

В результате этого опыта оказалось, что при разложении расплава нитрата кадмия образовывался поток газообразного труднолетучего продукта – оксида кадмия, направляемый стенками тигля вверх. Конденсация этого продукта разложения на нижней поверхности сапфировой пластинки, расположенной над тиглем, приводила к образованию темного пятна оксида кадмия, что является прямым доказательством явления массопереноса через газовую фазу.



а



б

Рис. 2. Фотография тигля с образцом  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в держателе дилатометра до разложения (а) и после него (б). Над тиглем в 6 мм от таблетки расположена сапфировая пластинка, где после разложения появляется пятно осажденного  $\text{CdO}$ .

На рисунке 3 представлена фотография слоя налета оксида кадмия, который образовался на поверхности сапфировой пластины, после разложения расплава  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  в тигле под пластинкой в дилатометре. Фотография показывает наноразмерные кристаллы  $\text{CdO}$  кубической формы, которые образовались при осаждении труднолетучего продукта из потока пара.



Рис. 3. Фотография слоя налета CdO на поверхности сапфировой пластинки, полученная на динамическом силовом микроскопе.

Пятно оксида кадмия на поверхности сапфировой пластины было исследовано на приборе «easyScan DFM», который представляет собой сканирующий динамический силовой микроскоп фирмы «Nanosurf».

Эти очевидные факты переноса вещества через газовую фазу убедительно подтверждают механизм конгруэнтного диссоциативного испарения, предложенный в работе [4].

- [1] Sturgeon R.E., Mitchell D.F., Berman S.S. Atomization of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1059–1064.
- [2] Bass D.A., Holcombe J.A. Mass spectral investigation of mechanisms of lead vaporization from a graphite furnace used in electrothermal atomizers, *Anal. Chem.* 59 (1987) 974–980.
- [3] Dressler M.S, Holcombe J.A. Mass spectral and atomic absorption studies of selenium vaporization from a graphite surface, *Spectrochim. Acta Part B* 42 (1987) 981–994.
- [4] Львов Б.В. Механизм термического разложения нитратов металлов в графитовых печах для атомно-абсорбционного анализа. // Журн. анал. химии, 1990. Т. 45. С.2144-2153.
- [5] L'vov B.V., Novichikhin A.V. // *Spectrochim. Acta Part B*. 1995. V. 50. P. 1427-1448.
- [6] Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2006. - 278 с. (Химия в политехническом университете. Вып. 1).
- [7] L'vov B.V. Thermal Decomposition of Solids and Melts. New Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology. 2007. Springer. ISBN 978-1-4020-5671-0.
- [8] L'vov B.V., Ugolkov V.L. Kinetics and mechanism of free-surface decomposition of solid and melted  $\text{AgNO}_3$  and  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  analyzed thermogravimetrically by the third-law method. // *Thermochim. Acta*. 2004. V. 424. P. 7-13.

## **UMNOVA N.V. TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF PRODUCTION OF CO-ALLOY PRECURSORS WHICH USED FOR «THICK» AMORPHOUS MICROWIRE**

**Umnova N.V., Chueva T. R., Umnov P.P., Panferov D.M., Molokanov V.V.**

Russia, Moscow, Institute of Metallurgy and Material Science RAS, [kurakova\\_n@mail.ru](mailto:kurakova_n@mail.ru)

*The technology of melting and the optimal heat treatment regime with supercooling effect was developed to obtain the precursor of model Co-alloy.*

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ СО-СПЛАВА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ «ТОЛСТОГО» АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА**

**Умнова Н.В., Чуева Т.Р., Умнов П.П., Панферов Д.М., Молоканов В.В.**

Rоссия, г. Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт metallurgии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, [kurakova\\_n@mail.ru](mailto:kurakova_n@mail.ru)

*Предложена технология выплавки и определены оптимальный режим термической обработки расплава для получения прекурсора модельного Со-сплава с эффектом переохлаждения.*

По наличию эффекта переохлаждения (ПО) на стадиях подготовки расплава можно контролировать степень проведенной очистки расплава, определять температурный интервал гомогенизации расплава, режим отбора прекурсора и режим расплавления прекурсора при получении микропровода. Прекурсор, полученный в условиях ПО расплава, должен иметь однородную мелкодисперсную пересыщенную кристаллическую структуру. Ожидается, что расплавление такого прекурсора позволит снизить температуру перегрева, необходимую для полного растворения грубых первичных выделений и продуктов эвтектического распада. В работах [1-6] показано, что метод термического анализа может служить эффективным методом контроля эффекта переохлаждения на всех стадиях подготовки расплава.

Цель работы: определить оптимальный режим плавки стержневого прекурсора для изготовления «толстого» аморфного микропровода Со-сплава.

В качестве объекта исследования был выбран стержневой прекурсор диаметром 4 мм сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ . Термический анализ (ТА) образцов проведен на микрокалориметре Setaram Setsys Evolution со скоростью нагрева 20 К/мин. Время выдержки расплава при выбранной температуре составляло 5 мин. Образцы массой 60-360 мг, помещенные в керамические тигли, подвергали термическим воздействиям по различным режимам. Структура торцов закаленных стержней исследовалась на оптическом микроскопе с системой обработки изображения Axiovert 25 CA (Zeiss).

Методика оценки ПО методом ТА. Термограмма прекурсора исследуемого Со-сплава в интервале температур плавления-кристаллизации без ПО показана на рис.1. Плавление начинается при температуре  $T_s$  и протекает в 2 налагающиеся стадии. При охлаждении расплава фиксируется 3 стадии затвердевания:  $T_{p1}$ ,  $T_{p2}$ ,  $T_{p3}$ .

В ходе экспериментов установлено, что эффект ПО расплава, возникающий после

режимов термообработки (ТО), сопровождается смещением стадий  $T_{p2}$  и  $T_{p3}$  в область низких температур и их совмещением. При этом положение эффекта  $T_{p1}$  во многих случаях не изменяется. Выдержка расплава в интервале  $T_{p1} - T_{p2}$  не приводит к потере эффекта ПО для стадий  $T_{p2}$  и  $T_{p3}$ . Полагали, что стадия  $T_{p1}$  не связана с кристаллизацией, а обусловлена протеканием структурного превращения в расплаве, при этом при  $T=1060^\circ\text{C}$  в расплаве существует одна фаза - жидкость. Поэтому ПО определяли как разность между температурой начала плавления  $T_s$  и температурой начала кристаллизации  $T_{L2}$ :  $\Delta T = T_s - T_{L2}$ , и для

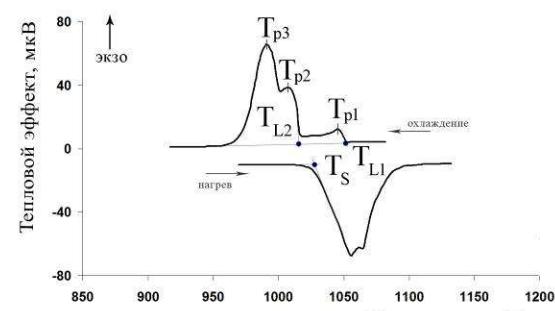


Рис.1. Термограмма прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в интервале температур плавления-кристаллизации

назначения режима ТО принимали воспроизводимое значение  $\Delta T \geq 40^\circ$ . Процесс подготовки слитка состоит из двух стадий: 1 стадия – выплавка и интенсивное перемешивание расплава в индукционной печи, 2 стадия – рафинирование расплава (вакуумирование и обработка гелий-водородной смесью) в вакуумной печи сопротивления. Далее необходимо провести ТО расплава для получения прекурсоров с мелкодисперсной структурой. Для определения режима ТО расплава на 1-м этапе определяли интервал

температуру, при котором расплав находится в равновесном состоянии. Полагали, что охлаждение расплава из этого интервала будет сопровождаться эффектом ПО [7]. Образец слитка подвергали циклическому нагреву с последовательным повышением температуры на 50°C до 1450°C, режим 1 в таблице 1. На рис. 2 показан принятый режим циклирования образца, термограммы приведены на рис.3.

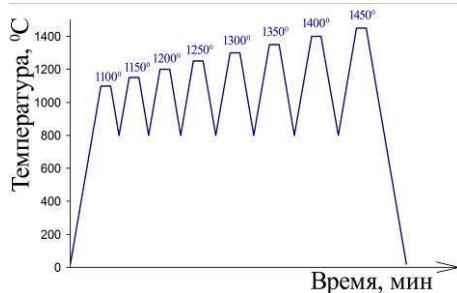


Рис.2. Схема циклирования образцов сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  с повышением температуры, режим 1

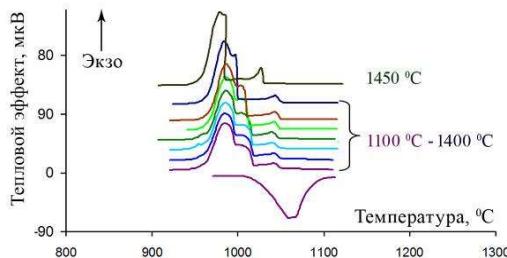


Рис.3. Термограммы образца сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в области плавления-кристаллизации, полученные после каждого цикла нагрева

Из представленных результатов следует, что при принятом режиме ступенчатого нагрева способность к ПО устойчиво фиксируется при температурах выше 1450°C. Равновесное состояние расплава характеризуется безгистерезисным обратимым изменением вязкости и наличием эффекта ПО [8]. Полученные результаты циклирования по режиму 1 позволяют считать, что для исследуемого сплава при температурах выше 1450°C достигается равновесное состояние расплава.

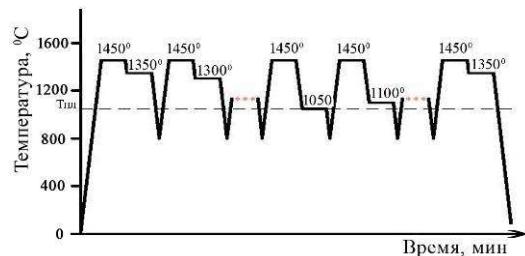


Рис.4. Схема циклирования образцов сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ , режим 2

использовании режима 2 отбор прекурсора с эффектом ПО может быть произведен в широком интервале температур.

Однако оптимальная технологическая вязкость расплава достигается в интервале температур 1100-1250°C. Поэтому отбор прекурсора следует проводить в указанном температурном интервале после предварительного высокотемпературного перегрева (см. таблицу 1).

Результаты термического анализа прекурсоров, обработанных по режиму 2, рис. 5, подтвердили наличие эффекта ПО, рис. 6.

Таблица 1. Эффект ПО расплава слитка сплава Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub> после различных режимов ТО

№ п/п	режим ТО	температура перегрева расплава, °C	T <sub>S</sub> , °C	T <sub>L1</sub> , °C	T <sub>L2</sub> , °C	величина ПО ΔT=T <sub>S</sub> -T <sub>L2</sub> , °C
1	циклизование	1100	1028	1060	1023	5
		1150		1054	1022	6
		1200		1055	1020	8
		1250		1058	1008	20
		1300		1059	999	29
		1350		1053	997	31
		1400		1050	993	35
		1450		1031	985	43
2	ступенчатый режим циклизования	1450 → 1050	1028	1044	970	58
		1450 → 1100		1006	984	44
		1450 → 1150		1020	972	56
		1450 → 1200		998	945	83
		1450 → 1250		1020	957	71
		1450 → 1300		989	947	81
		1450 → 1350		980	954	74
		1450 → 1350	1028	1008	987	41
		1450 → 1300		1028	959	69
		1450 → 1250		1034	962	66
		1450 → 1200		1027	987	41
		1450 → 1150		1032	967	61
		1450 → 1100		1013	961	67
		1450 → 1050		1046	967	61

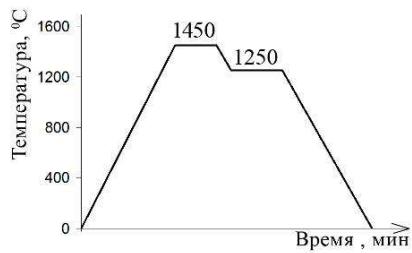


Рис.5. Схема оптимального режима ТО прекурсоров сплава Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub>

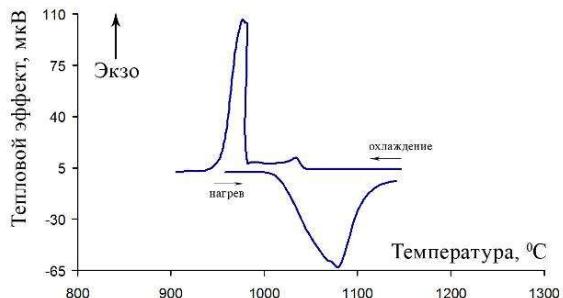


Рис. 6. Термограмма образца прекурсора сплава Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub> с ПО в области плавления-кристаллизации, оптимальный режим ТО

Результаты микроструктурного анализа образцов прекурсора, обладающих эффектом ПО, показали, что они имеют однородную мелкодисперсную структуру, рис.7а. Микроструктура образцов прекурсора без эффекта ПО содержит грубые первичные дендритные выделения первичной фазы, обогащенной Co, рис.7б.

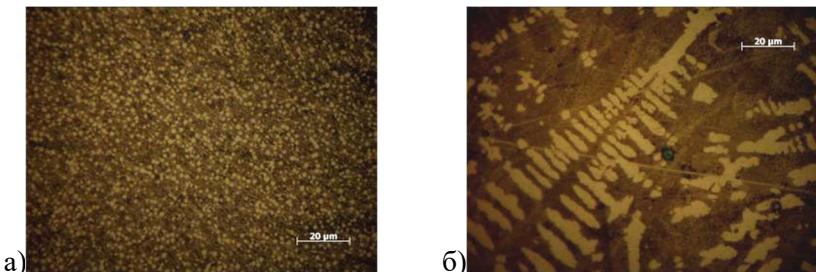


Рис.7. Микроструктура стержней:  
а) обладающих эффектом ПО; б) без эффекта ПО

Оценка способности расплава к ПО с использованием метода ТА является эффективной при выборе режимов ТО расплава. С помощью методики ПО определены оптимальные режимы термических воздействий, обеспечивающие получение стержневого прекурсора сплава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  с мелкодисперсной кристаллической структурой, необходимого для изготовления «толстого» аморфного микропровода.

1. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. - М.: Наука, 1999. 80с.
2. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. - М.: Металлургия. 1982, 168с.
3. Петржик М.И., Молоканов В.В. Пути повышения стеклообразующей способности металлических сплавов // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2001. Т. 65, № 10. С. 1384-1389.
4. Умнов П.П., Панферов Д.М., Чуева Т.Р., Умнова Н.В., Филиппов К.С., Молоканов В.В. Влияние способа выплавки прекурсора на структуру и свойства «толстого» аморфного микропровода Со-сплава // Перспективные материалы. 2016. Принята к опубликованию.
5. Молоканов В. В., Петржик, М. И., Михайлова ТН, М. В., Попель, П. С., Сидоров, В. Е. Влияние термической обработки расплава на свойства и стеклообразующую способность магнитомягкого сплава  $\text{Fe}_{76,6}\text{Ni}_{1,3}\text{Si}_{8,6}\text{B}_{13,5}$  // Расплавы. 2000. №. 4. С. 40-48.
6. Молоканов В. В., Шалыгин А. И., Петржик М. И., Михайлова Т. Н. и др. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных стержней объемного аморфного сплава на основе железа // Перспективные материалы. 2003. № 3. С. 10-17.
7. Kurakova N.V., Molokanov V.V., Sterkhova I.V., Umnov P.P., Lad'yanov V.I., and Kamaeva L.V. Effect of the State of a Melt on the Glass-Forming Ability, Structure, and Properties of a Melt-Quenched Bulk amorphous Nickel-Based Alloy. // Metally. 2007. No. 6. PP. 89–93.
8. Стерхова И.В., Ладьянов В.И., Камаева Л.В. О влиянии жидкой фазы на процессы затвердевания аморфообразующего расплава  $\text{Co}_{65,5}\text{Fe}_{6,5}\text{Si}_{18}\text{B}_{10}$  // Перспективные материалы. 2010. №9. С. 247-250.

## UTKINA T.D. INVESTIGATION OF HYDRATION AND PROTONATION PROCESSES THE LAYERED PEROVSKITE-LIKE TITANATE $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ BY METHODS OF THERMAL ANALYSIS

Utkina T.D., Chislov M.V., Zvereva I.A.

Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University, utkina.td7@gmail.com

*The presented work contains results of the complex study of hydration and protonation processes of promising photocatalyst  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , belonging to the family of perovskite-type*

*layered Ruddlesden-Popper phases.  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  was synthesized by solid state method and was monitored using powder X-ray diffraction. The behavior in water has been studied by means of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The substitution of potassium cations for protons and the amount of water intercalation into the interlayer space of the layered structure were determined. Proton-containing layered oxides with general formula  $H_xK_2\cdot xNd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  ( $0.07 \leq x \leq 1.7$ ,  $0.06 \leq y \leq 0.44$ ) have been obtained.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ТИТАНАТА $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Уткина Т.Д., Числов М.В., Зверева И.А.**

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,  
utkina.td7@gmail.com

*Представлены результаты комплексного исследования процессов гидратации и протонирования перспективного фотокатализатора  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ , принадлежащего к классу слоистых перовскитоподобных оксидов со структурой фаз Раддлесдена-Поппера.  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  получен твердофазным синтезом, результаты которого контролировались рентгенофазовым анализом. Поведение в воде исследовалось с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены степень замещения катионов калия на протоны и количество интеркалированной воды в межслоевом пространстве слоистой структуры. Получены и охарактеризованы протон-содержащие слоистые оксиды с общей формулой  $H_xK_2\cdot xNd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  ( $0.07 \leq x \leq 1.7$ ,  $0.06 \leq y \leq 0.44$ ).*

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют интерес для исследования вследствие таких физико-химических свойств, как ионная проводимость, сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление, высокая катализическая и фотокаталитическая активность. Фотокаталитические процессы в настоящее время рассматриваются как перспективный способ использования энергии солнечного излучения путем прямого получения водорода из воды, очистки воды от органических загрязнителей и ее дезинфекции.

Титанат  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  является наиболее перспективным фотокатализатором в процессе фотоиндуцированного разложения воды под действием УФ излучения среди соединений ряда  $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $A$  = катион щелочного металла;  $Ln$  = лантаноид). Так, ранее было обнаружено, что количество выделенного водорода в результате фотоиндуцированного разложения воды с использованием  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  в качестве фотокатализатора превышает практически в два раза этот показатель, измеренный в тех же условиях, с применением диоксида титана [1].

Фотокаталитический процесс, как правило, протекает на границе контакта твердой фазы катализатора с водой или водным раствором. В связи с этим большое значение представляет изучение устойчивости фотокатализатора  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  в водных суспензиях.

Слоистые перовскитоподобные титанаты обладают возможностью интеркаляции воды в межслоевое пространство, что является важным с точки зрения модификации свойств и структуры, приводящей к увеличению фотокаталитической активности [2]. Именно поэтому перовскитоподобные оксиды рассматриваются как перспективные материалы для разработки новых фотокатализаторов.

Слоистый перовскитоподобный титанат  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  синтезирован твердофазным методом при температуре 1100°C в результате следующей реакции:  $K_2CO_3 + Nd_2O_3 + 3TiO_2 = K_2Nd_2Ti_3O_{10} + CO_2 \uparrow$

Для исследования поведения  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  в водных растворах были приготовлены суспензии в расчете 1 ммоль образца на 100 мл воды, которые выдерживались в воде при постоянном перемешивании 1, 4, 7, 14 суток. Продукт отделялся от раствора центрифугированием и сушился над  $CaO$ .

Фазовый состав полученных образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku MiniFlex II). Для определения степени замещения и количества интеркалированной воды использовали термогравиметрический анализ (Netzsch TG 209 F1 Libra), тепловые эффекты дегидратации определялись на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Анализ состава выделяющихся газов проводился на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 Aæolos. Идентификация фазового состава при высоких температурах осуществлялась путем терморентгенофазового анализа на приборе Rigaku Ultima IV с высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500.

В результате проведено комплексное исследование процессов интеркаляции и протонирования слоистого перовскитоподобного оксида  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ , установлен характер взаимодействия данного соединения с водой, получена информация о его устойчивости в водной среде [3]. Для  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  характерно образование частично замещенных интеркалированных соединений вида  $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  ( $0.07 \leq x \leq 1.7$ ,  $0.06 \leq y \leq 0.44$ ) в результате частичного замещения межслоевых катионов щелочного металла на протоны и внедрения молекул воды в межслоевое пространство.

Определены энталпии десорбции и деинтеркаляции оксидов  $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$ . Согласно данным ДСК, при нагреве продуктов взаимодействия соединения  $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$  с водой характерны эндотермические эффекты, связанные с десорбцией воды с поверхности оксида (65-110°C), деинтеркаляцией воды из межслоевого пространства (105-200°C), а также деструкцией протонированной формы (300-470°C) (рисунок 1).

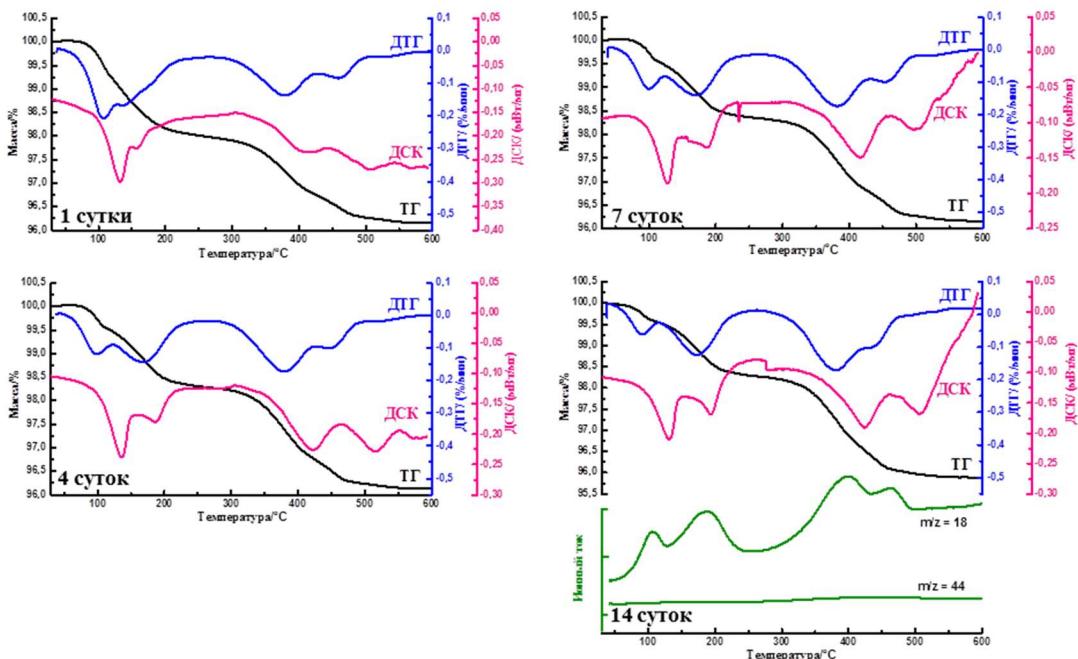


Рисунок 1. ТГ, ДТГ, ДСК и МС  $H_xK_{2-x}Nd_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$  (1-14 суток)

Результаты анализов получены на приборах ресурсных центров СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-05981).

- [1] Rodionov I., Silyukov O., Utkina T., Chislov M., Sokolova Y., Zvereva I. Russian Journal of General Chemistry, 2012, V.82, P.1191–1196
- [2] Silyukov O., Chislov M., Burovikhina A., Utkina T., Zvereva I. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, V.110, №1, P.187-192
- [3] Utkina T., Chislov M., Silyukov O., Burovikhina A., Zvereva I. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, doi:10.1007/s10973-016-5377-y.

**VASILEVSKAYA A. PHASE TRANSFORMATIONS IN TRANSPARENT GLASS-CERAMICS CONTAINING RARE-EARTH AND NIOBIUM OXIDES: AN IN SITU HIGH-TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDY**

**Vasilevskaia A., Alekseeva I., Dymshits O., Zhilin A.**

Russian Federation, Saint-Petersburg, NITIOM S.I. Vavilov State Optical Institute,

[a.k.vasilevskaia@gmail.com](mailto:a.k.vasilevskaia@gmail.com)

*Phase transformations in glasses of the lithium aluminosilicate systems nucleated by a mixture of rare-earth and niobium oxides and doped with transition metal ions were studied to clarify all benefits for potential applications as multifunctional glass-ceramics. Upon heat treatments, a sequence of structural transformations from X-ray amorphous glass to glass-ceramics containing nanocrystals of high-temperature tetragonal phase of rare-earth orthoniobates and  $\beta$ -quarts solid solutions homogeneously distributed in a residual glass was observed. Application of high-temperature X-ray diffraction techniques allowed us to clarify the mechanism of formation of the low-temperature monoclinic phase of rare-earth orthoniobates, which occurs not upon high-temperature heat-treatments above 950 °C but at cooling the glass-ceramics after such heat-treatments.*

Rare-earth (RE) ortho-niobates have a similar structure to monoclinically distorted fergusonite ( $m$ -phase) at low temperature and to scheelite ( $t$ -phase) at high-temperature. They are distinguished by the combination of promising luminescent, chemical and mechanical properties. The convenient route for preparing the nanosized RE niobate crystals could be the formation of transparent glass-ceramics with RE ortho-niobate nanophase. In our previous studies [1,2] new transparent glass-ceramics containing RE ortho-niobates bearing a bifunctional role of nucleating agents and luminescent compounds were developed. It was found that nanocrystals of RE ortho-niobates with disordered fluorite structure precipitate from the initial glass upon heat-treatment; at elevated temperatures structural transformation to a tetragonal phase takes place. After heat-treatments at above 950 °C glass-ceramics contain crystals of RE ortho-niobates with a monoclinic structure. However, it was not clear up to now, when the monoclinic RE ortho-niobates were formed, during the high-temperature heat-treatment or upon cooling down the glass-ceramic material. Therefore, the aim of the present study is to clarify the sequence and the mechanism of phase transformations in transparent glass-ceramics containing RE and niobium

oxides by means of *in situ* high-temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry.

The glass with the composition of 18 Li<sub>2</sub>O, 27 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 55 SiO<sub>2</sub> (mol%) [1, 2] was chosen for the study. It was doped with 5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.1 mol% CoO.

The glass was melted in a crucible made of quartz ceramics in a laboratory electric furnace at 1560 °C for 4 h with stirring then the melt was poured onto a metal plate and annealed at 620 °C. The transparent violet colored initial glass was heat-treated in isothermal conditions in the temperature range from 640 to 1100 °C for 6 h. The structure of the initial glass and its transformation with heat treatments were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, high-temperature X-ray diffraction (HTXRD), differential scanning calorimetry (DSC) and absorption spectroscopy.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed by means of simultaneous thermal analyzer NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® in platinum crucibles, in the temperature range from room temperature to 1100 °C at a heating rate of 10 K/min in Ar, on the bulk samples of about 15 mg.

XRD patterns of powdered initial glass and glass-ceramic samples were measured using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer, Cu K<sub>α</sub> radiation with a Ni filter.

HTXRD was performed in Anton Paar HTN 1200 high-temperature furnace attached to Shimadzu XRD-7000 diffractometer, Cu K<sub>α</sub> radiation with a Ni filter. Powdered samples were heat-treated from room temperature up to 1100 °C with a step of 100 °C and isothermal holdings of 15 minutes. XRD patterns were collected *in situ* after each isothermal holding upon heating as well as upon cooling.

Optical absorption spectra were measured in the spectral range of 0.35–3.30 μm with a Shimadzu 3600 spectrophotometer on plane-parallel polished samples.

DSC study allowed us to reveal the sequence of phase transformations, i.e., crystallization of the yttrium niobate followed by β-quartz solid solution (ss).

RE niobates are known to undergo a reversible monoclinic-tetragonal phase transition via heating above 500–850 °C depending on the radii of RE ion [3]. Considering phase formation and transformations of yttrium niobates in the lithium aluminosilicate glasses, it was found, that above 700 °C, nanocrystals of fluorite-like structure start to appear from the initially X-ray amorphous glasses containing traces of yttrium niobate. According to HTXRD (fig. 1) further temperature increase leads to transformation of fluorite-like niobate phase to tetragonal one (*t'*-YNbO<sub>4</sub>) and simultaneous crystallization of β-quartz ss. *t'*-YNbO<sub>4</sub> phase is distorted regarding to the high-temperature sheelite-like tetragonal structure, which appears above 1000 °C. Thus, XRD patterns collected *in situ* upon heating demonstrate no evidence of low-temperature monoclinic phase (*m*-YNbO<sub>4</sub>) existence and argue for sequential transformations in yttrium niobate phase from the metastable fluorite-like structure to the distorted tetragonal and then to the thermodynamically stable at high temperature sheelite-like one.

Previously [1, 2], it has been shown that *m*-RENbO<sub>4</sub> nanocrystals appear in glass-ceramics only after heat-treatments at above 950 °C. The application of *in situ* high-temperature XRD has revealed that *m*-YNbO<sub>4</sub> is formed only from the high-temperature tetragonal phase with sheelite-like structure upon cooling in the temperature range between 600 °C and room temperature (fig. 2).

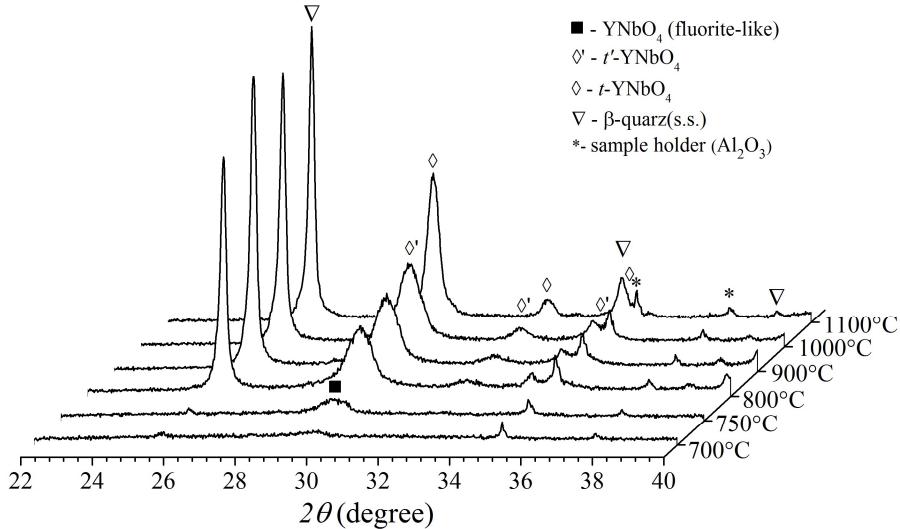


Fig. 1. HTXRD patterns collected on initial glass doped with 5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 5 mol% and 0.1 mol%  $\text{CoO}$  on heating.

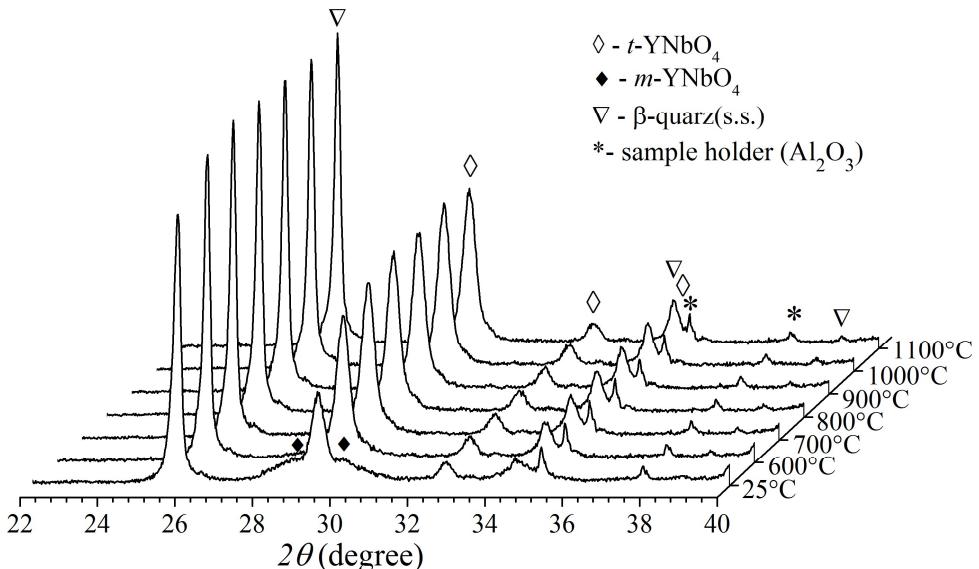


Fig. 2. HTXRD patterns collected on initial glass doped with 5 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 5 mol.% and 0.1 mol.%  $\text{CoO}$  on cooling.

Absorption spectra of the initial and heat-treated glass are formed by absorption of  $\text{Co}^{2+}$  ions. Crystallization of yttrium niobate does not influence the color of the material and the shape of the absorption spectrum, which means that  $\text{Co}^{2+}$  ions do not enter in the yttrium niobate crystals. However, crystallization of the  $\beta$ -quartz ss results in a pronounces color change to a lilac tint and in a change of the absorption spectrum; the shape of the absorption bands and the peak positions are characteristic for  $\text{Co}^{2+}$  ions in the structure of the  $\beta$ -quartz ss [4]. Thus, the prepared materials contain the yttrium niobate nanophase, which can be doped with various RE ions and the main crystalline phase,  $\beta$ -quartz ss, which can be doped by transition metal ions. By these means, multifunctional materials can be prepared.

In the present study, novel transparent glass-ceramics containing nanocrystals of yttrium orthoniobate and  $\beta$ -quartz ss were prepared for the first time. The sequence of phase transformations was studied in detail. It was revealed for the first time that formation of the monoclinic phase occurs only from the high-temperature tetragonal phase with sheelite-like structure upon cooling. It was demonstrated that cobalt ions from the initial glass enter in the crystals of  $\beta$ -quartz ss. Heat-treatments at different temperatures results in development of glass-ceramics containing crystalline phases of different structures ensuring a variety of optical properties of glass-ceramics.

The authors express their deep gratitude to Mrs. Zapalova for glass synthesis.

The work was partly supported by Russian Foundation for Basic Research (grant N16-03-01130).

1. O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, A.A.Zhilin, M.Ya.Tsenter, P.A.Loiko, N.A.Skoptsov, A.M.Malyarevich, K.V.Yumashev, X.Mateos, A.V.Baranov, Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er,Yb)NbO<sub>4</sub> nanocrystals, *J. Lumin.* 160 (2015) 337–345.
2. P.A. Loiko, O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, A.A. Zhilin, M.Ya. Tsenter, E.V. Vilejshikova, K.V. Yumashev, K.V. Bogdanov, Structure and spectroscopic properties of transparent glass-ceramics with (Eu<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>):YNbO<sub>4</sub> nanocrystals, *J. Lumin.*, submitted.
3. K. Jurkschat, P. Sarin, L. F. Siah, W.M. Kriven, International Centre for Diffraction Data, *Advances in X-ray Analysis*, 47 (2004) 357.
4. Uk Kang, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, T.I. Chuvayeva, G.T. Petrovsky, Structural states of Co(II) in  $\beta$ -eucryptite-based glass-ceramics nucleated with ZrO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids* 204 (1996) 151-157.

## **WOJCIECHOWSKA A. THERMAL ANALYSIS OF 3,5-DIODO-L-TYROSINE COPPER ION COMPLEXES**

**Wojciechowska A.<sup>a</sup>, Gągor A.<sup>b</sup>, Tokar J.<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology

<sup>b</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences in Wrocław,  
Poland

[agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl](mailto:agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl)

*The crystal structures of the precursor of thyroid hormones metal ion complexes are very rare, because of the difficulty in their crystallization <sup>1-4</sup>. We successfully synthesized copper(II) complexes involving 3,5-diiodo-L-tyrosine, with a formulae of [Cu(L-I<sub>2</sub>TyrO')(H<sub>2</sub>O)(phen)]·2H<sub>2</sub>O (1), [CuCl(L-I<sub>2</sub>Tyr)(phen)]·2H<sub>2</sub>O (2) and [Cu(L-I<sub>2</sub>Tyr)(H<sub>2</sub>O)(phen)]·NO<sub>3</sub> (3) (phen = 1,10-phenanthroline). The products were characterized using X-ray diffraction, thermal as well as spectroscopic techniques.*

The most important role of L-tyrosine is the role of a precursor of two hormones of thyroid, triiodothyronine (T3) and *tetraiodo-L-thyronine* (T4), which are one of the most important hormones that control metabolism. Especially, the 3,5-diiodo-L-tyrosine and 3-ido-L-tyrosine are the precursor of thyroid hormones biosynthesis and the significance of the iodines in thyroid hormones is still obscure. The crystal structures of the thyroxine- and its analogue-Cu(II) complexes are very rare, because of the difficulty in their crystallization <sup>1-4</sup>. We successfully investigated the structures and stabilities of the ternary copper(II) complexes involving 3,5-

diiodo-L-tyrosine, with a formulae of  $[\text{Cu}(\text{L-I}_2\text{TyrO}^-)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{CuCl}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $[\text{Cu}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\cdot \text{NO}_3$  (**3**) (phen = 1,10-phenanthroline). The crystal structures and properties of products were characterized using X-ray diffraction, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) as well as spectroscopic techniques (FT-IR, Raman, NIR-Vis-UV electronic and EPR).

The crystals of complexes **1-3** are insoluble in water, methanol, and other organic solvents, thus, their thermal stability is very important for potential applications. Thermal behavior of each complex was examined on the crystalline samples using TG-DT and DSC techniques carried out under nitrogen and air atmosphere, respectively. The complexes are stable to 50°C. The compounds decompose in the temperature range of 50-150°C, firstly losing the molecules of crystal water (**1** and **2**) and then coordinated water (**1**). In the next stage, decomposition starts at ca. 180 °C (**3**) indicating elimination of  $\text{NO}_3^-$  ions.

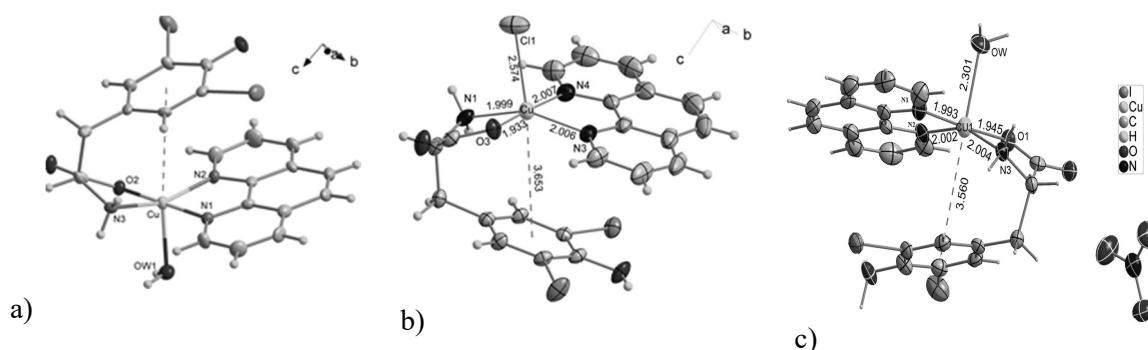


Fig. 1. The structure of coordination sphere in complexes  
a)  $[\text{Cu}(\text{L-I}_2\text{TyrO}^-)(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**), b)  $[\text{CuCl}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  
c)  $[\text{Cu}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]\cdot \text{NO}_3$  (**3**)

1. N. Okabe, M. Hokaze, (1993) Crystal structure of the copper(II) chloride complex of 3,5-diiodo-L-tyrosine, *Chem. Pharm. Bull.* 41: 605-607.
2. F. Zhang, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, (1996) Structure and stabilities of ternary copper(II) complexes with 3,5-diiodo-L-tyrosinate. Weak interaction involving iodo groups, *Inorg. Chem.* 35: 7148-7155.
3. F. Zhang, T. Yajima, H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, (1997) Weak interactions in ternary copper(II) complexes with iodotyrosinates. Biological significance of the iodines in thyroid hormones, *Inorg. Chem.* 36: 5777-5784.
3. O. Yamauchi, A. Odani, S. Hirota, (2001) Metal ion-assisted weak interactions involving biological molecules. From small complexes to metalloproteins, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74: 1525-1545.
4. O. Yamauchi, A. Odani, M. Takani, (2002) Metal-amino acid chemistry. Weak interactions and related functions of side chain groups, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3411-3421.

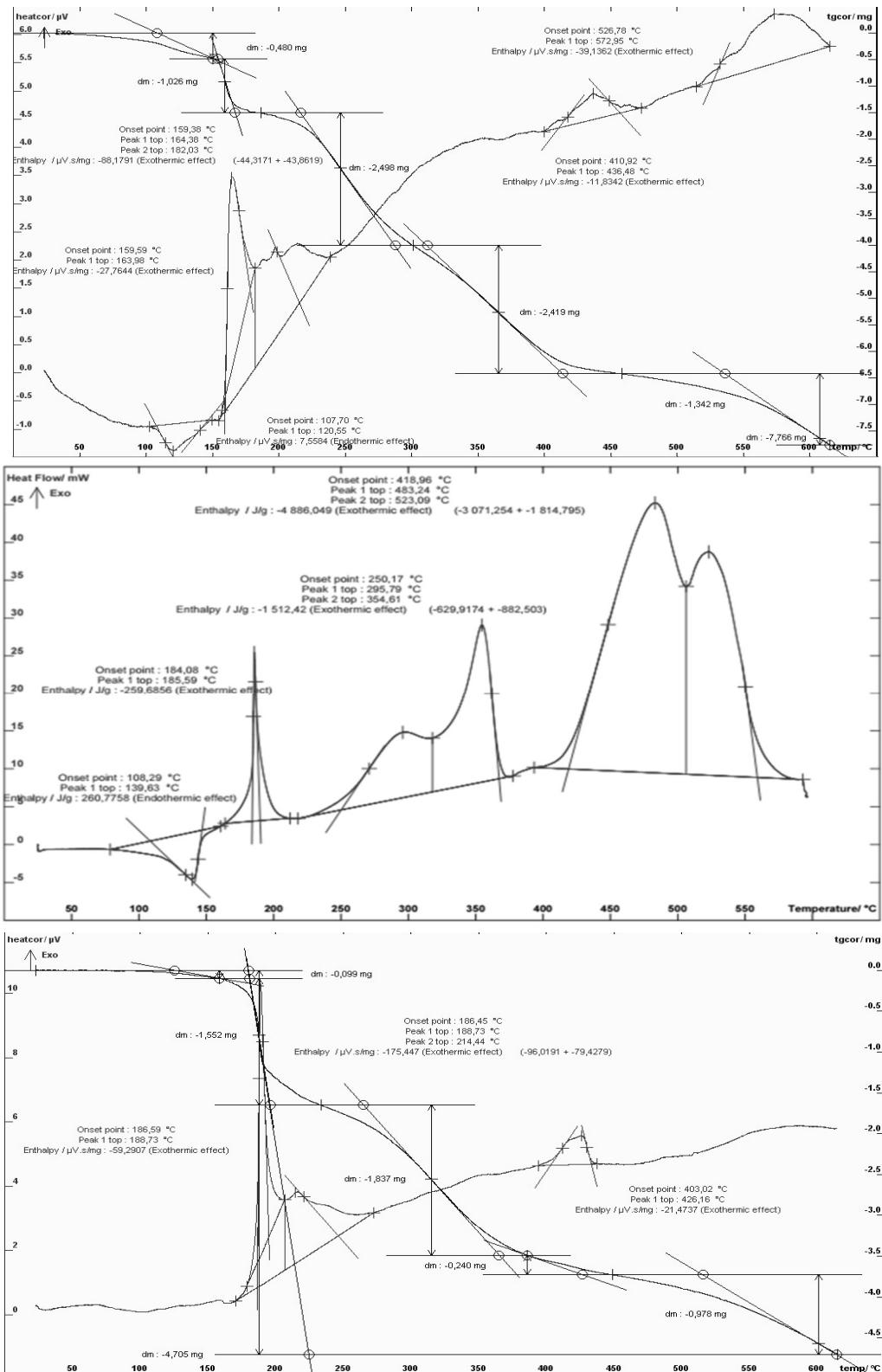


Fig. 2. Termograms for **1-3** complexes

## **ZLÁ S. CALORIMETRIC MEASUREMENTS OF REAL STEEL GRADE**

**Zlá S., Smetana B., Kawuloková M., Kalup A., Dobrovská J., Řeháčková L., Drozdová L., Dostál P.**

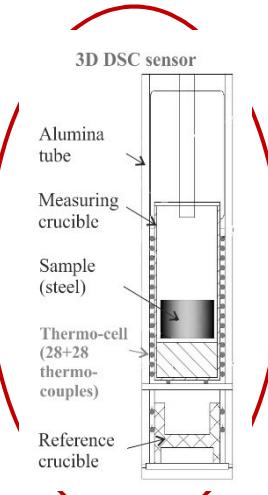
Czech Republic (EU), Ostrava, VŠB-Technical University of Ostrava (VŠB-TUO), Faculty of metallurgy and materials engineering (FMME), Department of physical chemistry and theory of technological processes (DPCHTTP), Ostrava-Poruba, 17. Listopadu 15/2172, 70833,  
[simona.zla@vsb.cz](mailto:simona.zla@vsb.cz)

*The paper deals with the investigation of heat capacity of real steel grade under strictly defined conditions for controlled heating. Heat capacity of steel was obtained using high-temperature calorimeter Setaram MHTC 96 (Multi High Temperature Calorimeter) with 3D DSC sensor. Experimentally acquired heat capacity ("Apparent Heat Capacities") of real steel grade was confronted with the calculated theoretical data (software Thermo-Calc) and with data reported in the available literature.*

Methods of studying of processes related to steel production are based on knowledge of the thermodynamic properties of materials occurring in the technological processes. It is necessary to pay attention to acquisition of reliable data, which are needed for modelling of processes, for control of solidification processes, but also for improvement of process procedures and for enhancement of their efficiency. Typical necessary data are heat capacities (often called specific heats) [1–3], phase transition temperatures, latent heats, surface tension, interface tension [4–6] and other important data (thermal conductance, etc.). The obtained data should be used like input data for many simulation programs (simulation of the temperature and concentration fields in castings), numerical, physical models and requirements of practice (casting conditions) and they should contribute to explanation of mechanism of phase transformations of steels, which appear to be much more complex than it has been referred so far. Many of these data are accessible in the literature, but it is very often difficult to find data for a given material (with exact chemical composition), as well as for the required temperature interval. The data for given material as found in different sources of the literature sometimes even differ from each other [1].

Differential Scanning Calorimetry (DSC) presents one possibility for describing thermal behaviour of steels and for verifying theoretical data. This method makes it possible to obtain thermophysical and thermodynamic data (such as heat capacities, latent heats, ...) not only of metallic systems [7]. The purpose of this investigation was the experimental and theoretical determination of the heat capacities of real steel grade in the solid phase under strictly defined conditions for controlled heating.

Heat capacity ("apparent heat capacity"- the heat capacity including the latent heat of the phase transition) of the low-carbon steel was acquired with use of experimental laboratory equipment for thermal analysis Setaram MHTC 96 (Multi High Temperature Calorimeter [8], Fig. 1), measuring rod 3D DSC (drop sensor, Fig. 1) and thermocouple of the type „B“ (PtRh 6% / PtRh 30%) were used for obtaining of heat capacity. The thermocouple consists of 28 thermocouple connections, which surround the crucible walls and bottom (3D DSC sensor). DSC method was used for the purposes of measurement of heat capacity of steel. The sample was analysed in corundum crucible with volume of 5 300 µl. Dynamic atmosphere of He (purity 6N) was maintained during analysis in order to protect the sample against oxidation. Helium is more suitable for obtaining the Cp values using scanning methods because of its substantially higher thermal conductivity in comparison with argon (Ar).



Experimental possibilities	<b>Setaram MHTC 96</b>
experimental methods	hf-DSC ("Continuous" and "Stepwise" method); drop; DSC
temperature range	+ 20°C to + 1600°C
heating/cooling rate	0.001 to 99 °C/min
temperature programs	linear heating/cooling; isothermal holding; cycling
sample mass	hf-DSC up to 2.5 g DROP up to 30 g
atmosphere	vacuum; inert; reactive
type of Cp sensor	<b>3D DSC sensor</b>

**Fig. 1** Laboratory equipment Setaram MHTC 96 with measuring rod/drop sensor 3D DSC, experimental possibilities

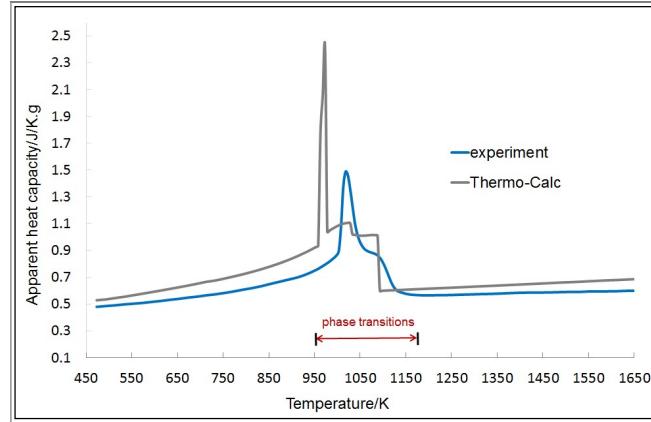
Low-carbon steel (approx. 0.186 wt% of C, 1.310 wt% of Mn, 0.184 wt% of Si) was chosen as experimental material. Sample was cylindrical in shape, 14 mm in diameter and 10 mm in height, with mass about 13 g. Sample was brushed to remove possible oxidation layer, then in acetone by simultaneous ultrasound impact was cleaned.

The experiment was consisted in performing three measurements. The first measuring was done with the empty corundum crucible (blank), the second measuring with mass  $m_s$  of steel sample and the third measuring with mass  $m_c$  of reference sample (Pt, 3N5) with a known heat capacity  $C_{pc}$ . The heat capacity was determined on the basis of adjusted isothermal holding at 425 K, linear heating 5 K/min in the whole measured temperature interval and isothermal holding at the temperature 1 703 K. Each measurement was performed three times. Despite the fact that this method measuring of capacity is fast, measurement is time consuming.

Software Thermo-Calc (SW TC) is a flexible software and database package for all kinds of phase equilibrium, phase diagram and phase transformation calculations and thermodynamic assessments. This thermodynamic software is based on CALPHAD method. In this work software Thermo-Calc (SW TC) for calculating of heat capacity (apparent heat capacity) of real steel grade was used. Calculations were performed with use of TCFE7 database [9]. Calculations using Thermo-Calc are more sophisticated than using Neumann-Kopp rule, nevertheless it is always necessary to verify calculated values using the experiment.

Apparent heat capacity ( $C_p$  in J/K·g) of real steel grade was obtained on the basis of evaluation of DSC curves. Experimentally obtained and calculated values of apparent heat capacity of steel are graphically presented in Fig. 2. The resulting value of heat capacity dependence (Fig. 2, “experiment”) was obtained from three measurements. Curves obtained from all measurements were compared each other. Standard deviation of three replicates was lower than 1 %.

Experimental results and calculated values (SW TC) were compared and discussed. The comparison presents Fig. 2. Figure 2 shows dependences of apparent heat capacity ( $C_p$  including the latent heat of the phase transition) of steel in selected temperature interval (470-1 650 K).



**Fig. 2** Comparison of  $C_p$  dependencies, experimental and calculated values

The experimentally obtained  $C_p$  values (on the basis of three measurements) are close to the values calculated using the SW Thermo-Calc in the temperature interval of 470-950 K. Good agreement of experimental values with values calculated using Thermo-Calc was achieved in the temperature region 1170-1 650 K also. The  $C_p$  dependence trends are the same. Heat capacity values significantly differ between temperatures of 950-1 170 K because of running phase transitions. The first thermal effect (Fig. 2, “Thermo-Calc”; from the left side) corresponds to eutectoid phase transition, second corresponds to the change of magnetic properties and third corresponds to the alpha-gamma phase transition. Experiment (Fig. 2) shows two thermal effects on the curve and calculation shows three thermal effects. Thermal effects correspond to the change of magnetic properties and to the alpha-gamma phase transition are shifted and overlap one another.

Temperatures of the phase transitions (the experimental curve) are shifted to the higher temperature. The same trend can be seen in [1]. Differences between the experimentally obtained and calculated values can be probably explained by simplifications and limitations that are implemented in the calculation models or dynamics of the process and by detection capabilities of instruments. The calculating relations and models are also often derived on the basis of experimental data (that are at present insufficient) and theoretical assumptions, which are valid most often for a certain interval of chemical composition [1, 3]. Heat capacity was experimentally obtained at heating rate 5 K/min (no equilibrium conditions), while Thermo-Calc calculated heat capacity at equilibrium conditions.

In the presented work apparent heat capacity of real steel grade in the low temperature region was experimentally investigated. Heat capacity of steel was obtained using DSC continuous method (Multi High Temperature Calorimeter). Experimental measurements were performed to obtain our own data of the temperature dependence of  $C_p$  on the temperature for the real steel grade. The good agreement was achieved in the temperatures regions without phase transition (ca. 470-950 K and ca. 1 170-1 650 K). Although utilisation of the calculation SW is very comfortable and fast, this procedure is mostly based on theoretical assumptions, limitations and approximations connected with the composition of the alloy, temperature interval, calculation model limitations and others. Values of  $C_p$  are mostly calculated only with respect to the chemical composition, but the  $C_p$  value (dependence) may be influenced by structure, phases present in the sample and influence of the deformational state. Therefore, the best way to obtain proper data for the system under investigation is the carrying out an experiment.

The experimentally obtained value of heat capacity will be used as input data for mathematical and physical models (eg. Magmasoft, Procast) and will also be used for optimum setting of casting conditions during real casting of steel.

This paper was created on the Faculty of Metallurgy and Materials Engineering in the Project No. LO1203 "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" funded by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, TAČR project No. TA03011277 and student projects SP2016/90 and SP2016/103.

1. ŽALUDOVÁ, M., et al. Study of heat capacity of real steel grade. In *METAL 2014: Proceedings of 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, 2014 Brno. Czech Republic*. Ostrava: TANGER, spol. s.r.o., 2014. p. 559-563. ISBN 978-80-87294-54-3.
2. KOMOROVÁ, L., IMRIŠ, I. Thermodynamics in metallurgy. 1st ed. Bratislava: Alfa; 1990.
3. SMETANA, B., et al. Experimental verification of hematite ingot mould heat capacity and its direct utilisation in simulation of casting process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013. doi:10.1007/s10973-013-2964-z.
4. ZLÁ, S., et al. Determination of thermophysical properties of high temperature alloy IN713LC by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012. doi:10.1007/s10973-012-2304-8.
5. GRYC, K. et al. *Metalurgija*, 2013;52(4):445-8.
6. PRZELIORZ, R., et al. Investigation of phase transformations in ductile cast iron of differential scanning calorimetry. *Materials Science and Engineering*, 2011. doi:10.1088/1757-899X/22/1/012019.
7. GALLAGHER, P.K. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice. 2nd ed. Elsevier; 2003.
8. Coll. of authors. TG and MHTC manual version. France: Setaram; 2009.
9. Thermo-Calc Software TCFE7 Steels/Fe-alloys database version 7, (Accessed 23 Aug 2013).

# EXTRAMURAL PRESENTATIONS

## AMIROV A.M. IMPACT OF DOPING NANOSCALE OXIDES ON THE THERMAL PROPERTIES OF ELECTROLYTE SYSTEMS

**Amirov<sup>1</sup> A.M., Rabadanov<sup>1,2</sup> K.Sh., Gafurov<sup>1</sup> M.M.**

Russian Federation, Makhachkala, Analytical Center for collective use of the Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, [aamirov@mail.ru](mailto:aamirov@mail.ru)

*By differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA) investigation of the thermal properties of  $KNO_3$ ,  $CH_3COOLi-CH_3COONa$  systems and their composites with nanocrystalline alumina. It is shown that in composites with increasing proportion of inert oxide phase decreases the heat transfer subsystem salt. In the thermal properties of the electrolyte influences the nature and the specific surface of nano-sized oxide.*

*The work is carried out on the equipment of the Analytical Center of collective use DSC RAS, as well as with the support of RFBR grant 16-33-60057\_mol\_a\_dk.*

## ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОКСИДАМИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ

**Амиров<sup>1</sup> А.М., Рабаданов<sup>1,2</sup> К.Ш., Гафуров<sup>1</sup> М.М.**

Российская Федерация, Махачкала, Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского научного центра Российской академии наук, [aamirov@mail.ru](mailto:aamirov@mail.ru)

*Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (DTA) исследованы термические свойства  $KNO_3$ , системы  $CH_3COOLi-CH_3COONa$  и их композитов с нанокристаллическим оксидом алюминия. Показано, что в композитах с увеличением доли инертного оксида уменьшается теплота фазового перехода солевой подсистемы. На термические свойства электролитов влияет удельная поверхность и природа наноразмерного оксида.*

*Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ 16-33-60057\_мол\_а\_дк.*

Ионные системы, состоящие из двух и более компонентов, и твердые электролиты имеют практическое использование в различных областях современной техники – в химических источниках тока, металлургии, в качестве теплоаккумулирующих материалов и др. [1-3].

Эффект увеличения ионной проводимости ионных соединений при гетерогенном допировании инертным оксидом был впервые обнаружен Лиангом [4]. В этой связи интерес к исследованиям подобных систем расширяется как в плане совершенствования методик синтеза композиционных твердых электролитов (ионная соль + оксид), так и в комплексном изучении их физико-химических свойств, варьируя состав ионной соли и оксида [5-7].

Наиболее отчетливо процессы, связанные с разупорядочением и структурными изменениями композиционной системы, наблюдаются в области фазовых переходов солевой подсистемы композита. Поэтому в области температур фазовых переходов наблюдаются легко измеряемые экспериментально изменения энталпии и энтропии, а

наличие межфазных границ (соль – оксид) также вносит вклад в дефектность кристалла, что отражается на изменении термодинамических параметров фазовых переходов.

Таким образом, исследуя термодинамику фазовых переходов в нанокомпозитах, можно извлечь информацию о разупорядоченности ионных солей в нанокомпозитах, что приводит, как правило, к увеличению ионной проводимости на несколько порядков [6-9].

В данной работе исследуется влияние допирования наноразмерным оксидом алюминия на фазовые переходы  $\text{KNO}_3$  и стеклообразующей смеси ацетатов  $\text{CH}_3\text{COOLi}(0,57)-\text{CH}_3\text{COONa}(0,43)$ .

Кривые ДСК и ДТА измерялись на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH». Оксид алюминия, использовавшийся для получения нанокомпозитов:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99%, размерность  $\approx 20$  нм).

Методом ДСК были исследованы термодинамические параметры фазовых переходов нитрата калия (рис. 1). Значения температур и энталпий фазовых переходов в чистом нитрате калия согласуются с литературными данными [10, 11]. Значения  $T_t$  и  $H_t$  для  $\text{KNO}_3$  и композита  $0,5\text{KNO}_3-0,5\text{Al}_2\text{O}_3$  (в пересчете на массу  $\text{KNO}_3$ )  $128,9$  °C,  $50,6$  Дж/г и  $132,2$  °C,  $5,3$  Дж/г (структурный фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$ ),  $333,8$  °C,  $92,3$  Дж/г и  $332,0$  °C,  $17,8$  Дж/г (фазовый переход «кристалл–расплав») соответственно.

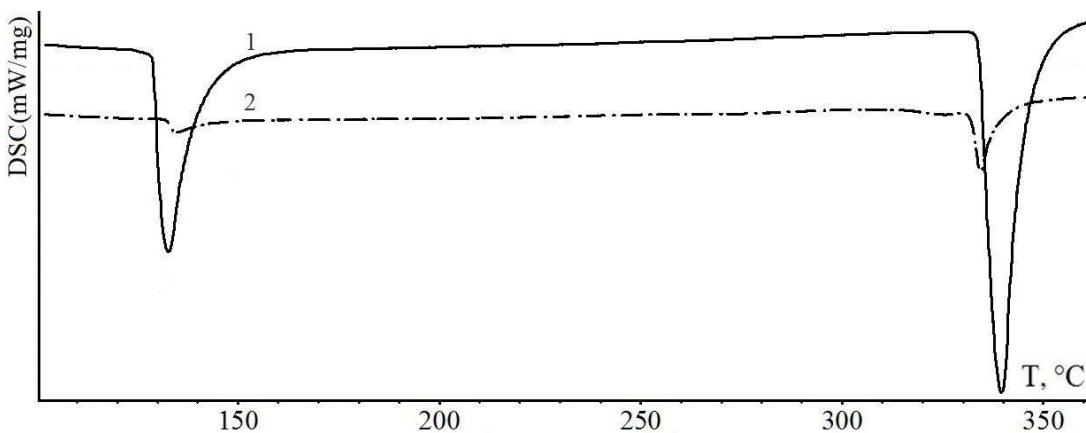


Рис. 1. Кривые ДСК  $\text{KNO}_3$  (1) и композита  $0,5\text{KNO}_3-0,5\text{Al}_2\text{O}_3$  (2)

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые эффекты обусловлены поверхностным взаимодействием, был приготовлен композит  $0,5\text{KNO}_3-0,5\text{Al}_2\text{O}_3$  с большими ( $\sim 5$  мкм) частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т.е. с малой величиной удельной поверхности. В этом случае аномального уменьшения тепловых эффектов не наблюдалось, несмотря на то, что композит был приготовлен в тех же условиях, в которых синтезировались другие образцы.

Методом ДТА было исследовано влияние допирования нанокристаллическим оксидом алюминия на термические свойства стеклообразующей системы  $\text{CH}_3\text{COOLi}(0,57)-\text{CH}_3\text{COONa}(0,43)$ . На рис.2 приводятся кривые нагревания системы  $\text{CH}_3\text{COOLi}(0,57)-\text{CH}_3\text{COONa}(0,43)$  и композита  $0,75$ (ацетатное стекло) $-0,25\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Как видно из рисунка температура фазового перехода стекла в композите практически не изменилась, за исключением фазового перехода при  $131,2$  °C. Вместе с тем, заметно уменьшилась теплота (площадь пика) фазового перехода, начинающегося при  $\sim 173$  °C. Также в композите разделились пики, соответствующие фазовым переходам, начинающимся при  $\sim 165$  °C.

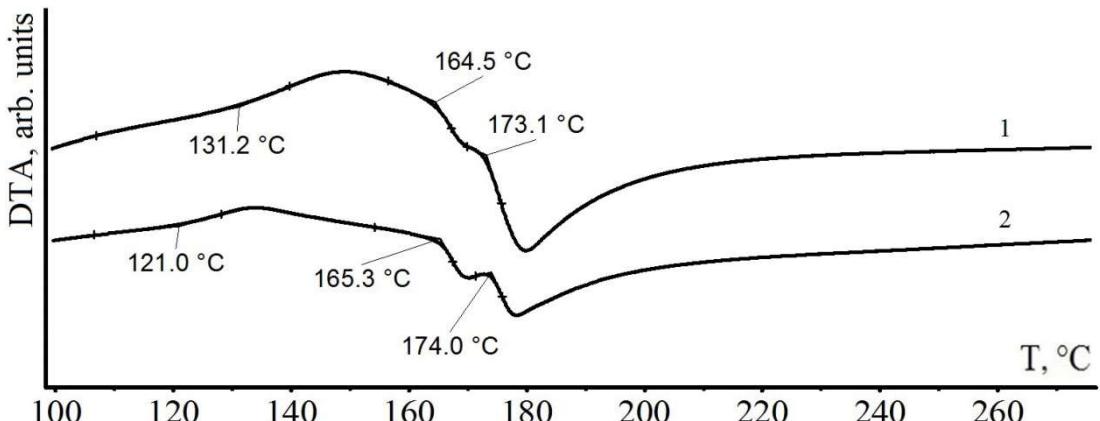


Рис. 2. Кривые ДТА  $0,57CH_3COOLi-0,43CH_3COONa$  (1) и композита 0,75(ацетатное стекло)- $0,25Al_2O_3$  (2)

В заключение отметим, что в композитах  $KNO_3-Al_2O_3$  с возрастанием доли инертного наполнителя уменьшаются энталпии фазовых переходов нитрата калия, связанных как с переходом  $\alpha \rightarrow \beta$ , так и с плавлением соли. Данный факт может быть обусловлен снижением доли кристаллического нитрата калия в нанокомпозитах, вызванного путем аморфизации соли.

В случае допирования ацетатного стекла нанокристаллическим оксидом алюминия наблюдающиеся изменения на кривой ДТА для композита относительно ацетатного стекла можно объяснить тем, что в композите усиливается «замораживание» некоторой доли анионной подрешетки гетерофазной системы.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ 16-33-60057\_мол\_а\_дк.

1. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. Думка. 1988. 192 с.
2. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Улихин А.С., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 589.
3. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 192.
4. Liang C.C. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. P. 1289.
5. Уваров Н.Ф. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 454.
6. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю. // Журн. структурн. химии. 2015. Т. 56. № 3. С. 481.
7. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 10. С. 2011.
8. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70 № 4. С. 307.
9. Улихин А.С., Уваров Н.Ф. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 755.
10. Н. Парсонидж, Л. Стевли. Беспорядок в кристаллах. В 2-х ч., ч. 1 / Под ред. Г.Н. Жижина. М.: Мир. 1982. 434 с.
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник: Справ. изд. / Под ред. А.А. Потекина и А.И. Ефимова. Л.: Химия. 1991. 432 с.

# BADALOV A. TEMPERATURE AND MELTING ENTHALPY OF INTERMETALLIC COMPOUNDS SYSTEMS OF LANTHANIDES – ANTIMONY WITH COMPOSITION $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ , $\text{LnSb}$ and $\text{LnSb}_2$

Umedov SH.T.<sup>1</sup> Gadoev C.A.<sup>2</sup>, Dodkhoev E.S.<sup>2</sup>, Badalov A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Mining-metallurgical Institute of Tajikistan, Chkalovsk, Tajikistan*

<sup>2</sup>*Osimi Tajik technical University, Dushanbe, Tajikistan*

*Thermochemical characteristic temperature and melting enthalpy of intermetallic systems of the lanthanides (Ln) - antimony (Sb) with  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{LnSb}$  and  $\text{LnSb}_2$  compositions are defined and/or specified by semiempirical and calculation methods. The regularities of changes are established in these characteristics depending on the nature of the lanthanides.*

## ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ ЛАНТАНОИДЫ – СУРЬМА СОСТАВОВ $\text{LnSb}$ , $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ и $\text{LnSb}_2$

Умедов Ш.Т.<sup>1</sup> Гадоев С.А.<sup>2</sup>, Додхоеv Э.С.<sup>2</sup>, Бадалов А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Горно-металлургический институт Таджикистана, г. Чкаловск, Таджикистан

<sup>2</sup>Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе, Таджикистан

*Полуэмпирическими и расчётными методами определены и/или уточнены температура и энталпия плавления интерметаллидов систем лантаноиды (Ln)- сурьма (Sb) составов  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{LnSb}_2$ . Установлены закономерности изменения этих характеристик в зависимости от природы лантаноидов.*

В ряде работ, посвященных изучению диаграммы состояния металлических систем лантаноиды (Ln) – сурьма (Sb), установлено образование интерметаллидов (ИМ) составов  $\text{Ln}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{LnSb}$  и  $\text{LnSb}_2$ . Имеющиеся сведения о температуре плавления и энталпии образования некоторых ИМ данной системы получены методом высокотемпературной калориметрии. Для систем Pm-Sb, Eu-Sb и Yb-Sb эти характеристики отсутствуют. В литературе также отсутствуют сведения об энталпии плавления ИМ этих систем.

В данной работе приведены определённые и/или уточнённые величины температуры ( $T_{\text{пл}}$ ) и энталпии плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}$ ) ИМ систем лантаноиды – сурьма составов  $\text{LnSb}$ ,  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{LnSb}_2$ .

На основании имеющихся в литературе сведений методами сравнительного расчёта Карапетьяна М.Х. и разностей Киреева В.А. определены и/или уточнены значения величины температуры и энталпия плавления ИМ исследуемых составов для лантана (La), (Gd) и (Lu). Эти сведения являются базисными, для проведения системного анализа искомой характеристики ИМ всего ряда лантаноидов. Системный анализ проведен с помощью полуэмпирического метода [1], разработанного Полуэктовым Н.С. с сотрудниками. Метод учитывает индивидуальные особенности электронного строения атомов лантаноидов (Ln) и их влияние на искомую характеристику A (где A -  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$ ) интерметаллидов. Расчёт (1) произведен по корреляционному уравнению

$$A_{(\text{LnSb})} = A_{(\text{LaSb})} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(\text{Ce} - \text{Eu})} \gamma'' L_{(\text{Tb} - \text{Yb})} \quad (1)$$

где коэффициенты учитывают долевое влияние:  $\alpha$  - 4f – электронов,  $\beta$  – спиновых (S) – и  $\gamma$  – орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики ИМ. Значения величины коэффициентов уравнения (1) приведены в таблице (1).

Таблица 1. Коэффициенты корреляционного уравнения (1)

Св- Bo	LnSb				Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>				LnSb <sub>2</sub>			
	α	β	γ'	γ"	α	β	γ'	γ"	α	β	γ'	γ"
T <sub>пл</sub>	7,14	0	5,82	-8,46	-10	0	5,23	11,1	-20	-54,29	80,4	-19,74
ΔH	0,6	-0,7	0,25	0,28	0,39	-1,97	0,43	0,63	-0,03	-1,36	1,26	-0,58

Величина энタルпии плавления ИМ ( $\Delta H_{пл.,T}^0$ ) рассчитана по известной формуле (Расчет-2)

$$\Delta H_{пл.,T}^0 Sb_x Ln_y = T_{пл.им}(n\Delta H_{пл.}^{Ln}/T_{пл.}^{Ln} + m\Delta H_{пл.}^{me}/T_{пл.}^{me})/n+m \quad (2)$$

с использованием полученных нами значений температуры плавления ИМ.

Полученные таким образом наиболее полные сведения по температуре плавления и энталпии плавления ИМ состава LnSb (табл.2) позволили провести их системный анализ с помощью вышеуказанного полуэмпирического метода по уравнению (1) (Р-1).

Таблица 2. Температура (T<sub>пл</sub>, К) и энталпия (ΔH<sub>пл.Т</sub>, кДж/моль-атомов) плавления интерметаллидов ((a)-литературные данные)

Ln	LnSb				LnSb <sub>2</sub>				Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>			
	T <sub>пл</sub> , K		ΔH <sub>пл.Т</sub>		T <sub>пл</sub> , K		ΔH <sub>пл.Т</sub>		T <sub>пл</sub> , K		ΔH <sub>пл.Т</sub>	
	(a)	P-1	P-1	P-2	(a)	P-1	P-1	P-2	(a)	P-1	P-2	P-1
La	1783 1813	2353*	31,9	31,9	1383	1383	22,6	22,6	-	1983	22,73	22,73
Ce	2093 2533	2385	32,2	33,6	-	1517	24,7	25,6	-	1979	22,56	23,82
Pr	2443	2403	33,2	34,3	1373	1671	27,6	27,4	1943	1979	23,33	24,09
Nd	2348	2416	33,1	34,9	1923	1704	28,0	27,9	1963	1974	23,02	23,92
Pm	-	2424	36,1	35,2	-	1657	28,7	27,3	-	1964	23,36	23,33
Sm	2295	2425	34,3	35,2	1645	1529	25,6	25,3	1995	1949	23,65	22,30
Eu	-	2170	32,9	32,7	-	1410	24,5	24,1	-	1739	23,42	21,62
Gd	2403	2403	33,9	33,9	1053	1053	17,6	17,6	1913	1913	23,25	23,25*
Tb	2433	2392	33,7	34,7	1013	981	16,4	16,5	1923	1926	23,32	23,32
Dy	2453 2449	2382	33,9	35,1	963	949	15,9	16,0	1953	1938	23,86	24,87
Ho	2433	2381	37,7	35,8	943	936	16,7	16,0	1953	1940	27,73	26,88
Er	2313	2388	39,3	36,7	923	943	17,2	16,7	1913	1930	29,17	28,26
Tm	2293	2394	37,3	38,1	913	967	17,1	17,9	1893	1909	26,73	29,01
Yb	1173 1348	1887	31,6	31,8	-	910	15,4	15,6	-	1696	21,36	25,64
Lu	2453	2453	40,8	40,8	1203	1203	22,1	22,1	1843	1843	28,22	28,22*

\*базисные величины, полученные методами сравнительного расчёта Карапетьянца М.Х. и разностей Киреева В.А

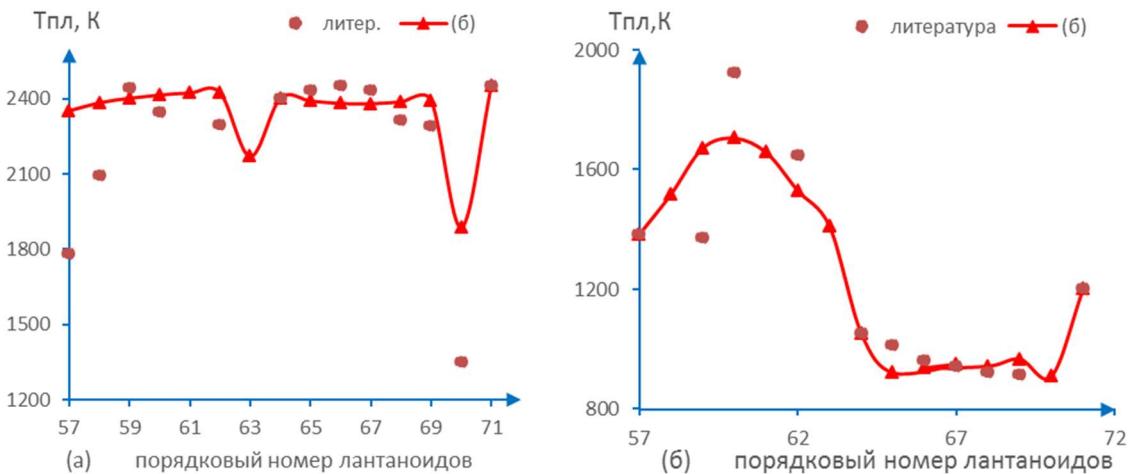


Рис.1 Зависимость температуры плавления ИМ  $\text{LnSb}$  (а) и  $\text{LnSb}_2$  (б) от природы лантаноидов

Закономерность изменения температуры плавления ИМ эквиатомного состава  $\text{LnSb}$  от природы лантаноидов (рис.1 а) носит прямолинейный характер с симбатным её повышением ( $+\Delta T=100$  К). Для ИМ цериевой подгруппы наблюдается незначительное повышение температуры плавления с максимумом для ИМ самария, также сильное расхождение расчётных и литературных величин, особенно для лантана и церия. В иттриевой подгруппе наблюдается незначительное понижение  $T_{\text{пл}}$  ИМ с минимумом для гольмия. Для ИМ европия и иттербия наблюдается отклонение  $T_{\text{пл}}$  от общей закономерности, обусловленное их особым электронным строением. Для ИМ  $\text{LnSb}_2$  и  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  данная закономерность имеет разный характер с чётким разделением подгрупп лантаноидов и проявлением «тетрад-эффект»-а (рис.1 б). Для ИМ цериевой подгруппы наблюдается общее повышение температуры плавления ИМ ( $+\Delta T=18$  К) для  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  и ( $+\Delta T=321$  К) для  $\text{LnSb}_2$ ) (максимум у ИМ неодима) с увеличением порядкового номера лантаноидов. Для ИМ иттриевой подгруппы наблюдается антибатная зависимость - понижение температуры плавления ИМ  $\text{LnSb}_2$  ( $-\Delta T=100$  К) и её повышение - ИМ  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $+\Delta T=48$  К). Эти экстремальные значения температуры плавления соответствуют ИМ гольмия.

Закономерности изменения энталпии плавления изученных ИМ составов  $\text{LnSb}$  и  $\text{LnSb}_2$  от порядкового номера лантаноидов имеют идентичный характер с зависимостью температуры их плавления. Для ИМ состава  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  цериевой подгруппы с ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается некоторое повышение величины энталпии плавления с максимумом для ИМ празеодима. Для ИМ состава  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  иттриевой подгруппы наблюдается почти линейное повышение величины энталпии плавления ИМ с ростом порядкового номера лантаноидов. Максимальное значение искомой величины соответствует ИМ туния. При этом наблюдается отклонение для ИМ иттербия и лютения от общей закономерности.

Таким образом, получены наиболее полные сведения о термохимических свойствах интер-металлидов систем лантаноиды – сурьма данных составов. По нашему мнению, полуэмпирический метод, разработанный Полуэктовым Н.С. с сотрудниками, наиболее полно учитывает особенности электронного строения атомов лантаноидов и отражает их влияние на общие закономерности изменения характеристик исследованных объектов.

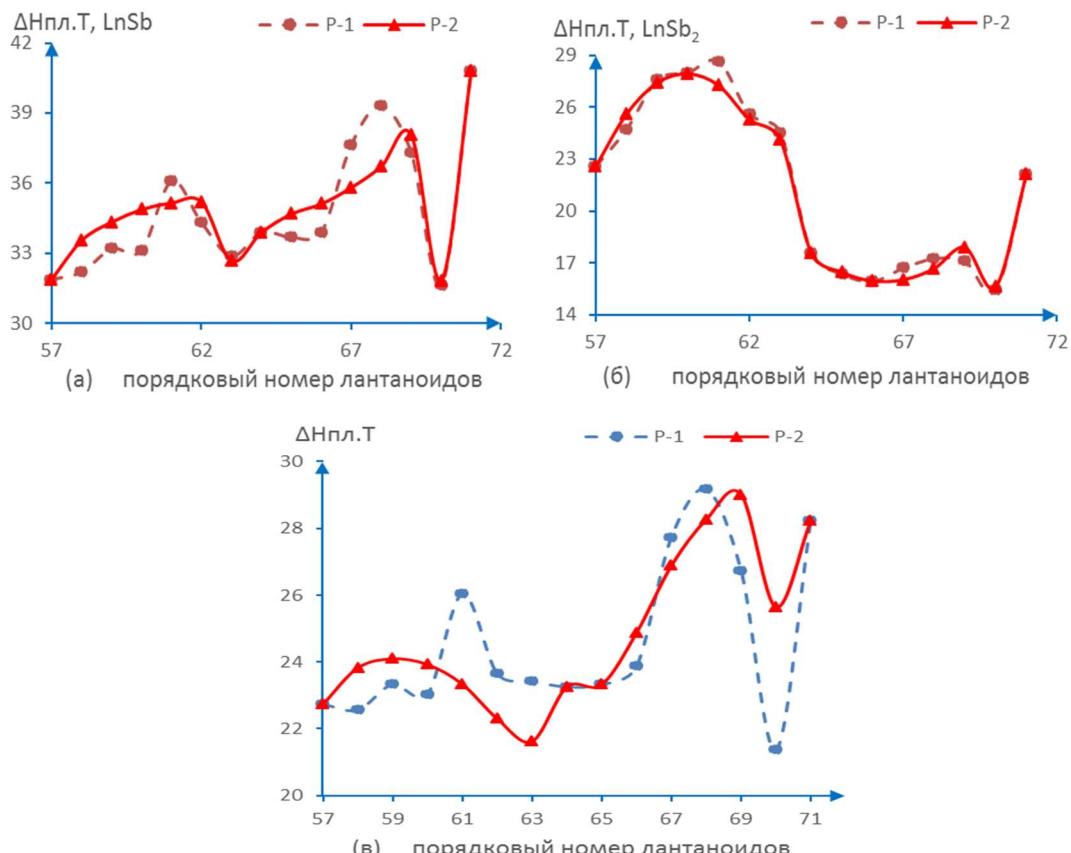


Рис.2 Зависимость энталпии плавления ИМ  $\text{LnSb}$  (а),  $\text{LnSb}_2$  (б) и  $\text{Ln}_3\text{Sb}_3$  (в)

1. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксиненко И.И. Корреляционный анализ в физико - химии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов // Докл. АН СССР, 1982. – Т.266. -№5. –С.1157-1160.

**BARBIN N.M. THERMAL ANALYSIS SYSTEM C- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CuO}$**   
**Shavaleev M.R., Barbin N.M.**

Russian Federation, Yekaterinburg, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia  
 Russian Federation, Yekaterinburg, Ural State Agrarian University, [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

*Thermal analysis of the system  $\text{C-Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{CuO}$  in the temperature range from 100 to 1100 °C was carried out. The physical-chemical processes occurring in the system under heating have been considered.*

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ С- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{CuO}$**   
**Шавалеев М.Р., Барбин Н.М.**

Россия, Екатеринбург, Уральский институт ГПС МЧС России,  
 Россия, Екатеринбург, Уральский государственный аграрный университет,  
[NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

*Проведен термический анализ системы C-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CuO в интервале температур от 100 до 1100 °C. Рассмотрены физико-химические процессы, протекающие в системе при её нагреве.*

Выведение атомных электростанций (АЭС) из эксплуатации сопровождается образованием значительного количества твердых радиоактивных отходов (ТРО), в разной степени загрязненных радиоактивными веществами. Одним из видов таких отходов является графит, который используется в некоторых типах реакторов в качестве замедлителя и (или) отражателя. Графитовые элементы со временем накапливают в себе небольшое количество урана (<sup>235</sup>U), элементов превращения (<sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, <sup>241</sup>Am и т.д.), радионуклиды (такие, как тритий и <sup>14</sup>C), а так же продукты деления (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>152</sup>Eu и т.п.). Таким образом, радиоактивный графит сам является источником радиации, что создает дополнительные трудности при эксплуатации реактора и безопасной утилизации графитовой кладки.

Существующие технологии переработки ядерных графитовых отходов АЭС в большинстве своем основаны на изоляции радиоактивного графита от окружающей среды. Однако они не способны обеспечить значительное уменьшение объема. Поэтому технологии высокотемпературной термической обработки, например сжигание в оксидно-карбонатной системе, рассматриваются в качестве эффективной замены, так как они обеспечивают значительное сокращение объема отходов.

С целью уменьшения температуры переработки реакторного графита в данной работе рассмотрено поведение системы C-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CuO в температурном интервале от 100 до 1100 °C.

При проведении термического анализа рассматриваемой системы графит использовался нерадиоактивный, так как поведение радиоактивного изотопа идентично поведению нерадиоактивного элемента.

Показатели качества (квалификация) карбонатов и оксида меди (II) – х.ч. (химически чистые). Графит использовался аналогично тому, который применяется в блоках АЭС, предварительно доведя его до состояния порошка механическим способом, растиранием в ступке, с размерами фракции не более 0,09 мм.

Состав компонентов в системе располагали в два слоя в следующем порядке (рисунок 1):

- первый слой (от дна тигля), загружался смесью CuO+C в заданной пропорции, предварительно замешанной в ступке для однородности и увеличения контакта между компонентами;

- второй слой представляет собой в зависимости от эксперимента смесь бинарных или тройных карбонатов, также предварительно замешанной и перетертой в ступке.

Такая загрузка, как показала проведенная нами серия экспериментов, позволяет наблюдать максимальные значения изменения термоэдс (ТЭДС). Сверху тигель закрывается термоустойчивой крышкой с целью минимизации контакта кислорода воздуха с нагреваемыми компонентами.

В качестве датчиков температуры использовались хромель-алюмелевые термопары диаметром 0,5 мм. При монотонном нагревании исследуемой смеси в заданном интервале температур, фиксировали через одинаковые промежутки времени ( $\Delta t = 5$  с) числовые значения термоэдс с помощью вольтметра. Значения температуры определяли по ГОСТ Р 8.585-2001 «Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования». Для уменьшения времени обработки полученных результатов значения ТЭДС по ГОСТ Р 8.585-2001, соответствующие им значения температур, и экспериментальные значения ТЭДС

вносили в таблицу Microsoft Excel, и с помощью функции «тенденция» определяли истинное значение температуры.

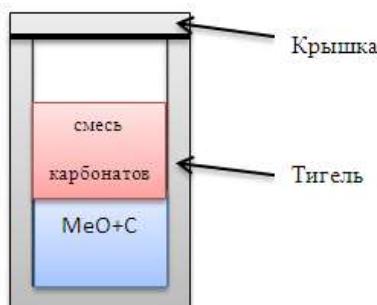


Рисунок 1. Загрузка компонентов в тигель

В связи с тем, что график зависимости в координатах температура ( $t, ^\circ\text{C}$ ) - время ( $\tau, \text{c}$ ) характеризуется при физико-химических превращениях плавным переходом, определение температуры начала и окончания термических процессов с минимальной погрешностью затруднено. Для повышения точности определения этих температур зависимости  $t(\tau)$  численно дифференцировали и строили термограммы в координатах  $\Delta\text{TЭДС}$  ( $\Delta\text{TЭДС} = \text{TЭДС}_n - \text{TЭДС}_{n-1}$ ) и времени нагрева ( $\tau, \text{c}$ ), скорости нагрева образца ( $\Delta t/\Delta\tau, ^\circ\text{C}/\text{c}$ ) - его температура ( $t$ ), из которых находили значения температур начала и окончания термических процессов с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

На рисунке 2 представлена термограмма нагрева рассматриваемой системы  $\text{CuO}+\text{C}+\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{K}_2\text{CO}_3$ . Скачки кривой  $\Delta\text{TЭДС}$  при температурах  $100 - 105 ^\circ\text{C}$  вызваны испарением физически связанной влаги в порошке. Дальнейшее нагревание от  $105$  до  $480 ^\circ\text{C}$  сопровождается плавномерным нагревом состава в печи. При температуре  $480 ^\circ\text{C}$  в системе происходит взаимодействие между  $\text{CuO}$  и углеродом. В интервале от  $500$  до  $720 ^\circ\text{C}$  так же наблюдается только постепенный нагрев системы. При достижении  $720 ^\circ\text{C}$  на графике заметны скачки значений  $\Delta\text{TЭДС}$  с образованием пика, направленного вниз, а кривая роста температуры кратковременно остается на одном значении. При данной температуре происходит два процесса, первый – расплав солей с поглощением тепла, второй – взаимодействием оксида меди с углеродом с выделением тепла. Поглощение тепла в первом случае больше, чем выделение во втором, поэтому результирующая этих двух реакций происходит как эндотермический процесс. Второй пик, направленный вверх, при  $730 ^\circ\text{C}$  на кривой  $\Delta\text{TЭДС}$  объясняется выравниванием температуры состава в тигле и температурой печи. В интервале  $900 - 1090 ^\circ\text{C}$  изменений в поведении  $\Delta\text{TЭДС}$  нет, следовательно, и отсутствуют какие-либо процессы на данном участке. При более высокой температуре  $1090 ^\circ\text{C}$  наблюдается эндотермический процесс расплавления меди и термическим разложением  $\text{CuO}$ .

Таким образом, рассматриваемая система для переработки реакторного графита позволяет перевести графит в газообразное состояния (окислить до  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) при более низких температурах, а именно при температуре  $720 - 750 ^\circ\text{C}$ . Бинарный расплав солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в системе обеспечит растворение и плотный контакт реагентов, а также ускорит химические процессы образования нелетучих соединений радионуклидов. Оксид меди  $\text{CuO}$  (II) используется в качестве окислителя углерода. Кроме того восстановленную медь возможно повторно использовать для переработки, предварительно окислив кислородом воздуха.

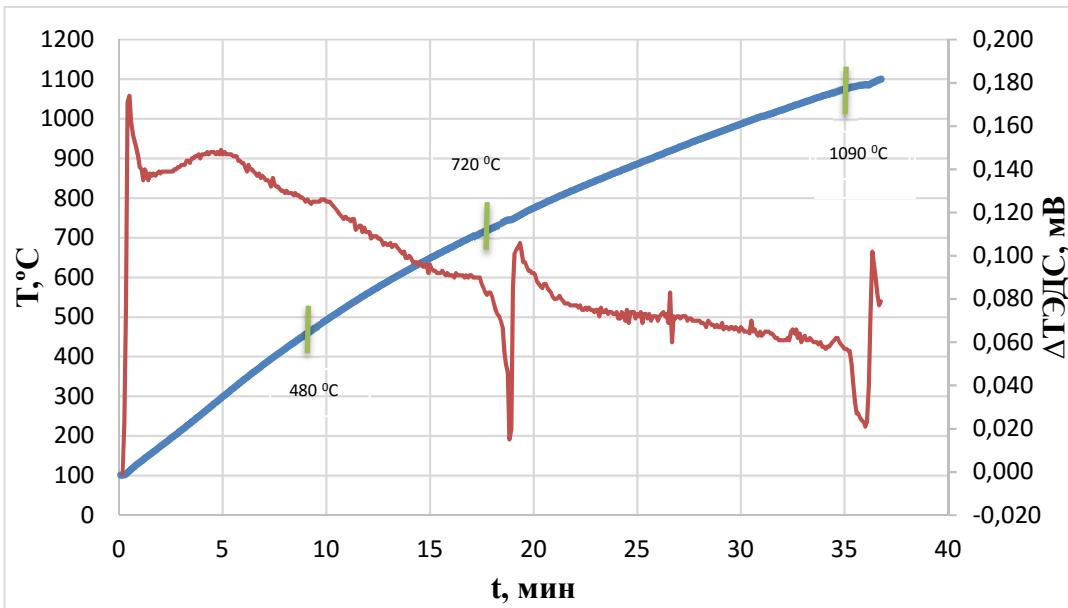


Рисунок 2. Термограмма нагревания CuO-C-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

## CHUMILINA L.G. HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE ORTOVANADATES Bi<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ X ≤ 0,2)

Chumilina L.G., Denisova L.T., Denisov V.M.

Russia, Krasnoyarsk, Siberian federal university, lubov89@mail.ru

*Experimental data of the temperature dependence of heat capacity of ortovanadates Bi<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,2) were obtained by the differential scanning calorimetry in the temperature range of 350 – 1000 K. Temperature dependences C<sub>p</sub> = f(T) for BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>VO<sub>4</sub> show extremes, which corresponded to reversible transition from scheelite monoclinic structure to a zircon tetragonal structure. From these data (C<sub>p</sub> = f(T)) thermodynamic properties of the oxide compounds were determined.*

## **ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТОВ Bi<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ X ≤ 0,2)}**

**Чумилина Л.Г., Денисова Л.Т., Денисов В.М.**

Россия, Красноярск, Сибирский федеральный университет, lubov89@mail.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены экспериментальные данные о теплоемкости ортованадатов Bi<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>VO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,2) в диапазоне температур от 350 до 1000 К. На зависимостях C<sub>p</sub> = f(T) для BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>0,9</sub>Ce<sub>0,1</sub>VO<sub>4</sub> найдены экстремумы, соответствующие фазовым переходам из моноклинной структуры шеелита в тетрагональную структуру циркона. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства исследованных оксидных соединений.*

Ортованадаты, образующиеся в системе BiVO<sub>4</sub> – CeVO<sub>4</sub>, представляют собой термостабильную микроволновую диэлектрическую керамику и являются перспективными материалами для создания микроволнового диэлектрического резонатора [1]. Однако, эта система мало исследована, и данных ее о термодинамических свойствах не найдено.

Базовая функция, которая наиболее удобна для расчета термодинамических свойств (изменения энталпии, энтропии и энергии Гиббса) - это температурная зависимость теплоемкости. Таким образом, целью работы было исследование высокотемпературной теплоемкости и расчет термодинамических свойств ортovanадатов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ).

Образцы  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$  и  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$  синтезировали методом твердофазного спекания. Для получения  $\text{BiVO}_4$  в качестве исходных компонентов использовали оксиды  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (квалификация «ос.ч»). Из-за большой разницы температур плавления данных оксидов синтез ортovanадата висмута проводили со ступенчатым повышением температуры. Исходную смесь оксидов отжигали в течение 170 ч в диапазоне температур от 873 до 943 К с десятью промежуточными перетириями, в течение 20 ч при 1003 К с тремя перетириями, и в течение 50 ч при 1173 К с перетириями и прессованием через каждые 10 ч. Ортovanадаты  $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$  и  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$  получали из стехиометрических смесей ортovanадатов висмута и церия. Отжиг проводили при 1173 К в течение 200 ч с перетириями через каждые 20 ч. Методика синтеза  $\text{CeVO}_4$  описана в [2]. Контроль состава полученных соединений проводили с помощью рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы PANalytical (Нидерланды) при излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Из рентгенограмм определяли параметры решетки методом минимизации производной разности.

Измерение температурной зависимости теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH STA 449 C Jupiter в диапазоне температур от 350 до 1000 К. Для экспериментальных зависимостей теплоемкости от температуры подбирали оптимальные экстраполяционные уравнения  $C_p = f(T)$ , которые в общем виде можно представить следующим образом:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3} + fT^3 + gT^{-0.5} + hT^{-1} + i\ln T. \quad (1)$$

Результаты РФА показали, что  $\text{BiVO}_4$  имеет моноклинную структуру с пространственной группой  $I2/b$  с параметрами решетки  $a = 5,1970(1)$  Å,  $b = 5,0925(1)$  Å,  $c = 11,7032(2)$  Å,  $\gamma = 90,392(1)$ °.

На рисунке 1 представлена зависимость удельной теплоемкости от температуры для  $\text{BiVO}_4$ . На кривой  $C_p = f(T)$  наблюдается ярко выраженный  $\lambda$ -образный экстремум при температуре 532 К, характерный для фазового перехода второго рода. Это соответствует данным работы [1], согласно которой ортovanадат висмута при температуре 528 К претерпевает обратимый сегнетоэластический переход из моноклинной структуры шеелита в тетрагональную структуру циркона. Величина полученного скачка теплоемкости  $\Delta C_p(T_{max}) \approx 3$  Дж/(моль·К), а ширина –  $\Delta T \approx 190$  К. По избыточной теплоемкости оценили энтропию фазового перехода  $\Delta S$ , которая составила 0,430 Дж/(моль·К).

Кроме этого на рисунке 1 приведены температурные зависимости теплоемкости ортovanадатов  $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$  и  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$ . На кривой  $C_p = f(T)$  для ортovanадата висмута, содержащего 10 мол.%  $\text{CeVO}_4$ , как и в случае с  $\text{BiVO}_4$ , наблюдается экстремум, однако, он смешен в область низких температур,  $T_{max} = 415$  К, энтропия перехода  $\Delta S$  снижена до 0,11 Дж/(моль·К). Таким образом, введение в  $\text{BiVO}_4$  10 мол.%  $\text{CeVO}_4$  оказывает значительное влияние на характеристики фазового перехода.

Согласно результатам РФА  $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$  относится к моноклинной сингонии с пространственной группой  $I2/b$ , т.е. представляет собой твердый раствор на основе ортovanадата висмута. Это согласуется с работами [1, 3], из которых известно, что псевдофазовая диаграмма системы  $\text{BiVO}_4$  –  $\text{CeVO}_4$  условно разделена на три области. Первая область: твердые растворы с моноклинной структурой шеелита на основе ортovanадата висмута  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$  ( $x \leq 0,1$ ). Вторая область – область твердых растворов на основе ортovanадата церия с тетрагональной структурой циркона ( $0,6 \leq x \leq 1$ ). Третья –

промежуточная область, представляющая собой смесь фаз с моноклинной и тетрагональной структурами [1, 3].

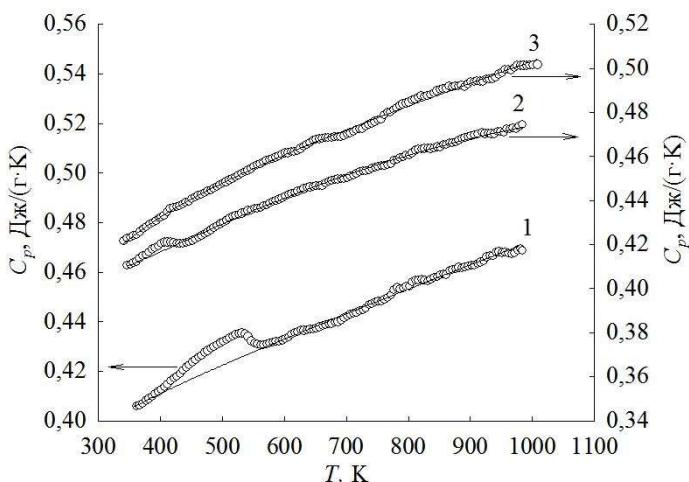


Рисунок 1 – Зависимость молярной теплоемкости от температуры  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$ :  
1)  $x = 0$ ; 2)  $x = 0,1$ ; 3)  $x = 0,2$

Теплоемкость ортovanадата  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$  с ростом температуры увеличивается монотонно, без каких-либо экстремумов, несмотря на то, что этот ортovanадат состоит из двух структур, характерный для ортovanадата висмута пик на зависимости  $C_P = f(T)$  отсутствует.

Аппроксимация экспериментальных значений теплоемкости для исследованных ортovanадатов без учета экстремумов показала, что наиболее подходящими уравнениями для выражения функции  $C_P = f(T)$  являются следующие полиномы:

-  $\text{BiVO}_4$ :

$$C_P = (122 \pm 1) + (31 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^5 T^{-2}, (r = 0,9969), \quad (2)$$

-  $\text{Bi}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$ :

$$C_P = (126 \pm 1) + (25 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (6,6 \pm 1) \cdot 10^{-5} T^{-2}, (r = 0,9982), \quad (3)$$

-  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$ :

$$C_P = (128 \pm 1) + (29 \pm 1) \cdot 10^{-3}T - (8,4 \pm 1) \cdot 10^{-5} T^{-2}, (r = 0,9988). \quad (4)$$

По полученным уравнениям для исследованных соединений рассчитаны термодинамические функции (температурные изменения энталпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса).

#### Список литературы:

1. C Zhou, D. Influence of Ce substitution for Bi in  $\text{BiVO}_4$  and the impact on the phase evolution and microwave dielectric properties / D. Zhou, L.X. Pang, J. Guo, Z.M. Qi, T. Shao, Q.P. Wang, H.D. Xie, X. Yao, C.A. Randall //Inorg. chem. – 2014. – V. 53, №. 2. – P. 1048 - 1055.
2. Денисова, Л.Т. Теплоемкость ортovanадатов церия и иттербия / Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина // Журнал СФУ. Химия. – 2015. - Т.8, № 2. - С. 306 - 311.
3. Watanabe, A. Highly Conductive Oxides,  $\text{CeVO}_4$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0,5x}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Pb}$ ) and  $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ , with Zircon-Type Structure Prepared by Solid-State Reaction in Air //Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 153, №. 1. – С. 174-179.

**DENISOVA L.T. HIGH-TEMPERATURE HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC  
PROPERTIES EU<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> AND Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**  
**Irtyugo L.A., Denisova L.T., Denisov V.M.**

Russia, Krasnoyarsk, Siberian federal university, e-mail: [irtugo@rambler.ru](mailto:irtugo@rambler.ru)

*Isobaric heat capacity Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was studied by differential scanning calorimetry in 350–1000 K. It is established that the dependences of C<sub>p</sub>(T) have no extrema. The thermodynamic properties of oxide compounds (changes enthalpy (H°(T) – H°(350 K)), the entropy (S°(T) – S°(350 K)) and Gibbs reduced energy Φ°(T) were calculated.*

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА EU<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> И Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

**Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Денисов В.М.**

Россия, Красноярск, Сибирский федеральный университет, e-mail: [irtugo@rambler.ru](mailto:irtugo@rambler.ru)

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена изобарная теплоемкость Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в области 350–1000 K. Установлено, что на зависимостях C<sub>p</sub>(T) нет экстремумов. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений (изменения энталпии (H°(T) – H°(350 K)), энтропии (S°(T) – S°(350 K)) и приведенной энергии Гиббса Φ°(T)).*

В последнее время большое внимание исследователей привлекают стannаты редкоземельных элементов со структурой типа пирохлора R<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = (La-Lu), Y, Sc). Однако, многие их свойства исследованы недостаточно. К таким материалам относятся и стannаты европия и тербия. Для них имеются некоторые сведения о структуре, магнитных свойствах, тогда как данные о теплофизических свойствах отсутствуют.

В настоящей работе впервые изучена высокотемпературная теплоемкость Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в области 350–1000 K, и определены по этим данным изменения их термодинамических функций.

Станнаты Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получали методом твердофазного синтеза из исходных оксидов Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (хч) и SnO<sub>2</sub> (99.995 %, Германия). Стехиометрическую смесь из предварительно прокаленных при 1173 K оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их обжигали на воздухе при 1473 K в течение 200 ч. Для достижения полноты твердофазного взаимодействия реагентов через каждые 20 ч проводили перетирание образцов с последующим прессованием.

Контроль состава полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) при излучении CuK<sub>α</sub>). Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале углов 13–140°с шагом 0.013°. Параметры решетки изучаемых станнатов определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности. Эти значения для Eu<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> равны: (пр. гр. Fd3m,  $a = 10.4832(1)$  Å,  $V = 1152.06(3)$  Å<sup>3</sup>) и (пр. гр. Fd3m;  $V = 1134.20(3)$  Å<sup>3</sup>;  $a = 10.4287(1)$  Å), соответственно. Получено хорошее совпадение этих данных с данными других авторов.

Температурную зависимость теплоемкости станнатов европия и тербия измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) в платиновых тиглях с крышкой. В качестве эталона использовали набор сапфировых дисков (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> чистотой 99.99 %) диаметром 6 мм для  $C_p$  калибровки (сертификат NETZSCH). Исследуемые образцы прессовались в таблетки диаметром 6 мм и

массой близкой к массе эталона. Скорость нагрева составляла 20 К/мин. Измерение  $C_p$  проводили как в атмосфере аргона, так и воздуха. Влияния состава атмосферы на измеряемые величины  $C_p$  данных станинатов не установлено, при этом проводили не менее трех независимых измерений. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

Влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  показано на рис. 1. Значения  $C_p$  в исследованном интервале температур закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p = f(T)$  нет различного рода экстремумов. Полученные данные могут быть описаны следующими уравнениями:

$$C_{p, \text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7} = (25016 \pm 0.56) + (6440 \pm 0.60) \times 10^{-3} T - (2606 \pm 0.64) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_{p, \text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7} = (14634 \pm 0.41) + (9220 \pm 1.20) \times 10^{-3} T - (2.98 \pm 0.09) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

С использованием уравнений (1) и (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энталпии ( $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$ ), энтропии ( $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K})$ ) и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T)$ ). В качестве примера в таблице 1 представлены полученные данные для  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

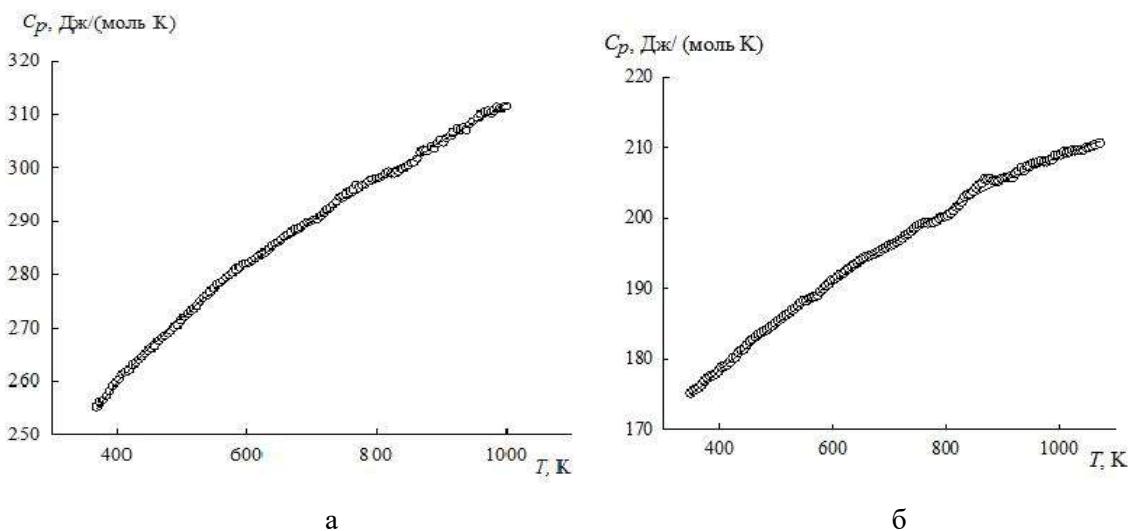


Рис. 1. Зависимость молярной теплоемкости станинатов европия (а) и тербия (б) от температуры: точки – эксперимент, линия – аппроксимирующая кривая.

**GODNEVA M.M. THERMAL DECOMPOSITION OF FLUORINE COMPOUNDS OF  
TITANIUM SUBGROUP ELEMENTS WITH MIXED ACIDO LIGANDS**

**Godneva M.M.**

Russia, Apatity, Institute of the Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals  
Raw Materials. Kola Research Center, Russian Academy of Sciences.

[motov@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:motov@chemistry.kolasc.net.ru)

*Thermal stability of the fluorosulfato-, fluorooxalato-, and fluorophosphatometallates has been compared. The disproportionation of components in the course of intermediate products formation (~1000°C) has been revealed. Within the same type of the initial compounds the final products of calcinations contain identical compounds or mixtures when the quantitative ratio of the components is changed.*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПОДГРУППЫ ТИТАНА СО СМЕШАННЫМИ АЦИДОЛИГАНДАМИ**

**Годнева М.М.**

Россия, г. Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья. Кольский научный центр РАН. [motov@chemistry.kolasc.net.ru](mailto:motov@chemistry.kolasc.net.ru)

*Сопоставлена термическая устойчивость фторосульфато-, фторооксалато- и фторофосфатометаллатов. Установлено диспропорционирование компонентов при образовании промежуточных продуктов. В пределах одного и того же вида исходных соединений конечные продукты нагревания содержат одинаковые соединения или их смеси при изменении количественного соотношения компонентов.*

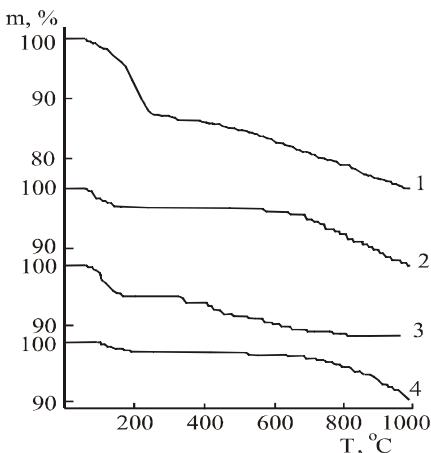
В “мягких” условиях из водных растворов выделены исходные соединения [1-3]. Их устойчивость изучали методами термического анализа. Запись кривых нагревания фторосульфатометаллатов (ФСМе) осуществляли неосуженном воздухе с помощью прибора НТР-70 с Pt-Pt/Rh-термопарой, а фторооксалато- и фторофосфатометаллатов (ФОхМе и ФФМе) с помощью термоанализатора STA-409 фирмы NETZSCH в Pt-Rh тиглях без крышек в токе воздуха с 30% аргона (30 мл/мин). Были отобраны пробы до и после экстремальных точек на кривых ДТА. Для охлажденных до комнатной температуры образцов записывали рентгенограммы на приборе ДРФ-2 . Плавление устанавливали визуально.

По характеру разложения и эффектам на кривых ДТА соединения отнесены к нескольким группам [4]. После дегидратации в процессе нагревания для многих ФСЦ и ФФЦ наблюдается инконгруэнтное плавление<sup>2</sup> (301-360°C и 553°C соответственно), для ФОхЦ разложение сопровождается окислением окиси углерода (388-413°C). При разложении фторофосфатографнатов (493-600°C) расплав не был обнаружен. Таким образом, наименее термически устойчивыми показали себя ФСЦ, а наиболее - ФФГ. На примере ФФМе прослеживаются возможные варианты удаления фтора, которые зависят от образования промежуточных фаз (рис 1.).

При их отсутствии и разложении с пирогидролизом происходит постепенное удаление фтора в форме HF (кривая 1). Наличие промежуточной фазы объясняет образование площадки на кривых ТГ, размер которой зависит от ее температурного интервала устойчивости (кривые 2-4). Так, например, после дегидратации образуются термоустойчивые соединения CsZrF<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>OF<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CsH<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с началом

<sup>2</sup> Здесь и далее указана температура начала процесса для солей с калием.

разложения при 720, 740°C и 344 °C, соответственно с последующим интенсивным выделением фтора для первых двух (кривые 2, 4).



**Рис.1.** Кривые ТГ ФФЦД [2]: 1 –  $\text{CsZr}_2\text{F}_6\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\alpha\text{-CsZrF}_2\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; 3 –  $\text{CsH}_2\text{Zr}_2\text{F}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 4 –  $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (перед записью кривой соединение изотермически нагревали при 250°C). Навеска, г: 1 – 0.17; 2 – 0.12; 3 – 0.15; 4 – 0.24. Скорость нагревания 9 °C/мин.

Состав промежуточных фаз, образующихся при нагревании в интервалах 380-556, 236-402, 389-484 и 424-761°C для фтороцирконатов, ФСМе, ФОхМе- и ФФМ, соответственно, свидетельствует о диспропорционировании по всем компонентам (табл. 1-3).

В пределах одного и того же вида соединений конечные продукты нагревания содержат либо одно и то же соединение, либо одинаковые смеси, содержащие один и тот же фторометаллат, при изменении количественного соотношения компонентов. Очевидно, образуются наиболее термостойкие соединения. Для каждого вида исходных соединений характерны свои конечные продукты разложения (970-1000°C), различающиеся между собой. Так, для фторотитанатов это  $\text{K}_3\text{TiOF}_5$ , а для фтороцирконатов –  $\text{ZrO}_2$ , для ФСМе титана и циркония –  $\text{MeO}_2$  и  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ . В отличие от ФСМе для ФФМе преимущественно образуются фосфатометаллаты и  $\text{MeO}_2$ , причем для титана это основные соли, а для циркония и гафния - средние.

Таблица 1. Продукты термического разложения соединений титана

Исходные соединения	Продукты разложения		
	Промежуточные		Конечные (970-1000°C)
	Температура, °C	Состав	
Фторотитанаты			
$\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	530-580	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$ , $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_{15}$ , $\text{TiO}_2$	-
	600-700	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$ , $\text{TiO}_2$	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$
$\text{K}_2\text{TiOF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	530-590	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$ , $\text{TiO}_2$	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$
$\alpha\text{-K}_{1.75}\text{TiOF}_{3.75}$	658-670	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$ , $\text{TiO}_2$	$\text{K}_3\text{TiOF}_5$
Фторосульфатотитанаты			
$\text{K}_2\text{TiF}_4\text{SO}_4$	405-425	Фаза $x$ , $\text{TiO}_2$	-
$\text{K}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2$	386-428	Фаза $x$ , $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_3\text{F}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	510-540	$\text{K}_2\text{TiF}_2(\text{SO}_4)_2$ , $\text{TiO}_2$ , фаза $x$	$\text{TiO}_2$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$
$\text{RbTiF}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	360-548	$\text{TiOSO}_4$ , $\text{Rb}_2\text{SO}_4$	$\text{TiO}_2$ , $\text{Rb}_2\text{SO}_4$
Фторофосфатотитанаты			
$\text{NH}_4\text{K}_3\text{Ti}_2\text{F}_9\text{PO}_4$ [5]	>420	$\text{KTiOPO}_4$ , $\text{K}_{2.67}\text{TiO}_{0.67}\text{F}_{5.33}$ , $\text{TiO}_2$	
$\text{K}_2\text{Ti}_{2.5}\text{F}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{KTiOPO}_4$ , $\text{TiO}_2$
$\text{K}_3\text{Ti}_4\text{O}(\text{OH})\text{F}_7(\text{PO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			$\text{KTiOPO}_4$ , $\text{TiO}_2$

Таблица 2. Продукты термического разложения соединений циркония

Исходные соединения	Продукты разложения		
	Промежуточные		Конечные (970-1000°C)
	Температура, °C	Состав	
Фтороцирконаты			
Li <sub>4</sub> ZrF <sub>8</sub>	464	Li <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , LiF	-
Na <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> F <sub>31</sub> ·12H <sub>2</sub> O	380-530	Na <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , NaZrF <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , NaF
α-K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	455-460	K <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub> , ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , аморфный продукт
γ-KZrF <sub>5</sub>	388-394	α-K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , K <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> OF <sub>12</sub>	ZrO <sub>2</sub> , аморфный продукт
α-Cs <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	534-674	Cs <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Cs <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> F <sub>21</sub> ·3H <sub>2</sub> O	462-475	Cs <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrF <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Cs <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	556-566	Cs <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrF <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , CsF
Фторосульфатоцирконаты			
β-Na <sub>2</sub> ZrF <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	402-436	ZrF <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> ZrF <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	376	melt	ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	>400	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , фаза x	ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
K <sub>1.5</sub> ZrF <sub>3.5</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	236-370	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , K <sub>1.5</sub> ZrF <sub>5.5</sub> , фаза x	ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Rb <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	290-390	Rb <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , Rb <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> OF <sub>12</sub> , ZrF <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> , Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Фторооксалаты			
K <sub>3</sub> ZrF <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	484-509	K <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub> , KZrOF <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub> , KF
K <sub>2</sub> ZrF <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	413-430	K <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub> , ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> , KF, фаза x
KZrF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	389-430	K <sub>3</sub> ZrF <sub>7</sub> , ZrO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Фторофосфатоцирконаты			
NaH <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> F <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-	-	NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
NaZr <sub>2</sub> F <sub>6</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	424-446	NaZr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> , Na <sub>7</sub> Zr <sub>6</sub> F <sub>31</sub>	NaZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
K <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	-	-	KZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
K <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> O <sub>2.5</sub> F <sub>8</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	429-480	KZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , KZrOF <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	KZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , KZrOF <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Продолжение таблицы 2			
Rb <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	-	-	RbZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
RbZrF <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	761	RbZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	RbZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
RbZr <sub>3</sub> F <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·1.5H <sub>2</sub> O	-	-	RbZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Zr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
CsH <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	344-452	CsHZr <sub>2</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CsZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
CsZr <sub>2</sub> F <sub>6</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	970	-	Cs <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
α-CsZrF <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	980	-	Cs <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
CsZr <sub>3</sub> O <sub>1.25</sub> F <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ·4.5H <sub>2</sub> O	264-496	CsZr <sub>3</sub> O <sub>1.5</sub> F <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CsZr <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Cs <sub>3</sub> Zr <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>

ФОxМе при ~1000°C образуют смесь ZrO<sub>2</sub> и KF, а выше этой температуры остается лишь двуокись. Для средних ФСЦ K<sub>3</sub>ZrF<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>ZrF<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>ZrF<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O при нагревании до температур 300-600°C имеют место расплавы. Так же ведут себя и подобные соединения аммония, их продукты разложения не установлены. Данных для продуктов нагревания ФФМе гафния мало, не найдено и для фтороксалатов гафния и титана. Однако, по аналогии с циркониевыми соединениями, можно ожидать для тех и других образования двуокисей, вероятно, с примесями сульфатов или фторидов

щелочного металла. Эти примеси могут быть отмыты или удалены при прокаливании до более высокой температуры.

Таблица.3. Продукты термического разложения фторофосфатов гафния

Исходные соединения	Продукты разложения		
	промежуточные		конечные
	Темпера-тура, °C	Состав	
K <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Hf <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	640	KHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , фаза x, фаза y,* <sup>1</sup>	
Rb <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Hf <sub>3</sub> F <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub>	670-680	RbHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , фаза x	RbHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Hf(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub>
$\alpha$ , $\beta$ -RbHfF <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	-	-	RbHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Rb <sub>2</sub> Hf(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , RbF
CsHf <sub>2</sub> F <sub>6</sub> PO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O	560	CsHHf <sub>2</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> * <sup>2</sup> , HfO <sub>2</sub> , фаза x	Cs <sub>3</sub> Hf <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub>
CsH <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	432-481	CsHHf <sub>2</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	CsHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
CsHf <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	-	-	CsHf <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Cs <sub>3</sub> Hf <sub>1.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , HfO <sub>2</sub>

\*<sup>1</sup>Фаза x – кристаллическая, фаза y – рентгеноаморфная.

\*<sup>2</sup>Предполагаемый состав фазы.

Полученные данные позволили сопоставить термическую устойчивость рассматриваемых соединений, а также установить наличие диспропорционирования при образовании промежуточных продуктов нагревания и одинакового состава конечных продуктов (~1000°C) при разном их соотношении для одного и того же вида соединений.

- Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
- Годнева М.М. Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред. Апатиты:Изд. КНЦ РАН, 2015. 222 с .
- Годнева М.М., Рыськина М.П., Кузнецов В.Я., Залкинд О.А. //Журн. неорган. химии. 2015. Т.60. №3. С. 397.
- Годнева М.М //Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. Труды XI Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, г. Апатиты, 7-8 апреля 2014 г.
- Yang S. //Inorg. Chem. 2007. V.46. No 26. P.11431

### **GULYAEVA R.I. THE MECHANISMS AND KINETICS OF ZN<sub>1-x</sub>FE<sub>x</sub>S SULPHIDES AND SPHALERITE OXIDATION**

**Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M.**

Russian Federation, Yekaterinburg, Institute of Metallurgy Ural Branch of RAS, [gulroza@mail.ru](mailto:gulroza@mail.ru)

*The processes of oxidation of the synthesized samples Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S (0.02< x >0.50) and natural sphalerite were studied by combined thermogravimetry and scanning calorimetry, mass spectrometry, released gases and powder X-ray diffraction. Chemistry of sulphides oxidation is established; the kinetic parameters and the limiting stage of the process are determined.*

### **МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ZN<sub>1-x</sub>FE<sub>x</sub>S И СФАЛЕРИТА**

**Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Пикалов С.М.**

*Методами совмещенной термогравиметрии и сканирующей калориметрии, масс-спектрометрии выделяющихся газов, а также порошковой рентгеновской дифракции исследованы процессы окисления синтезированных образцов  $Zn_{1-x}Fe_xS$  ( $0.02 < x < 0.50$ ) и природного сфалерита. Установлен химизм окисления сульфидов, определены кинетические параметры и лимитирующие стадии процесса.*

Природные сульфиды цинка - сфалерит, марматит и вюрцит являются источником получения этого металла. Основной примесью сульфидов является железо, изоморфно замещающее цинк в решетках минералов. Окислительный обжиг сульфидных концентратов, как основной пирометаллургический процесс при получении цинка, достаточно хорошо изучен [1, 2]. Однако для представления механизма процесса в соответствии с современными взглядами на последовательность протекающих реакций важно оценить влияние содержания железа в широкой области его концентраций на химизм и кинетику окисления сфалерита кислородом воздуха.

Для изучения процессов использован термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженный с масс-спектрометром QMS 403C Aëlos. Опыты проведены в алундовых тиглях в условиях непрерывного нагрева образцов до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростями 5, 10 и  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в токе ( $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) воздуха. Исходные материалы были предварительно измельчены, из порошка отобраны частицы крупностью  $-0.125+0.063 \text{ мм}$  массой около 9.50 мг. Расчет кинетических параметров окисления природного и синтезированного образцов выполнен [3] с использованием программного комплекса NETZSCH Thermokinetics 3.0. Для рентгенофазового анализа (РФА) исходных материалов и продуктов окисления использован дифрактометр ДРОН ( $\text{Cu K}_{\alpha}$ -излучение, монохроматор на выходящем пучке).

Исходные материалы - сфалериты  $Zn_{1-x}Fe_xS$  (табл. 1) с содержанием железа от 1.0 до 29.1 мас. % (образцы 1-4) синтезированы (нагрев до  $800^{\circ}\text{C}$ ) ампульным методом. В качестве природного минерала (образец 5) взят сфалерит Дальнегорского месторождения. Следует отметить, что природный сфалерит содержит мелкие включения галенита. Согласно данным РФА, состав исходных образцов колеблется от  $Zn_{0.98}Fe_{0.02}S$  до  $Zn_{0.5}Fe_{0.5}S$ , в них присутствует небольшое количество  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeS}$ . Параметры элементарной ячейки (ЭЯ) сложных сульфидов цинка возрастают с долей содержания в них железа.

Таблица 1. Химический и фазовый составы исходных образцов

№ образца	Химический состав, %			Параметры ЭЯ сфалерита		Фазовый состав
	Fe	Zn	S	$a, \text{ нм}$	$V, \text{ нм}^3$	
1	1.0	66.0	32.5	0.5401	0.1576	$Zn_{0.98}Fe_{0.02}S$
2	6.5	61.1	31.6	0.5409	0.1583	$Zn_{0.9}Fe_{0.1}S, Fe_3O_4 (\sim 0.5\%)$
3	19.0	48.8	32.0	0.5414	0.1587	$Zn_{0.7}Fe_{0.3}S, Fe_{1-x}S (\sim 2\%)$
4	29.1	38.3	31.9	0.5415	0.1588	$Zn_{0.5}Fe_{0.5}S, FeS (\sim 0.5\%)$
5*	3.3	61.6	30.7	0.5411	0.1584	$Zn_{0.96}Fe_{0.04}S, PbS$

\* - помимо указанных компонентов в образце содержится, %: 3.9 Pb, 0.21 Mn, 0.003 Cu, 0.4  $\text{SiO}_2$

Результаты термического анализа (рис. 1) указали на схожий характер изменения массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) образцов 1 и 2. Изменение массы образцов выше  $500^{\circ}\text{C}$  сопровождается экзотермическим эффектом. При нагреве выше  $350^{\circ}\text{C}$  в газе выявлены эффекты, обусловленные  $\text{SO}_2$  (64 а.е.м.), количество которого возрастает и достигает максимума при температуре, совпадающей с пиком на кривой ДСК. При

значительном выделении диоксида серы обнаружено образование  $\text{SO}_3$  (80 а.е.м.), обусловленное окислением  $\text{SO}_2$  воздухом. Продукты окисления образцов представлены  $\text{ZnO}$  с небольшим количеством  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

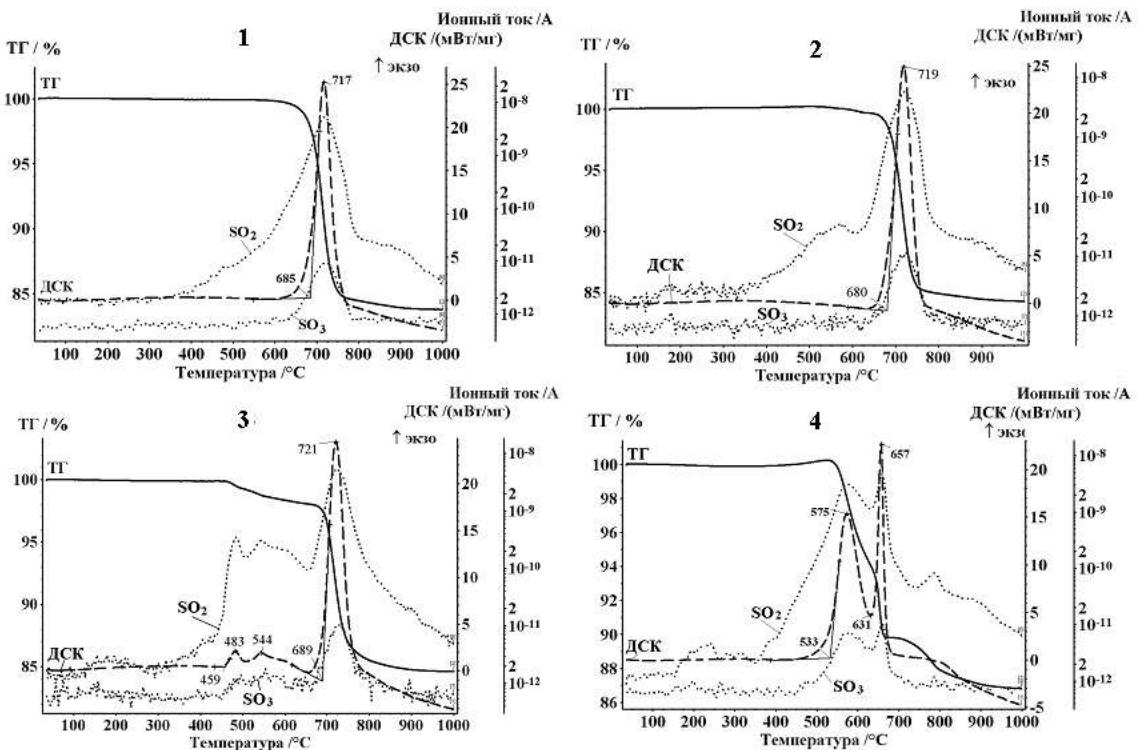


Рисунок 1. Изменение массы, теплового потока и масс-спектрометрические данные газов при нагреве образцов 1, 2, 3 и 4 со скоростью 20 °C/мин в токе воздуха

Окисление образца 3 отличается ранним началом ( $455^\circ\text{C}$ ) и ступенчатым уменьшением массы, что обусловлено частичным распадом сфалерита с выделением  $\text{FeS}$  и его окислением. На кривой ДСК зафиксированы три совмещенных экзотермических эффекта, наиболее интенсивный из которых имеет начало/максимум при  $689/721^\circ\text{C}$ . Отличительной особенностью окисления образца 4 (29.11% Fe) является увеличение массы на 0.13% в интервале  $288 - 523^\circ\text{C}$  и ступенчатое её снижение при дальнейшем нагреве, чему на кривой ДСК отвечают совмещенные экзотермические эффекты (рис. 1). Выделение  $\text{SO}_2$  имеет место выше  $350^\circ\text{C}$ . Убыль массы образца в интервале  $700 - 800^\circ\text{C}$  коррелирует с небольшим эндотермическим эффектом при  $772/792^\circ\text{C}$  и выделением  $\text{SO}_2$ . В промежуточных продуктах ( $630^\circ\text{C}$ ) окисления образца 4 при нагреве, помимо  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , выявлены  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в то время как выше  $660^\circ\text{C}$  -  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnO}$ .

Изменение массы природного сфалерита зафиксировано выше  $550^\circ\text{C}$  (рис. 2). Это связано с физическим состоянием реакционной поверхности, которая у природного образца менее дефектна. Начиная с  $400^\circ\text{C}$ , в газовой фазе обнаружен диоксид серы, максимум выделения которого совпадает с пиком на кривой ДСК. Экзотермический эффект при  $860^\circ\text{C}$  можно пояснить окислением примеси галенита в природном минерале. Конечными продуктами окисления, выявленными РФА, явились  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и следы  $\text{PbO}$ .

Таким образом, окисление сфалерита  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$  в токе воздуха протекает по следующим реакциям



Образования сульфатов цинка не выявлено, что, по-видимому, обусловлено равнодоступностью частиц сфалеритов и выводом  $SO_2$  из реакционной зоны газовым потоком. Повышение содержания железа в сфалерите ведет к образованию сульфата  $Fe_2(SO_4)_3$  [4].

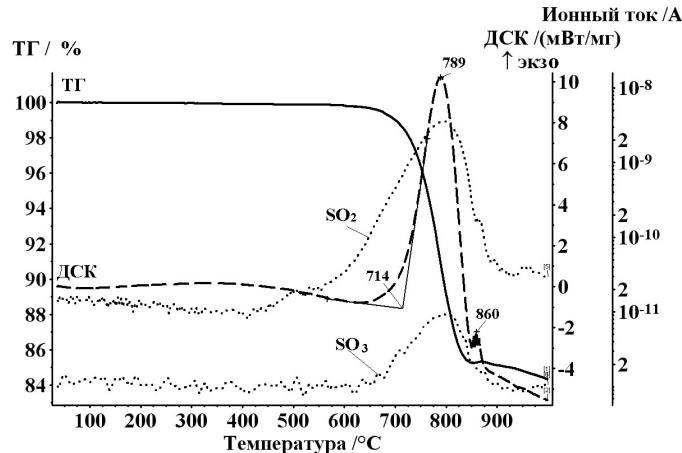


Рисунок 2. Изменение массы, теплового потока и масс-спектрометрические данные газов при окислении природного сфалерита (воздух, 20 °С/мин)

Данные по изменению массы образцов 1 и 5 положены в основу расчета кинетических параметров их окисления воздухом и оценки реакционной модели. Для образца 1 ( $Zn_{0.98}Fe_{0.02}S$ ) предложена одностадийная модель автокатализа продукта реакции СнВ [3] второго порядка со значениями энергии активации  $E_a = 347.9 \pm 5.2$  кДж/моль,  $\log A = 16.26 \pm 0.19$  с<sup>-1</sup> и  $n = 2.06$  (рис. 3). Расчет по методу ASTM [5] дает величины  $E_a = 383.9 \pm 11.9$  кДж/моль и  $\log A = 18.38$  с<sup>-1</sup>.

Окисление природного сфалерита описано (рис. 3) одностадийной моделью Аврами-Ерофеева, где лимитирующей стадией является образование и рост зародышей новой фазы. Методом линейной регрессии получены кинетические параметры:  $E_a = 317.5 \pm 4.8$  кДж/моль,  $\log A = 13.64 \pm 0.24$  с<sup>-1</sup> и  $n = 0.85$ , а методом ASTM -  $E_a = 296.0 \pm 9.9$  кДж/моль и  $\log A = 12.54$  с<sup>-1</sup>.

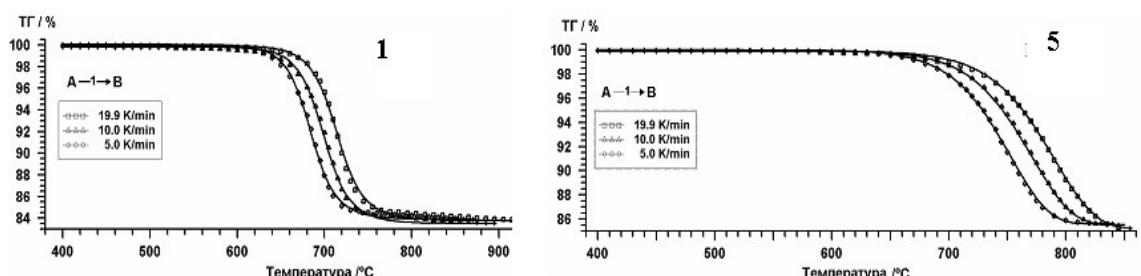


Рисунок 3. Изменение массы при нагреве образцов 1 (А) и 5 (Б) со скоростями 5, 10 и 20 °С/мин в токе воздуха: точки – эксперимент, линии - расчет

Таким образом, увеличение содержания железа в сфалерите приводит к смещению начала процесса окисления в область низких температур. Продуктами окисления (1000°C)

сфалеритов  $Zn_{1-x}Fe_xS$  являются  $ZnO$  и  $ZnFe_2O_4$ . В условиях равнодоступности поверхности (тонкий слой исходных материалов) и отвода  $SO_2$  из реакционной зоны, образования сульфатов цинка не выявлено. Окисление синтезированного образца  $Zn_{0.98}Fe_{0.02}S$  отнесено к автокатализическим реакциям, а природного сфалерита – лимитируемым образованием и ростом зародышей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме №0396-2015-0082 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал-М».

1. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1973. 504 с.
2. Chen T.T., Dutrizac J.E. JOM. 2004. 12. P. 46-51.
3. Opffermann J. NETZSCH Thermokinetics 3, version 2006.08. [www.therm-soft.com](http://www.therm-soft.com).
4. Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Вершинин А.Д. Металлы, 2003, №4. с.11-18.
5. ASTM E1641-07 Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry, Annual Book of ASTM Standards, vol. 14.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

## **KLAPSHIN YU.P. THE RESEARCH OF COMPLEX OXIDE CS[MGB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] PREPARATION BY DSC AND XRD METHODS**

**Klapshin Yu.P., Troshin A.N., Orlova A.I.**

Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University, klapshin\_up@mail.ru

*The processes of preparation of complex oxide  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  were investigated by DSC and XRD methods. Four precursors with different compositions were used. It was established the thermal decomposition of boric and phosphoric acids and metal nitrates in temperature range 150–500°C. The probable reactions of intermediates and target product formation were presented. The target product is formed in range  $T = 600$ –800°C. Synthesis is accommodated by exoeffect ( $\Delta H_r = -76$  J/g). The obtained compound has the pollucite structure, melts at 920 °C ( $\Delta H_m = 108$  J/g), decomposes at 1100°C.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СЛОЖНОГО ОКСИДА CS[MGB<sub>0.5</sub>P<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>] МЕТОДАМИ ДТА И РФА**

**Клапшин Ю.П., Трошин А.Н., Орлова А.И.**

Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, klapshin\_up@mail.ru

*Методами ДТА и РФА исследован процесс синтеза  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  из четырех различных прекурсоров. Установлено, что в интервале 150–500°C происходит термораспад борной и фосфорной кислот и нитратов металлов. Приведены вероятные реакции образования промежуточных веществ и целевого продукта. Синтез целевого продукта протекает в интервале 600–800°C и сопровождается экзоэффектом ( $\Delta H_r = -76$  Дж/г). Полученное соединение имеет структуру поллюцита, плавится при 920 °C ( $\Delta H_m = 108$  Дж/г) и разлагается при 1100°C.*

Цезийсодержащие соединения, являющиеся структурными аналогами природных минералов, в том числе поллюцита, привлекают внимание специалистов при разработке

экологически устойчивых форм консолидации радионуклидов цезия для изоляции их от биосфера при переработке облученного ядерного топлива, создания источников  $\gamma$ -излучения медицинского назначения, а также термо- и радиационностойких керамик.

В настоящей работе проведен синтез сложного оксида состава  $Cs[MgB_{0.5}P_{1.5}O_6]$  из четырех исходных смесей реагентов (прекурсоров), отличающихся химическим составом.

В первой серии экспериментов исходными веществами являлись хлориды цезия и магния, ортоборная и ортофосфорная кислоты (прекурсор I). Во второй серии – вместо  $H_3PO_4$  использовали  $NH_4H_2PO_4$  (прекурсор II). В третьей серии –  $H_3BO_3$  и  $NH_4H_2PO_4$ , а вместо хлоридов применили нитраты металлов (прекурсор III). В четвертой серии – реагентами были нитраты металлов, а также ортоборная и ортофосфорная кислоты (прекурсор IV). Синтез на начальном этапе проводили золь-гель методом, а в дальнейшем методом твердофазных реакций при поэтапном термостатировании систем в интервале 150–1100 °C с шагом 150 °C. После каждого этапа термостатирования состав систем исследовали методами ДТА и РФА. О характере реакций судили по температурам их протекания и фазовым переходам исходных и промежуточных веществ, а также целевого продукта.

ДТА исследуемых систем проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram LABSYS. Для обработки кривых ДТА использовали программный комплекс SetSoft 2000 V 1.2. Фазовый состав исследуемых систем анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000. Для индицирования рентгенограмм использовали кристаллографическую базу данных JCPDS-ICDD PDF-2 Release 2004.

Проведенные исследования показали, что в температурном диапазоне 150–500 °C происходит термораспад борной и фосфорной кислот. Борная кислота сначала разлагается до метаборной, а затем до оксида бора. Фосфорная кислота разлагается до пирофосфорной, а затем до метафосфорной кислоты. В хлоридных системах протекают обменные реакции между  $CsCl$  и фосфорными кислотами с образованием фосфатов цезия,  $HCl$  или  $NH_4Cl$ . Промежуточными веществами являются фосфаты металлов, оксиды цезия и фосфора, двойные оксиды цезия и бора, двойные хлориды цезия и магния. В нитратных системах промежуточные вещества те же, что и в хлоридных, однако вместо двойных хлоридов цезия и магния обнаружены разлагающиеся впоследствии  $NH_4NO_3$  и  $CsNO_2$ . Предложены вероятные реакции образования промежуточных веществ, а также суммарные реакции синтеза целевого продукта из разных прекурсоров. Синтез целевого продукта протекает в интервале 600–800 °C и сопровождается значительным экзоэффектом ( $\Delta H_p = -76$  Дж/г). Полученное соединение имеет структуру поллуцита, плавится при 920 °C ( $\Delta H_{пл.} = 108$  Дж/г) и разлагается при 1100 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РоНФ (Проект 16-13-10464).

## **KONDRAHOVA N.B. METAL SALT BASED NANO-DISPERSIVE COMBUSTION REGULATORS: INVESTIGATION IN DESTRUCTION DEGREE OF METAL SALT RESIDUES**

**Kondrashova N.B., Batueva T. D., Tiunova T.G., Ukhin K.O., Valtsifer V.A.**

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS*

*Acad. Korolev St., 3, 614013 Perm, Russian Federation*

*Tel. (342) 237 82 46; +79638710871, email: [tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru)*

*Combustion catalysts (regulators) are obtained by means of modifying the carbon base by lead and copper oxides taken at variable ratios. The obtained specimens are thermally tested.*

*After thermal destruction of the salts, absence of acidic residues (nitrates and acetates) is confirmed by catalyst thermograms. With the carbon base destructed, weight residues conform to the claimed mass portion of oxides in carbon combustion catalysts.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛНОТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ КИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ РЕГУЛЯТОРОВ ГОРЕНИЯ**

**Кондрашова Н.Б., Батуева Т.Д., Тиунова Т.Г., Ухин К.О., Вальцифер В.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, ул. Ак. Королева, 3, Пермь, Россия, 614013. Тел. (342)237-82-46, e-mail: [tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru)*

*Получены катализаторы (регуляторы) горения путём модификации углеродной основы оксидами свинца и меди в различных соотношениях. Проведены термические испытания полученных образцов. Термограммы катализаторов после термодеструкции солей подтверждают отсутствие кислотных остатков (нитратов и ацетатов) в их составе. Весовые остатки после разложения углеродной основы соответствуют заявленной массовой доле оксидов в углеродных катализаторах горения.*

Катализаторы (регуляторы) горения были получены путём модификации углеродной основы оксидами свинца, меди и никеля в различных соотношениях. Модификацию углеродной поверхности осуществляли методом пропитки растворами солей металлов. В качестве прекурсоров оксидной фазы были выбраны водорастворимые соли металлов, имеющие относительно низкую температуру разложения (до 600°C) - нитраты и ацетаты свинца и меди. Суммарная массовая доля оксидной фазы в катализаторах горения составляла 20 %. Температуру термодеструкции солей и полноту разложения кислотных остатков, обеспечивающую качество катализаторов горения, определяли методом термического анализа с использованием термогравиметрического анализатора TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10°C/мин в интервале температур 25-1000°C. Термический анализ проводили дважды – сразу после пропитки углеродной основы солевым раствором и после термолиза солей.

Данные термических испытаний образцов, в состав которых входят оксиды свинца и меди в соотношении 2:1, полученные с использованием нитратов металлов (КСМ 2/1(н)) и ацетатов металлов (КСМ 2/1(а)), приведены на рисунках 1 и 2.

По данным термических испытаний образца КСМ 2/1(н), при получении которого были использованы нитраты солей, можно выделить ряд особенностей термолиза. Первая стадия разложения образца (рис.1, кривая 1) после удаления адсорбционной воды протекает в диапазоне температур 100 - 180°C, сопровождается потерей массы приблизительно 10 % и эндоэффектами. Скорее всего, на этом этапе происходит ступенчатое удаление кристаллизационной воды.

Одновременно с этим происходит терморазложение нитратов. Термодеструкция нитратов проходит при относительно невысоких температурах – до 310 - 480°C и также сопровождается эндоэффектами. При термодеструкции нитраты выделяют кислород и оксиды азота, что создает в реакционной зоне окислительную среду. Это способствует протеканию самопроизвольного пиролиза углеродно-солевой композиции. В присутствии углерода и продуктов неполного окисления углерода (угарного газа) происходит частичное восстановление оксидов до металлов. В диапазоне температур 540 – 680°C наблюдается незначительное увеличение массы, которое сопровождается экзоэффектами и может быть связано с окислительным процессом  $PbO \rightarrow PbO_2$ , что также подтверждается РФА.

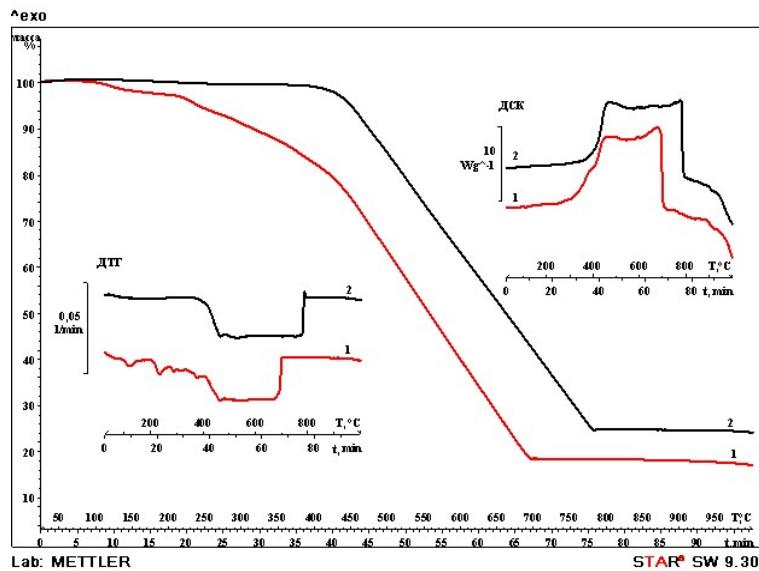


Рисунок 1 – Кривые синхронного термического анализа катализатора КСМ 2/1(н):  
1 – до прокаливания, 2 – после прокаливания

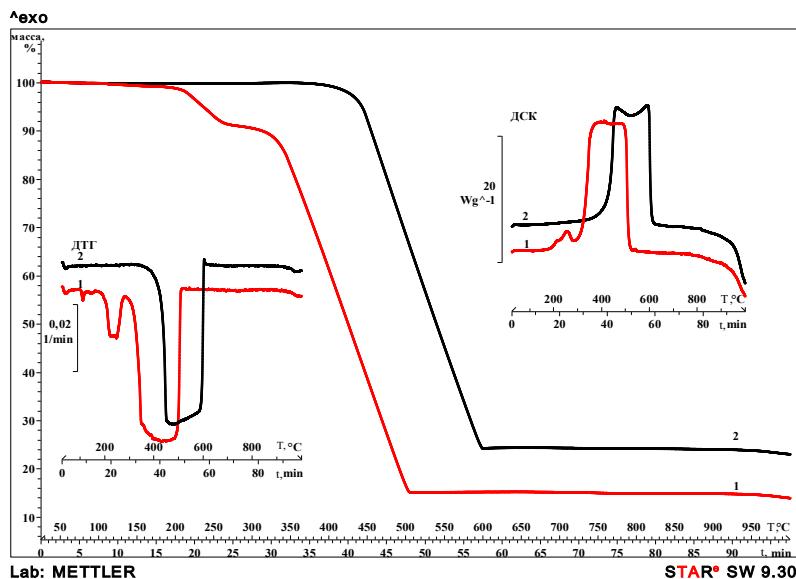


Рисунок 2 – Кривые синхронного термического анализа катализатора КСМ 2/1(а):  
1 – до прокаливания, 2 – после прокаливания

Органические соли в целом термически менее прочные, чем нитраты, однако, при их пиролизе часто образуются вещества-восстановители или восстановленные формы металлических компонентов. Так, ацетат свинца декарбоксилируется в процессе терморазложении катализатора КСМ 2/1(а) в диапазоне температур 160 – 280°С, образуя ацетон и соответствующие оксиды. При термодеструкции ацетата меди возможно образование соединений одновалентной меди – Cu<sub>2</sub>O, что было подтверждено РФА. Образовавшиеся оксиды свинца и меди в присутствии продуктов разложения ацетатов

(ацетона, угарного газа) частично восстанавливаются до металлов. В этом образце, как и при получении катализаторов с использованием нитратов, наблюдается некоторое увеличение массового остатка в температурном диапазоне 500 – 650°C, что также может быть связано с доокислением оксида свинца  $PbO \rightarrow PbO_2$ .

Термограммы катализаторов после термодеструкции солей (рисунки 1, 2 - кривые 2), подтверждают отсутствие кислотных остатков (нитратов и ацетатов) в их составе. Терморазложение углеродной основы, в этом случае, чаще всего протекает одностадийно и сопровождается экзоэффектом  $\sim 2010^3$  Дж/г. Весовые остатки после разложения углеродной основы составляет  $\sim 20\%$  (10 %), что соответствует заявленной массовой доле оксидов в углеродных катализаторах горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов №№ 16-03-00021-а, 14-03-00581\_а) и программы УрО РАН № 15-9-3-26.

## **KUZIN T.M. THE THERMODYNAMIC PROPERTIES TRIS(2,2,6,6-TETRAMETHYL-3,5-HEPTANEDIONATO)RUTHENIUM, CALCULATED BY CALORIMETRY AND TENSIOMETRY METHODS**

**Kuzin T.M., Sysoev S.V., Naumov V.N., Bespyatov M.A., Gelfond N.V.**

Russia, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,

[kuzin@niic.nsc.ru](mailto:kuzin@niic.nsc.ru)

*In this work we were obtained important thermodynamic characteristics of tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) ruthenium. There are the heat capacity, the thermodynamic functions (entropy, enthalpy, and reduced Gibbs energy in temperature range 0 – 488 K) and vapor pressure function by temperature. The thermodynamic characteristics were measured by calorimetric and tensiometric methods. Three phase transitions were found. Temperature, entropy and enthalpy of phase transitions were calculated. Thermodynamic modeling of CVD was calculated using the obtained result.*

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИС(2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛ-3,5-ГЕПТАНЕДИОНАТ) РУТЕНИЯ ПО ДАННЫМ КАЛОРИМЕТРИИ И ТЕНЗИМЕТРИИ**

**Кузин Т.М., Сысоев С.В., Наумов В.Н., Беспятов М.А., Гельфонд Н.В.**

Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

[kuzin@niic.nsc.ru](mailto:kuzin@niic.nsc.ru)

*В данной работе методами калориметрии и тензиметрии получены термодинамические характеристики трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанедионат) рутения, такие как теплоемкость, термодинамические функции (энтропия, энталпия и приведенная энергия Гиббса в интервале температур 0 – 488 K), зависимость давления пара от температуры. Обнаружены три фазовых перехода, определены их температуры и рассчитаны характеристики: энтропия и энталпия. С помощью полученных результатов проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы и рассчитана CVD-диаграмма.*

Бета-дикетонаты металлов благодаря их высокой летучести (достаточно высокое давление паров при умеренных температурах) находят широкое применение в процессах осаждения диэлектрических, металлических, и сверхпроводящих покрытий из парогазовой

фазы (технологии MOCVD), для разделения и очистки изотопов, а также используются в качестве катализаторов [1]. В последнее время появился целый ряд работ, посвящённый применению этих соединений в медицине [2,3]. Круг практического применения бетадикетонатов постоянно расширяется, что определяет необходимость разностороннего исследования этих объектов. Не случайно в последние годы наблюдается повышенный интерес к исследованию физико-химических свойств этих соединений.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанидионат) рутения, полученные методами калориметрии и тензиметрии, а также результаты термодинамического моделирования процессов осаждения из газовой фазы.

Синтез три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанидионат) рутения ( $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ ) осуществляли по оригинальной методике, разработанной для получения бетадикетонатных производных рутения (III) и подробно описанной в [4]. В качестве исходных соединений использовали гексафторокомплексы рутения ( $[\text{RuF}_6]$ ) с последующим восстановлением до  $\text{Ru}^{3+}$  и взаимодействием аква-комплексов  $\text{Ru}^{3+}$  с дипивалоилметаном при нагревании и нейтрализации реакционной смеси щелочью до pH 5-6. Продукт синтеза очищали двукратной сублимацией в вакуумной градиентной печи при  $p = 7$  Па и  $T = 403\text{--}408$  K. Соединение представляет собой кристаллическое вещество оранжевого цвета, хорошо растворимое в обычных органических растворителях.

Данные о теплоёмкости для  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  в интервале температур 6 - 320 K были получены методом низкотемпературной адиабатической калориметрии на установке, описанной в работе [5]. Теплоемкость в области температур 300 - 488 K, была получена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Для вычисления интегральных термодинамических функций проведено сглаживание экспериментальных данных методом Румшицкого и сделана экстраполяция к нулю в рамках модели Дебая. Из полученных значений теплоемкости были рассчитаны значения термодинамических функций в области температур 0 - 488 K.

Значения этих функций при стандартной температуре:

$$\begin{aligned} C_p^{\circ}(298.15 \text{ K}) &= (884.0 \pm 0.4) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ S^{\circ}(298.15 \text{ K}) &= (947.0 \pm 0.9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \\ H^{\circ}(298.15 \text{ K}) - H^{\circ}(0 \text{ K}) &= (145.1 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Phi^{\circ}(298.15 \text{ K}) &= (460.1 \pm 0.7) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

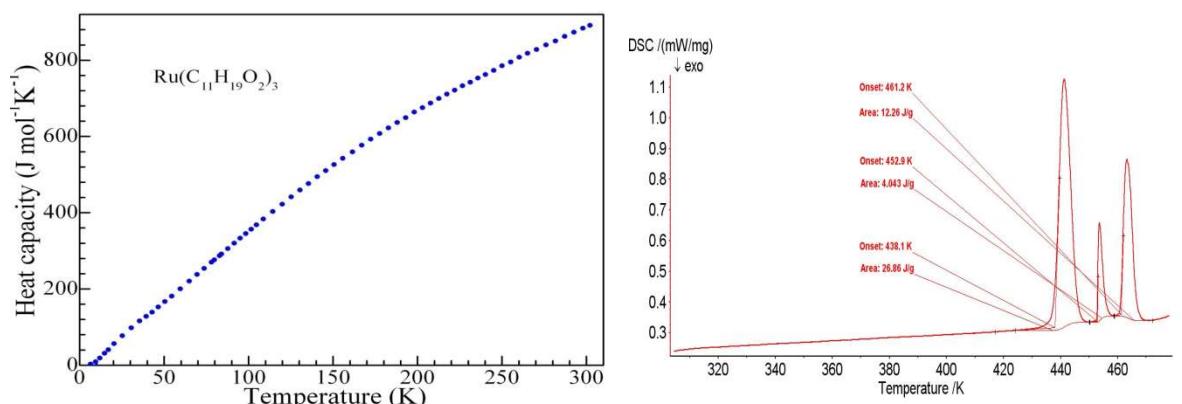


Рис.1 Теплоемкость  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  в интервале температур 0 - 320 K

Рис.2 Экспериментальная кривая ДСК для  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$  в области температур 300-480 K

Методом ДСК было обнаружено три фазовых перехода при температурах: 438 К, 453, 461 К. Для найденных фазовых переходов была рассчитано значение энтропии и энтальпии (таблица 1).

Зависимость давления паров от температуры была получено методом потока, и подтвердила наличие трех фазовых переходов с точностью до ошибки эксперимента (Рис. 3).

Для оценки возможности использования тех или иных веществ в процессах получения фаз требуемого состава, сокращения затрат времени и средств на экспериментальный поиск оптимальных условий CVD процессов целесообразно использовать метод термодинамического моделирования. Методика расчета, основанная на минимизации отношения свободной энергии Гиббса к количеству не осаждаемого элемента [6]. На рис. 4 приведена CVD-диаграмма для системы  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3 + \text{O}_2$ , показывающая температуры фазовых границ в зависимости от количества кислорода на моль реагента.

Таблица 1. Температура, энтропия и энтальпия фазовых переходов для образца  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$

Процесс	$\Delta_{\text{tr}}H(T_0)$ kJ/mol K	$\Delta_{\text{tr}}S(T_0)$ J/mol K	$T$ , K
$\alpha \rightarrow \beta$	$13.3 \pm 0.8$	$32.3 \pm 1.7$	$438.1 \pm 2.0$
$\beta \rightarrow \gamma$	$2.1 \pm 0.1$	$4.7 \pm 0.3$	$452.9 \pm 1.0$
$\gamma \rightarrow \delta$	$6.0 \pm 0.3$	$13.2 \pm 0.7$	$461.2 \pm 1.0$

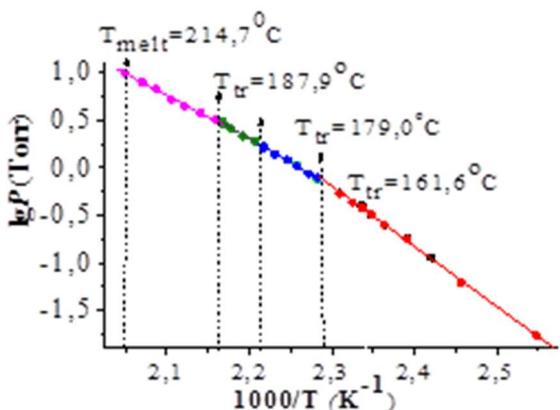


Рис.3 Зависимость давления паров от температуры

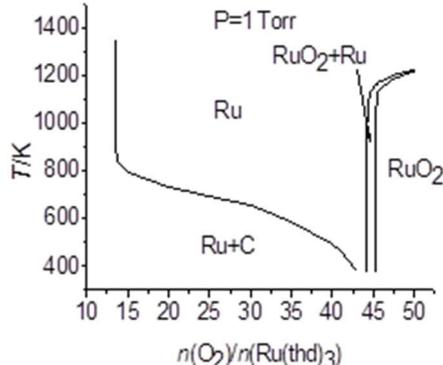


Рис.4 CVD-диаграмма системы  $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3 + \text{O}_2$

Таким образом, в данной работе были получены термодинамические характеристики бета-дикетоната рутения, такие как теплоемкость, термодинамические функции (энтропия, энталпия и приведенная энергия Гиббса), зависимость давления пара от температуры. Были обнаружены три фазовых перехода, определены их температуры и рассчитаны характеристики (энтропия и энталпия). С помощью полученных результатов было проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы, и рассчитана CVD-диаграмма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-01092).

- Smith R.D.L., Sporinova B., Fagan R.D., Trudel S., Berlinguette C.P. // Chem. Of Materials **26-4** (2014) 1654-1659.
- Wesselmark M., Wickman B., Lagergren C., Lindbergh G. // Electrochimica Acta. **111** (2013) 152-159.
- Yoo J.M., Negi S., Tathireddy P., Solzbacher F., Song J.I., Rieth L.W. // Journal of Neuroscience Methods. **215-1** (2013) 78-87.
- Морозова Н.Б., Митъкин В.Н., Игуменов И.К. и др. // Коорд. Химия. **15** (1989). – С. 110.
- Naumov V.N., Frolova G.I., Nogteva V.V., Stabnikov P.A., Igumenov I.K. // Russ. J.Phys. Chem. **74** (2000) 1579–1584.
- Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A., Titov A.A., Kuznetsov F.A. // J Thin Solid Films. **V. 293** (1997). N.1/ P. 1

## **MAMEDOVA G.A. STUDY OF HEAT TREATMENT NATURAL ZEOLITE OF NAKHCHIVAN BY X-RAY METHOD ANALYSIS**

**Mamedova G.A.**

Azerbaijan Republic, Nakhchivan, Nakhchivan Branch National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, [chinashka89@yahoo.com](mailto:chinashka89@yahoo.com)

*Thermal processing of natural zeolite Nakhchivan was performed. It was found by X-ray diffraction method that the natural mineral sample is resistant to high temperatures, namely up 1000°C. Above this temperature the structure of the natural zeolite is destroyed and aluminosilicate – anorthite is formed.*

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Мамедова Г.А.**

Азербайджанская Республика, г. Нахчыван, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, [chinashka89@yahoo.com](mailto:chinashka89@yahoo.com)

*Провели термическую обработку природного цеолита Нахчывана. Методом рентгенографического анализа было установлено, что природный образец минерала устойчив к высоким температурам, а именно до 1000°C. Выше этой температуры структура природного цеолита разрушается и образуется алюмосиликат – анортит.*

Цеолиты относятся к первой группе природных материалов по термической устойчивости, то есть они обладают хорошими регенерационными способностями, выдерживают высокие температуры (до 1000°C) без видимых следов разрушения.

Термическая устойчивость цеолитов - важная характеристика, позволяющая судить о возможностях их использования в различных технологических процессах, поскольку особенности строения алюмокремнекислородного каркаса определяют уникальные свойства цеолитов. Стойкость кристаллической решетки под действием температур в значительной степени увеличивают эффективность их действия в качестве адсорбентов [1], катализаторов [2] и носителей [3], источников радиоактивных излучений [6] и др. Термически активированный цеолит сохраняет свои свойства, позволяет сохранить в неизменном количестве жизненно важные микроэлементы, которые способны обмениваться в организме человека с его микро- и макроэлементами [4, 5].

Термическая активация природного цеолита позволяет значительно увеличить не только адсорбционную емкость (система каналов и полостей, которая пронизывает

кристаллы цеолита, становится более доступной для адсорбируемых молекул), но и полную эффективность присущих цеолитам свойств (дегидратированные кристаллы цеолита наиболее сильно проявляют молекулярно-ситовые эффекты), а также гарантирует отсутствие патогенной микрофлоры в конечном продукте, что еще раз подтверждает его безопасность. Например, специфическая поверхность адсорбции прошедшего технологическую обработку цеолита увеличивается более чем в 3 раза по сравнению с не активированным цеолитом при равном соотношении фракций.

Природный образец цеолита Нахчывана состоит из кварца, минерала морденита и, в небольшом количестве, минерала анортита, что было установлено рентгеноспектральным методом анализа. Элементный состав природного образца представлен в таблице.

Таблица – Элементный состав природного образца – цеолита Нахчывана

Элемент	Вес. %	Атом. %	Количество оксидов, %	Формула
Na	0,42	0,37	0,56	Na <sub>2</sub> O
Mg	0,38	0,32	0,63	MgO
Al	4,49	3,38	8,48	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	40,53	29,33	86,71	SiO <sub>2</sub>
K	0,75	0,39	0,90	K <sub>2</sub> O
Ca	1,14	0,58	1,59	CaO
Fe	0,87	0,32	1,12	FeO
О	51,42	65,32		
Итог	100,00			

Термическую обработку цеолита проводили в температурном интервале 100–1000<sup>0</sup>С в муфельной печи.

Термический анализ проводили на дериватографе NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M. Исходный образец природного минерала и продукты термической обработки были исследованы рентгенографическим методом анализа на рентгеновском анализаторе 2D PHASER «Bruker» (Cu, K<sub>α</sub>, 2θ, 20-80 град).

Если сравнить дифрактограммы термически обработанных образцов, то можно увидеть, что по внешнему виду они аналогичны дифрактограмме морденита в исходном состоянии (рис.(а)). Замеченные различия в дифрактограммах связаны только с изменением интенсивности линий некоторых базистых отражений. А именно, после выдержки в температурном интервале 300–400<sup>0</sup>С наблюдается слабое понижение интенсивности линии при d = 5,76 Å и более значительное уменьшение интенсивности пика при d = 4,35 Å.

После термообработки при 900<sup>0</sup>С уменьшаются интенсивности пиков при d = 5,76 Å и при d = 2,88 Å, в то время как пик при d = 4,35 Å, по сравнению с исходным состоянием, увеличивается по высоте почти в 2 раза.

Отметим, что в обоих случаях неизменной оставалась интенсивность самого сильного базисного отражения морденита при d = 13,56 Å.

Обнаруженные изменения интенсивностей линий в дифрактограммах термообработанного морденита являются, на наш взгляд, следствием изменений в катионной подсистеме этого минерала. Известно, что цеолитная вода, заполняющая внутренние полости каркаса и соединяющие их каналы, легко выделяется при медленном нагревании в температурном интервале 150–400<sup>0</sup>С.

Отметим, что в обоих случаях неизменной оставалась интенсивность самого сильного базисного отражения морденита при d = 13,56 Å.

Полное разрушение структуры природного цеолита было установлено также рентгенофазовым анализом (рис. (б)).

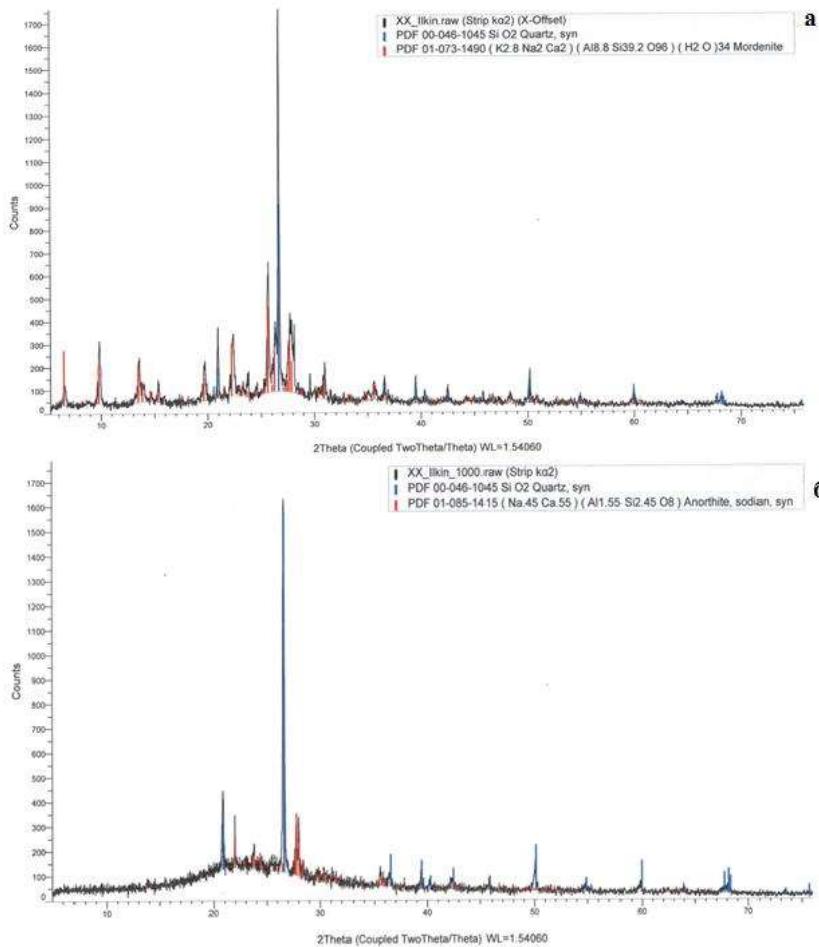


Рисунок. Дифрактограмма исходного (а) и термически обработанного (б) природного цеолита при 1050°С

При температуре выше 1000°С пики, характерные для исходного цеолита, исчезают, что говорит о разрушении его структуры.

1. Дабижа О. Н., Хатькова А. Н., Дербенева Т. В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. т. 12, вып. 6, 2012, стр. 860-866
2. Коваль Л.М. Коробицина Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, физико-химические и катализитические свойства высококремнеземных цеолитов. Учебное пособие, Томск, ТГУ, 2001, 50 с.
3. Кунилова И.В. Разработка метода извлечения ионов цветных металлов и серебра из медьюсодержащего техногенного сырья на основе использования химически модифицированных природных цеолитов. Авт. .... к.т.н. Москва, 2007, 26 с.
4. Миленькая Т. С., Хорунжина С. И., Пермякова Л. В. Характеристика фильтрующих свойств природных цеолитов // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1999, № 5-6, стр. 50-52

5. Паничев А.М., Гульков А.Н. Природные минералы и причинная медицина будущего. Владивосток: Изд–во ДВГУ, 2001, 210 с.
6. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Горный информационно-аналитический бюллетень, № 4, 2011, стр. 246-252

## **MATSKEVICH N.I. HEAT CAPACITY OF BARIUM CERATE DOPED BY HOLMIUM AND INDIUM OXIDES IN THE TEMPERATURE RANGE OF 200-700 K BY DSC**

**Matskevich N.I.<sup>1</sup>, Wolf Th.<sup>2</sup>, Samoshkin D.A.<sup>3</sup>, Stankus S.V.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, [nata@niic.nsc.ru](mailto:nata@niic.nsc.ru)

<sup>2</sup>Germany, Karlsruhe Institute of Technology

<sup>3</sup>Russia, Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS

*Barium cerate doped by holmium and indium oxides ( $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$ ) was synthesized by solid state reaction. It was shown by X-ray measurements that sample had an orthorombic structure ( $Pmcn$  space group). Heat capacity of  $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  was measured for the first time by differential scanning calorimetry in the temperature range of 200-700 K.*

## **ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦЕРАТА БАРИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДАМИ ГОЛЬМИЯ И ИНДИЯ, В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200-700 К ПО ДАННЫМ ДСК**

**Мацкевич Н.И.<sup>1</sup>, Wolf Th.<sup>2</sup>, Самошкин Д.А.<sup>3</sup>, Станкус С.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, [nata@niic.nsc.ru](mailto:nata@niic.nsc.ru)

<sup>2</sup>Germany, Karlsruhe Institute of Technology

<sup>3</sup>Россия, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН

*Церат бария, замещенный оксидами гольмия и индия ( $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$ ), был синтезирован методом твердофазного синтеза. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец имеет орторомбическую структуру (пространственная группа  $Pmcn$ ). Теплоемкость  $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  была впервые измерена методом дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале 200-700 К.*

Цераты бария, замещенные элементами третьей группы, являются перспективными протонными проводниками для использования в топливных элементах, газоразделительных мембранных, электрокатализе и др.

Область гомогенности церата бария при замещении редкоземельными элементами ограничена 20%. Для перспективного применения вышеуказанных соединений важно расширить предел замещения [1-3].

В настоящей работе представлен синтез и теплоемкость церата бария, замещенного оксидами гольмия и индия состава  $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$ . В данном соединении мы расширили область гомогенности до 30%.

Образец  $BaCe_{0.7}Ho_{0.2}In_{0.1}O_{2.85}$  был синтезирован методом твердофазных реакций из карбоната бария, оксида гольмия, оксида индия и оксида церия. Синтез проводили следующим образом. Оксиды гольмия и индия были обработаны при температуре 900 К для удаления следов влаги. Исходные соединения смешивались в стехиометрических количествах, помещались в агатовую ступку с агатовыми шарами и перемешивались в планетарной мельнице (FRITSCH pulverisette 5) в течение нескольких часов с несколькими промежуточными перетираниями. Смесь спрессовывалась в таблетки и отжигалась в печи в

температурном режиме 1100-1700 К. Фазовый анализ образца был выполнен на дифрактометре (STADI-P, Stoe diffractometer, Germany, Cu K<sub>α1</sub> излучение). Кроме того, соединение анализировалось методом флуоресцентной спектроскопии. По данным анализов вещество BaCe<sub>0.7</sub>Ho<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> представляло собой индивидуальную фазу с орторомбической решеткой (пространственная группа Pmcn).

Для определения теплоемкости в интервале температур 200-700 К был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Теплоемкость была измерена впервые. Эксперименты проводились в двух температурных интервалах 200-374 К и 322-700 К. Измерения выполнялись на калориметре DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами со скоростью нагрева 6 К/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Измерения проводились методом непрерывного нагрева. В качестве калибровочного образца использовался сапфир.

Результаты экспериментальных измерений теплоемкости церата бария, замещенного оксидами гольмия и индия, представлены на рис. 1.

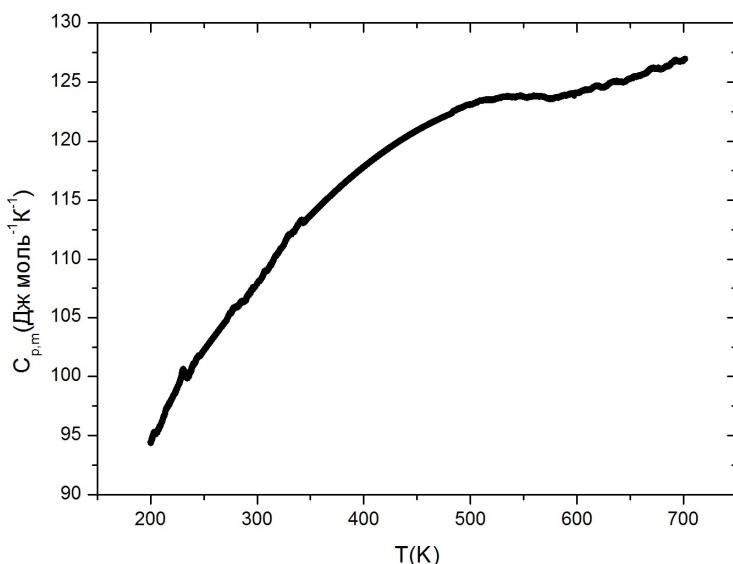


Рис. 1. Экспериментальные значения теплоемкости BaCe<sub>0.7</sub>Ho<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub> в интервале температур 200-700 К

Для получения сглаженных значений теплоемкости использовались полиномы. С применением программного обеспечения Origin мы выделили три участка плавно изменяющейся теплоемкости: 200-500 К, 500-573 К и 573-700 К. Теплоемкость на всех этих участках была описана полиномами. Полиномы выбирались таким образом, чтобы сумма квадратов невязок была наименьшей. Теплоемкость в интервале 500-573 К хорошо описывается полиномом вида:  $C_p = 429.55 - 0.66985 T + 4.0801 \times 10^{-4} T^2 - 1.8387 \times 10^7 / T^2$ . Погрешность отклонения сглаженных величин от экспериментальных значений теплоемкости составляет менее 0.1%. Теплоемкость BaCe<sub>0.7</sub>Ho<sub>0.2</sub>O<sub>2.85</sub> в интервале температур 200-500 К хорошо описывается полиномом:  $C_p = 55.606 + 0.23556 T - 1.9546 \times 10^{-4} T^2 - 1.2072 \times 10^{-8} T^3$ . Погрешность отклонений сглаженных величин от экспериментальных не превышает 1.2%. Теплоемкость в температурном интервале 573-700 К хорошо описывается уравнением  $C_p = 135.72 - 0.060195 T + 6.7994 \times 10^{-5} T^2$ . Погрешность отклонений сглаженных значений от экспериментальных не превышает 0.2%.

Рассчитанное значение теплоемкости при стандартных условиях:  $C_{p,m} = 108.5 \pm 1.3$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>.

Настоящая работа поддержана РФФИ № 16-08-00226, Карлсруэ Институтом Технологий и Государственным заданием для ИНХ СО РАН (проект V.45.1.2).

1. Matskevich N.I. Enthalpy of formation of BaCe<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2-d</sub>. J. Therm. Analysis Calorim. 2007, 90, 955-958.
2. Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieva O.I. Synthesis and thermochemistry of new phase BaCe<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.2</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>2.85</sub>. J. Alloys Comp. 2013, 577, 148-151.
3. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelmann P., Semerikova A.N., Anyfrieva O.I. Enthalpy of formation of (In, Gd)-doped barium cerate. Thermochim. Acta. 2015. 615. 68 – 71.

## NASRIDDINOV S.K. THERMAL DECOMPOSITION AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF MANGANESE (II) TETRAHYDROFLUORIDE

**Nasriddinov S.K., Zoirov H.A., Islamov M.S., Badalov A.**

Republic of Tajikistan, Dushanbe city, 1 - Tajik State Technical University by name of M.S. Osimi

*Manganese (II) tetrahydrofluoride is obtained by interaction of manganese (II) with 30 % - ing hydrofluoric acid solution. Standard enthalpies formation of manganese (II) tetrahydrofluoride and fluoride were defined by solution calorimeters and static method with membrane zero – manometer.*

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕТРАГИДРАТОФТОРИДА МАРГАНЦА (II)

**Насридинов С.К., Зоиров Х.А., Исламова М.С., Бадалов А.**

Республика Таджикистан, г. Душанбе, Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими

*Взаимодействием карбоната марганца (II) с 30-%-ным раствором плавиковой кислоты получен тетрагидратофторид марганца (II). Методами калориметрии растворения и тензиметрии с мембранным нуль-манометром определено значение энталпии образования тетрагидратофторида и фторида марганца (II).*

Изучением диаграммы состояния тройной системы HF – MnF<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O [1-4] показано, что в определенном интервале концентрации раствора плавиковой кислоты образуются гидратированные фториды марганца (II) MnF<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O. Анализ литературы показывает отсутствие сведений о процессах дегидратации термического разложения гидратированных фторидов марганца (II) и их термодинамические характеристики.

В данной работе гидратированное соединение фторид марганца (II) состава MnF<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O получено взаимодействием карбоната марганца с 30% масс. раствором плавиковой кислоты, которое протекает по схеме:



Процесс проведен в присутствии введенного в систему некоторого количества фторида марганца (II) для насыщения и полноты протекания реакции.

Карбонат марганца (II) получен взаимодействием растворов нитрата марганца (II) и гидрокарбоната натрия по следующей схеме:



Полученный конечный продукт карбонат марганца (II) представляет собой белое с розовым оттенком кристаллическое вещество.

Измерение теплового эффекта процесса образования тетрагидратофторида марганца (II) (схема 1) проведено в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Для определения теплового значения калориметра перед каждым опытом проведена градуировка калориметрической установки электрическим током (табл.1) и реферным веществом – хлоридом калия. Экспериментальное значение энталпии растворения хлорида калия равно  $\Delta H_{298}^0 = 17,87 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$ , что хорошо согласуется со справочным значением, равное  $\Delta H_{298}^0 = 17,53 \pm 0,2 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$  [5].

Таблица 1- Градуировка калориметра электрическим током с растворами плавиковой кислоты

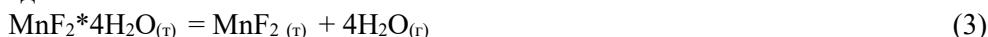
C, % масс.	Напряже- ние на стандарт- ной катушке, В	Напряже- ние на нагрева- теле, В	Время прохож- дения тока, сек	Количество выделив- шегося тепла, Дж	Изменения сопротивления термистора, Ом	Постоянная калориметра, Дж/Ом	Среднее
5	2,215	0,236	306,34	332,837	39,27	2,0129	$2,0371 \pm 0,014$
	1,770	0,190	308,48	200,706	24,79	2,1626	
	1,839	0,195	309,35	226,174	26,51	2,0087	
	2,050	0,218	334,38	318,988	35,71	1,9597	
	1,775	0,189	451,55	305,264	36,20	2,0763	
	1,780	0,189	298	201,417	23,96	2,0823	
	1,821	0,194	429,13	330,285	36,23	1,9204	
10	1,764	0,188	392,42	130,139	70,607	1,8431	$1,8158 \pm 0,025$
	1,774	0,188	391,13	130,440	72,94	1,7886	
20	1,775	0,175	239,48	74,39	37,889	1,4692	$1,88 \pm 0,163$
	1,771	0,187	299,58	102,51	53,377	1,9204	
	1,775	0,187	303,47	100,71	56,579	1,7803	
30	1,775	0,175	239,48	74,39	37,889	1,4692	$1,88 \pm 0,163$
	1,771	0,187	299,58	102,51	53,377	1,9204	
	1,775	0,187	303,47	100,71	56,579	1,7803	

Результаты исследования энталпии процесса (1) приведены в таблице 2. Значение величины энталпии экзотермического процесса (1) получено в среднем равное  $\Delta H_{x.p.}^0 = 27,57 \pm 1,19 \text{ кДж/моль}$ .

В качестве побочной реакции проведено измерение энталпии реакции взаимодействия обезвоженного фторида марганца (II) с 30% масс. раствором плавиковой кислоты (табл. 2). Экспериментальное значение энталпии данного процесса равно  $\Delta H = 3,82 \pm 0,11 \text{ кДж/моль}$ .

Процесс дегидратации тетрагидратата фторида марганца (II) изучен методом тензиметрии с мембранным нуль манометром в равновесных условиях. Мембранны, изготовленные из стекла марки «пирекс», позволяют проводить измерения до 450 К с агрессивными объектами наших исследований. Для достижения равновесия каждая фигутивная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма)

выдерживалась в течение двух – трех часов до достижения постоянного значения давления. Установлено, что процесс дегидратации тетрагидрата фторида марганца (II) протекает в одну стадию по схеме:



в интервале температур  $T = (320 - 423)$  К.

Таблица 2 - Условия проведения экспериментов и энталпия реакции взаимодействия  $\text{MnCO}_3$  и  $\text{MnF}_2$  с 30% - ным раствором плавиковой кислоты

Вещество	Число опытов	Масса навески, г	Изменения сопротивления термистора, Ом	Количество выделившегося тепла, Дж	$\Delta H_{298}^0$ , реакции, кДж/моль	
					опыт	Среднее
$\text{MnCO}_3$	14	от 0,2959 до 30,59	от 43,86 до 46,75	от 78,39 до 83,60	от 26,40 до 28,76	$27,57 \pm 1,19$
$\text{MnF}_2$	12	от 0,49 до 0,51	от 13,67 до 15,16	от 24,43 до 27,10	от 3,69 до 3,88	$3,82 \pm 0,11$

Экспериментальные данные зависимости давления пара от температуры (барограммы) процесса (3), полученные в равновесных условиях переведены в вид  $\lg P = f(1/T)$ . Данные обработаны по методу наименьших квадратов с использованием t-значения коэффициента Стьюдента, при доверительном уровне 96%. Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса (3) приведены в таблице 3. По полученному уравнению барограммы рассчитаны термодинамические характеристики процесса (3), которые приведены в таблице 3. При расчётах не учтены изменения теплоемкости участников процесса в интервалах интегрирования.

Таблица 3 - Уравнение и термодинамические характеристики процесса термического разложения тетрагидрафторида марганца

Соединение	$\lg K_p = B - A/T \cdot 10^3$			Термодинамические характеристики	
	A	B	$\Delta T, \text{К}$	$\Delta H_{298}^0 \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{298}^0 \text{ Дж/мольК}$
$\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(т)}$	$9,4 \pm 1,6$	$18,18 \pm 0,95$	$320 - 423$	$180,1 \pm 4$	$348,6 \pm 6$

Таким образом, полученные экспериментальные значения энталпии процесса (1) (методом калориметрии) и реакции (3) (методом тензиметрии), а также справочные значения энталпии образования других компонентов системы позволили определить величины термодинамических характеристик  $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(т)}$  и  $\text{MnF}_{2(т)}$ , которые приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Термодинамические характеристики компонентов системы

C % масс	$-\Delta H_{298}^0 \text{ кДж/моль}^{-1}$						
	Справочные данные				$\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(т)}$		
	HF (aq)	$\text{MnF}_{2(т)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(т)}$	Калориметрия	Тензиметрия	$\text{MnF}_{2(т)}$
30	214,23	259,39	285,8	241,8	$2016 \pm 8$	$1856 \pm 15$	$269,4 \pm 1,9$

Полученные двумя независимыми методами значения энталпии образования тетрагидратофторида марганца (II) отличаются между собой. Отличие результатов по величине энталпии образования тетрагидратофторида марганца (II) обусловлено, по-видимому, особенностью условий тензиметрического метода и свойствами исследуемых

объектов: не учетом температурной зависимости энталпии реакции 3, а также, агрессивностью изученных объектов при нагреве.

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат., 1956, - 718с.
2. Икрамов Д.Д., Охунов Р., Левина Н.Н., Дадабаева Г. Химия фторидов марганца. - Рукопись деп. в ВИНИТИ. – 1984, №4665-84 Редколлегия журн. Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол. – хим. н.
3. Икрами Д.Д., Охунов Р., Каримов В. О системе HF –MnF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол. – хим. н. – с.59-62.
4. Беляев И.Н., Ревина О.Я. Тройные системы из фторидов щелочных металлов и марганца. Журн. неорган. химии. -1966, Т.II, №8. –с.1952-1958.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А. Л.: Изд. «Химия», 1972. – 200 с.

**PETKOVA V. THERMAL PROPERTIES OF SELF-COMPACTING TYPE DECORATIVE WHITE CEMENT COMPOSITES**

**B. Kostova<sup>1</sup>, V. Petkova<sup>1,2</sup>, V. Stoyanov<sup>3</sup>, E. Serafimova<sup>4</sup>,**

<sup>1</sup>Bulgaria, Sofia, New Bulgarian University, Department of Natural Sciences,  
[bkostova@nbu.bg](mailto:bkostova@nbu.bg), [vpetkova@nbu.bg](mailto:vpetkova@nbu.bg)

<sup>2</sup>Bulgaria, Sofia, Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences,  
[vilmapetkova@gmail.com](mailto:vilmapetkova@gmail.com)

<sup>3</sup>Bulgaria, Sofia, University of Structural Engineering and Architecture (VSU) „L. Karavelov”,  
[vensy.stoyanov@gmail.com](mailto:vensy.stoyanov@gmail.com)

<sup>4</sup>Bulgaria, Sofia, University of Chemical Technology and Metallurgy, [ekaterina\\_sr@abv.bg](mailto:ekaterina_sr@abv.bg)

*Through mechanical mixing we prepared three different of self-compacting type decorative cement composites based on white Portland cement. They were exposed to 28 and 120 days of water curing. The obtained samples were investigated with Thermogravimetric and differential thermal analyses and Fourier transform infrared spectroscopy in order to obtain their thermal properties. As a result we conclude that sample composed from cement, marble powder and polycarboxylate-based high range water reducer shows the most suitable properties for practical use.*

Practical applications of white Portland cement are great, but it has some disadvantages, which requires the creation of artificial Portland cement-based mixtures with improved properties, namely: increased strength, denser structure, smooth aesthetic surface etc. [1-7].

The aim of the study is to investigate the thermal properties of the prepared self-compacting type decorative cement composites in order to define the suitable one for use in the practice. For better evaluation the thermal decomposition processes we considered the phase composition of the samples.

Through mechanical mixing we prepared three mortars consisting of distilled water and white Portland cement (CEM I 52.5 N, Devnya Cement, Bulgaria), both mixed with additives: river sand or marble powder (AIAS S.A. White Marble Products, Greece) plus/minus polycarboxylate-based high range water reducer - HRWR (Sika ViscoCrete 5-800). The samples are named A, B and C and their compositions are shown in Table 1. After mixing, the specimens were stored under water (20°C) for 28 and 120 days and the obtained samples were named A28,

B28, C28 and A120, B120, C120, respectively. The information for chemical composition of the raw materials and sampling procedure is described in details elsewhere [8].

Table 1 Mortar samples composition.

Sample	Composition	Cement to additive ratio	Water to cement ratio
A	Cement - Sand	1:3	0.50
B	Cement - Marble powder	1:2	0.60
C	Cement - Marble powder (plus HRWR)	1:2	0.40

The phase composition of the samples was determined via Fourier transform infrared (FTIR) measurements using FT-IR Spectrometer, Varian 660-IR, Austria, 2009 in spectral range of 400-4000 cm<sup>-1</sup>, KBr tableting.

The thermal properties of the samples were investigated using Thermogravimetric and differential thermal analyses (TGA-DTG-DTA). The measurements were performed on a SETSYS2400 thermal analyzer (SETARAM, France) combined with OmniStar mass-spectrometer in the temperature range 20 – 950°C, with a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>, sample masse – 15 ± 1 mg, the inert gas – Ar, and flow-rate 50 ml.min<sup>-1</sup>.

Figure 1 shows the results from the FTIR measurements, where Table 2 presents the identified solid phases.

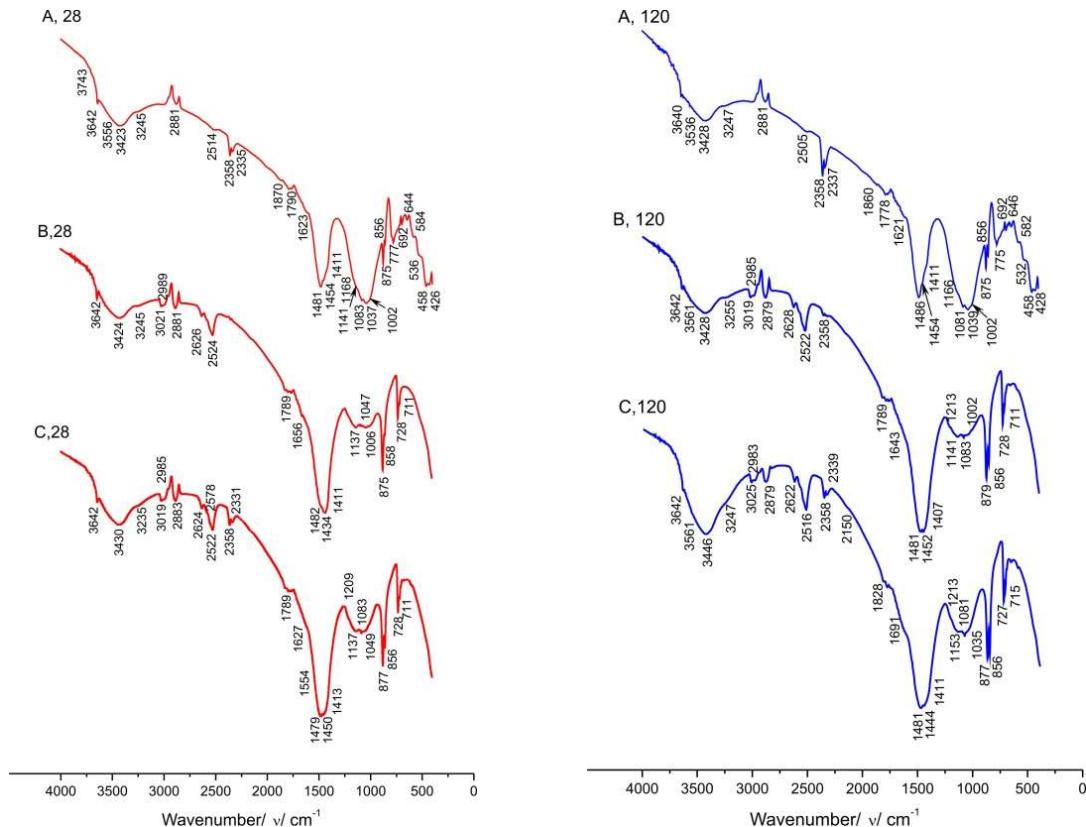


Fig. 1a. FTIR spectra of A28, B28 and C28.

Fig. 1b. FTIR spectra of A120, B120 and C120.

Table 2 FTIR measurements – identified phases

No	Description	Sample	Identified phases
1.	Non-hydrated phases of cement	A (028, 120)	Belite ( $C_2S$ ) – $2CaO \cdot SiO_2$
		B (028, 120)	Albite ( $C_3S$ ) – $(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8$
		C (028, 120)	Anorthite ( $CAS_2$ ) – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
2.	Phases of the source components	B (028, 120)	Dolomite – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$
		C (028, 120)	Mg-rich Calcite – $CaCO_3$
3.	New phases forming C-S-H gel:	A (028, 120) B (028, 120) C (028, 120)	Portlandite (CH) – $Ca(OH)_2$
3.1.	- containing $CO_3^{2-}$	B120 C120	Monocarboaluminate, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ,
		A120, B028	Hemicarboaluminate – $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.5CaCO_3 \cdot 0.5Ca(OH)_2 \cdot 5H_2O$
3.2.	- containing $SO_4^{2-}$	A (028, 120) B120	Thaumasite – $3Ca(OH)_2 \cdot Si(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$
		A120 B120 C120	Ettringite – $6Ca(OH)_2 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$
		B028	Gypsum - $CaSO_4 \cdot xH_2O$
		A (028, 120) B (028, 120) C120	$C_4AH_{13} - Ca_4Al_2(OH)_{14} \times 6H_2O$ $C_3AH_6$ (Hydrogarnet) - $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ Thaumasite - $Ca_6[Si(OH)_6]_2(SO_4 \cdot CO_3)_2 \times 24H_2O$
3.3.	- hydrosilicates forming of main oxides $CaO$ , $Al_2O_3$ , $SiO_2$		

Additional lines:  $1000-1006\text{ cm}^{-1}$  is associated to C-O-H in  $HCO_3^-$ ;  $728$  and  $1075\text{ cm}^{-1}$  is associated to Si-OH<sup>-</sup> in octahedral positions in  $[Si(OH)_6]^{2-}$ ;  $877\text{ cm}^{-1}$  is associated to Si-O in  $SiO_4^{2-}$  in polymerization of Silicon.

The thermal analysis shows four temperature ranges of samples decomposition (Figs 2-4): 1<sup>st</sup> range includes the temperature interval between  $40$  and  $200^\circ C$ , the 2<sup>nd</sup> –  $420 - 470^\circ C$ , 3<sup>rd</sup> –  $520 - 700^\circ C$  and the 4<sup>th</sup> –  $700 - 850^\circ C$ . Knowing the solid phases in the samples we assigned the decomposition in different ranges as follow: 1<sup>st</sup> – dehydration of cristall water, 2<sup>nd</sup> – dehydration of  $Ca(OH)_2$ , 3<sup>rd</sup> – dehydration of C-S-H phases and 4<sup>th</sup> – decarbonization of  $MgCa(CO_3)_2$  and  $CaCO_3$ .

The mass losses (ML) for the all samples in the 1st range are  $1.0$  (28 days of water curing)- $4.0\%$  (120 days), in 2nd range –  $1.3$  (28 days) -  $0.7\%$  (120 days), 3rd range –  $0.5$  (28 days) -  $4.1\%$  (120 days) and 4th range –  $2.3\%$  (28 days) -  $3.3\%$  (120 days) (for sample A),  $27.6\%$  (28 days) -  $29.2\%$  (120 days) (for B and C). Despite their low values, the evolution of hydration processes can be explained by reducing the amount of portlandite and the increase of water incorporated in the structure of C-S-H phases and crystal water as well.

The total ML increases from  $12.20\%$  (A28) to  $39.96\%$  (C28), because of increased ML of water in 1<sup>st</sup> and 3<sup>rd</sup> ranges and decarbonization in 4<sup>th</sup> range. The ML due to dehydration in 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> range is smallest and the ML-ratio Portlandite to C-S-H phase in samples A28 and A120 is close to 1:1.

The use of marble powder instead sand as additive slightly increases the amount of water in portlandite in B28 and C28, but the prolonged hydration of 120 days reverses this trend. The amount of water in C-S-H phases increases from  $0.94\%$  in B28 to  $1.41\%$  in B120 and from  $1.08\%$  in C28 to  $4.07\%$  in C120.

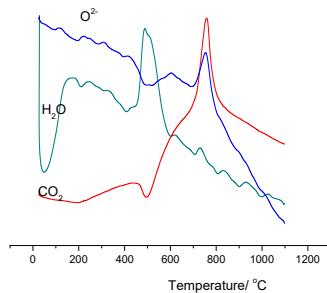
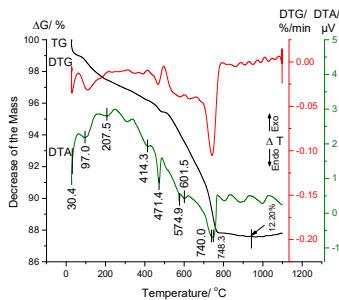


Fig 2. TG-DTG-DTA-curves of A28.

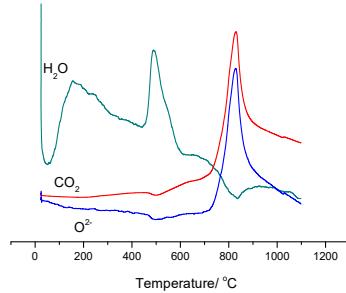
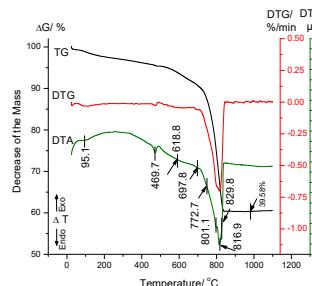


Fig 3. TG-DTG-DTA-curves of B28.

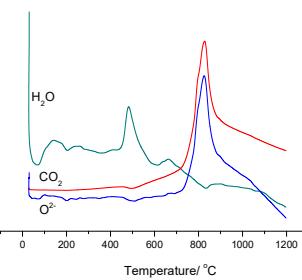
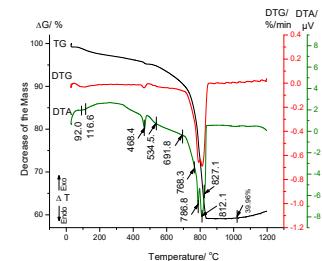


Fig 4. TG-DTG-DTA-curves of C28.

The HRWR allows the formation of very dense structure of sample C. The thermal “traces” of HRWR are registered in DTA-curve of C28 (Fig.4) as broad exothermic low-intensity peak in the range of 420-470°C. The decarbonization during 4th range is carried out at higher temperatures for samples B and C in comparison to sample A, which can be explained with formation of dense structure mainly for sample C. The obtained results coincide well with our earlier investigations of physico-mechanical properties of the samples - compressive strength, pore-volume and bulk density [8].

Investigation of thermal properties of cement composites with TGA-DTG-DTA together with FTIR spectroscopy provides information for the quality of composites in the order to their practical use. The increasing of ML in the 3<sup>rd</sup> region from sample A to sample C evidences the densification of the composite structure. Contrary, the decreasing of ML in the 1<sup>st</sup> region from sample A to sample C evidences the decreasing of water amount because of HRWR additive in sample C. As a result we can conclude that most suitable for practical use is sample C.

Authors gratefully acknowledge the support of Department of Natural Sciences, Chemical Laboratory and Gemology Laboratory to New Bulgarian University, Sofia, Bulgaria.

1. Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Ed. P.C. Hewlett). 4<sup>th</sup> Ed., Butterworth-Heinemann; 2004, 1092 p.
2. Hamad B.S., Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete, Advanced Cement Based Materials 1995;2:161–167.
3. Ling T.-C., C.-S. Poon, Properties of architectural mortar prepared with recycled glass with different particle sizes, Materials & Design 2011;32:2675–2684.
4. Aïtcin P.-C., Binders for Durable and Sustainable Concrete, Spon Press; 2007, 528 p.
5. Aïtcin P.-C., S. Mindess, Sustainability of Concrete, Spon Press; 2011, 328 p.
6. G. De Schutter, P.J.M. Bartos, P. Domone, J. Gibbs, Self-Compacting Concrete, Whittles Publishing, 2008, 288 p.
7. Self Compacting Concrete (Ed. A. Loukili), Wiley; 2011, 288 p.

8. Stoyanov V., B. Kostova, V. Petkova, Y. Pelovski, Structure of white cement mortars with high content of marble powder. J Therm Anal Calorim. 2012. 110. 1. 405-412.

## **POKYNTELYTSIA O. A. ANALYSIS OF NON-EQUILIBRIUM CRYSTALLIZATION OF SUPERCOOLED MELTS ON THE BASIS OF THERMOGAMS.**

**Aleksandrov V.D., Aleksandrova O.V., Pokyntelytsia O. A., Schebetovskaya N. V., Frolova S. A., Zozulia A.P.**

Ukraine, Makeevka, physics and physical material science department, Donbass national academy of civil engineering and architecture, [lnk0013@gmail.com](mailto:lnk0013@gmail.com)

*Different stages of supercooled melt are analyzed on the basis of melting thermograms. Results are interpreted on the basis of cluster-coagulation theory. Definitions of nucleation enthalpy, nucleus coagulation and isothermal after-crystallization are introduced. For each stage equations for nucleation degree calculations, crystalline phase formation during nucleus coagulation and solidification of residual melt part are proposed.*

## **АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ ПО ТЕРМОГРАММАМ**

**Александров В.Д., Александрова О.В., Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В., Фролова С.А., Зозуля А.П.**

Украина, г. Макеевка, кафедра физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, [lnk0013@gmail.com](mailto:lnk0013@gmail.com)

*Проанализированы различные этапы кристаллизации переохлажденного расплава на основании термограмм плавкости. Результаты трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели. Введены понятия энталпий зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации. Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования, образования кристаллической фазы при коагуляции зародышей и затвердевания оставшейся части расплава.*

На основе анализа термограмм охлаждения индивидуальных веществ выдвинута версия кластерно-коагуляционной модели кристаллизации переохлажденных расплавов. Рассмотрим схематическую термограмму охлаждения, представленную на рис. 1. При охлаждении расплава из точки *a* и приближении к температуре плавления  $T_L$  (т.е. точке *b*) в жидкой фазе происходит процесс кластерообразования. При дальнейшем охлаждении жидкости ниже температуры плавления  $T_L$  в промежутке времени  $\tau_1$  от  $t_1$  до  $t_2$ , т.е. за инкубационный период  $\tau_1 = t_2 - t_1$ , в переохлажденном расплаве на первом этапе создаются предпосылки для образования зародышей кристаллов.

При формировании зародышей должна выделяться энергия в виде теплоты  $Q_1$  за период времени  $\tau_1$ . Рассчитаем теплоту  $Q_1$ , которая может выделяться при образовании  $N_{зар}$  зародышей в некотором объеме расплава. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера  $l_k$  совершается работа  $A_k$ , то очевидно

$$Q_1 \approx A_k N_{зар}. \quad (1)$$

При формировании, например, критического зародыша кубической формы, его размеры  $l_k$  и работа  $A_k$  образования определяются следующими выражениями [1]:

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; \quad A_k = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия.

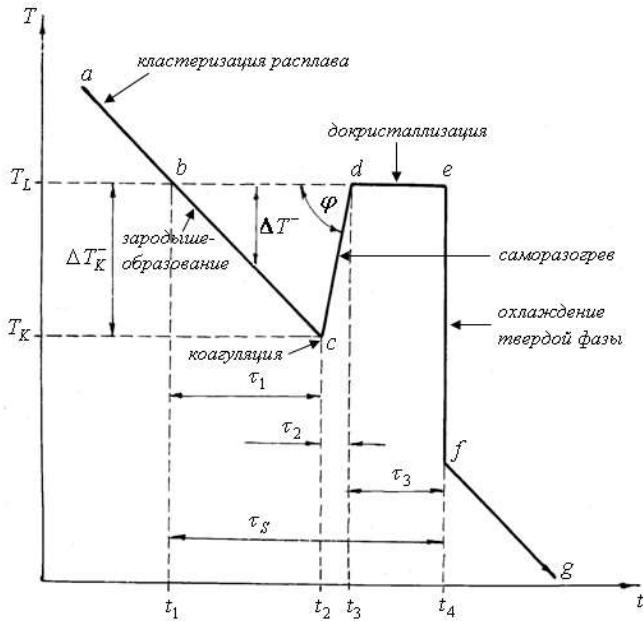


Рис. 1. Схематическая термограмма охлаждения, характеризующая различные этапы неравновесной кристаллизации.

Удельная энергия  $\Delta q_V$  фазового превращения связана с переохлаждением  $\Delta T^-$ :

$$\Delta q_V = \rho \Delta H_L \Delta T^- / T_L, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $\Delta H_L$  – энталпия плавления,  $\Delta T^-$  – переохлаждение относительно температуры плавления  $T_L$ .

Число зародышей  $N_{зар}$  можно определить отношением объема  $V'$ , занимаемого всеми зародышами, к объему  $V_{зар}$  одного зародыша:

$$N_{зар} = V' / V_{зар} = \alpha V / l_k^3 = \alpha \Delta q_V^3 V / 64 \sigma^3, \quad (4)$$

где  $V$  – объем всего тела,  $\alpha$  – относительный объем, занимаемый зародышами ( $\alpha = V' / V$ ).

Следовательно, с учетом формул (1) и (3), получаем  $Q_l = A_k N_{зар} = \alpha \Delta q_V V / 2$ .  
Окончательно

$$Q_l = \alpha m \Delta H_L \cdot \Delta T^- / 2 T_L, \quad (5)$$

где  $m$  – масса тела.

Введем понятие энталпии зародышебразования  $\Delta H_1$  и свяжем ее с теплотой  $Q_l$ , т.е.

$$Q_l = \alpha m \Delta H_1. \quad (6)$$

Допустим, что число зародышей в некотором объеме  $V_x$  значительно превышает их число в остальном объеме расплава, а их предельное количество в том же объеме составляет  $N_{max}$ . Тогда относительную концентрацию  $\alpha$  зародышей в объеме  $V_x$  за  $i$ -й промежуток времени в пределах инкубационного периода  $\tau_1$  можно определить по

отношению переохлаждений  $\alpha = \Delta T^- / \Delta T_K^-$ , где  $\Delta T_K^-$  - критическое переохлаждение на момент начала второго этапа затвердевания.

Т.о., учитывая выше сказанное и сравнивая выражения (5) и (6), получаем связь между  $\Delta H_1$  и энталпийей плавления  $\Delta H_L$ :

$$\Delta H_1 = \Delta H_L \cdot (\Delta T^-)^2 / 2T_L \cdot \Delta T_K^-. \quad (7)$$

Из формулы (7) можно сделать вывод о том, что энталпия зародышеобразования  $\Delta H_1$  есть функция от переохлаждения (см. рис. 2, кривая  $OMN$ ). При температуре плавления  $\Delta T^- = 0$  и  $\Delta H_1 = 0$ , и для равновесной кристаллизации нет этапа зародышеобразования. При постоянном «критическом» переохлаждении  $\Delta T^- = \Delta T_K^-$  величина  $\Delta H_1 = \Delta H_L \cdot \Delta T_K^- / 2T_L$  соответствует точке  $M$ .

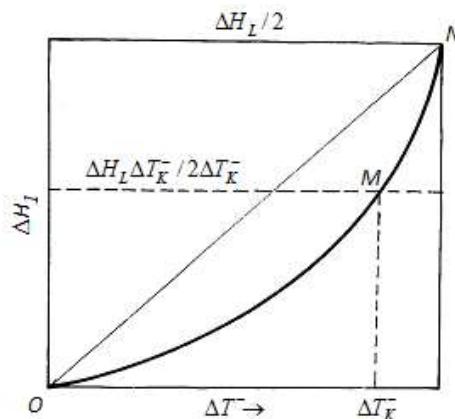


Рис. 2. Зависимость энталпии зародышеобразования от переохлаждения.

Проанализируем второй этап кристаллизации, связанный с быстрым подъемом температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$  за время  $\tau_2$ . За инкубационный период  $\tau_1$  в переохлажденном расплаве накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В наиболее «благоприятной» области образца объемом  $V_x$  (массой  $m_x$ ) концентрация этих частиц достигает некоторого предельного значения  $\beta$ , в результате чего при температуре  $T_K$  в метастабильной области происходит экзотермическая реакция с быстрым выделением теплоты  $Q_2$  за время  $\tau_2$  ( $\tau_2 = t_3 - t_2$ ). Такую реакцию можно объяснить коагуляцией зародышей с высвобождением излишней энергии в виде теплоты  $Q_2$ , способствующей подъему температуры от точки  $c$  до точки  $d$  на величину  $\Delta T_K^-$ :

$$Q_2 = c_p m_x \Delta T_K^-. \quad (8)$$

Откуда выразим величину  $Q_2$  через энталпию коагуляции  $\Delta H_2$ :

$$\Delta H_2 = c_p \Delta T_K^-, \quad (9)$$

где  $c_p$  - удельная теплоемкость вещества.

В результате коагуляции зародышей в период времени  $\tau_2$  формируется первичная твердая фаза массой  $m_x$  с выделением теплоты  $m_x \Delta H_L$ , которая идет на прогрев всего образца массой  $m$  с затратой тепла  $c_p m \Delta T_K^-$ . Без учета теплопотерь и условии  $m_x \Delta H_L \approx c_p m \Delta T_K^-$  находим затвердевшую часть  $\beta$  расплава за время  $\tau_2$ :

$$\beta = m_x / m = c_p \Delta T_K^- / \Delta H_L \quad (10)$$

Далее за время  $\tau_3$  ( $\tau_3 = t_4 - t_3$ ) происходит изотермическая докристаллизация оставшейся части  $(1 - \beta)$  расплава за счет теплоты  $Q_3 = (m - m_x) \Delta H_L$ , откуда получаем энталпию, относящуюся к третьему этапу затвердевания  $\Delta H_3$ , которая имеет вид:

$$\Delta H_3 = (1 - \beta) \Delta H_L. \quad (11)$$

Объединяя все виды тепловыделения при неравновесной кристаллизации за промежутки времени  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ , можно записать

$$\Delta H_S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (12)$$

где  $\Delta H_S$  - общая энталпия кристаллизации.

Расчеты величин  $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3, \Delta H_S$  для целого ряда простых веществ и соединений показали, что  $\Delta H_1$  составляет незначительную долю (~2-3%),  $\Delta H_2$  (25-30%),  $\Delta H_3$  (66-73%) от энталпии плавления  $\Delta H_L$ . Кроме того, общая энталпия кристаллизации  $\Delta H_S$  мало отличается от энталпии плавления  $\Delta H_L$ .

## **SHTENBERG M.V. CALCULATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES (ENTHALPY OF FORMATION, ENTROPY) OF SILICATES, BORATES AND SULFATES BY REGRESSION ANALYSIS**

**Shtenberg M.V., Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A., Koroleva O.N., Chudnenko K.V.**  
Russian Federation, Miass, Institute of Mineralogy UB RAS, [shtenberg@mineralogy.ru](mailto:shtenberg@mineralogy.ru)

*New methods for processing the experimental and calculated thermodynamic data are elaborated and the existing ones are improved. The developed approaches provide physically reasonable description of phase transitions, which allows one to compare and correct their thermodynamic properties, as well as to calculate the thermodynamic parameters of the unstudied compounds. Regression equations are proposed for calculating the standard entropy and enthalpy of formation of lithium, sodium and potassium silicates and borates, as well as crystalline aluminum and iron sulfates. The resulting entropy and enthalpy values for 14 alkali metal silicates, 12 alkali metal borates, and 16 aluminum and iron sulfates can be used to optimize the technological processes of manufacturing glass, ceramics, and coatings.*

## **РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭНТРОПИИ) ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ, БОРАТОВ И СУЛЬФАТОВ МЕТОДОМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА**

**Штенберг М.В., Бычинский В.А., Тупицын А.А., Королева О.Н., Чудненко К.В.**  
Россия, Миасс, Институт минералогии УрО РАН, [shtenberg@mineralogy.ru](mailto:shtenberg@mineralogy.ru)

*Новые методы обработки экспериментальных и расчетных термодинамических данных постоянно разрабатываются и улучшаются. Разработанные подходы позволяют физически описать фазовые переходы, что делает возможным сравнивать и корректировать их термодинамические свойства, а также проводить расчет термодинамических параметров для неизученных соединений. Регрессионный анализ был использован для расчета стандартной энтропии, энталпии образования для силикатов и боратов лития, калия и натрия, а также для некоторых сульфатов алюминия и железа. Полученные значения для 14 щелочных силикатов, 12 щелочных боратов и 16 сульфатов могут быть использованы для оптимизации технологических процессов при производстве стекол, керамики и покрытий.*

Study of the processes taking place in the phase transition of substances from liquids (melts) to solids (crystals, glasses) and back is very important for both fundamental science and applied industrial technology. Creating of a correct thermodynamic model of magmatic melt assumes the availability of valid data on the thermodynamic properties of many compounds, including poorly studied experimentally. Such thermodynamic properties as the enthalpy of formation, standard entropy, heat capacity, melting point, and the Gibbs energy are the most important characteristics for the synthesis of new structural materials in high-tech industries. At the same time high power inputs and labor costs don't permit sufficiently to study the properties of substances experimentally.

The calculation methods with a limited set of valid experimental data allow us to evaluate the thermodynamic properties for new unstudied materials. These methods are based on empirical correlations between physicochemical values and structure of the material [Spencer, 1998]. Igor K. Karpov was the first who deliberately used regression analysis for matching and calculating thermodynamic properties of minerals [Karpov et al., 1976]. It has already been successfully used to calculate the thermodynamic properties of aluminum sulfates [Eremin et al., 2015], thermodynamic parameters of compounds at low temperatures [Bychinskii et al., 2008], and critical constants in the homologous series of hydrocarbons [Bychinsky et al., 2013].

The error of thermodynamic value is very important in the critical analysis of the data on the thermodynamic properties, because the accuracy of the measurements is overestimated [Tupitsyn et al., 2009]. Hence, there currently is no unified matched database of thermodynamic data suitable for creating an adequate physicochemical model that would include silicate, borate, and sulfate oxides. Therefore, the data from the source [Chase et al., 1985; Babushkin, 1972; Glushko et al., 1981; Gurvich et al., 1982] were used, the accuracy of which was passed multiple checks.

The thermodynamic properties of the experimentally unstudied compounds were estimated using regression analysis based on the classical Neumann–Kopp additive rule:

$$F(A_kB_l)=kF(A)+lF(B), \quad (1)$$

where  $F$  is an arbitrary thermodynamic or thermochemical potential; A and B are the structural units (elements, ions, oxides, etc.) into which the compounds under study can be decomposed;  $k$  and  $l$  are the numbers of structural units.

We will refer to the compounds with the known thermodynamic potentials that comprehensively describe the entire system of stoichiometric units as fundamental components of the regression matrix for a set of isostructural compounds. For the unstudied compounds, stoichiometric units need to be known, based on which the unknown thermodynamic properties can be calculated.

The multiple regression equation determining the correlation between the thermodynamic (thermochemical) potentials and the structure of compounds (fundamental compounds) is written as follows:

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j x_{ij}, \quad (2)$$

where  $y_i$  is the  $i^{\text{th}}$  dependent value of the known potential (the numerical value of the analyzed thermodynamic property of the  $i^{\text{th}}$  fundamental compound);  $b_j$  are the multiple regression coefficients;  $x_{ij}$  are independent parameters of the known potential (the amount of the  $i^{\text{th}}$  structural unit);  $i = \overline{1, n}$  is the number of rows in the fundamental matrix (the number of fundamental compounds);  $j = \overline{1, m}$  is the number of columns in the fundamental matrix (the number of structural units).

The unique solution to the system (equation (2)) cannot be chosen based on mathematical criteria only (such as the correlation coefficient, root-mean-square error, etc.). Additional thermodynamic restrictions caused by properties of the fundamental components must be imposed. It was demonstrated previously [Tupitsyn et al., 2009] that the  $b_j$  values of structural components for thermodynamic potentials (e.g., standard entropy) of isostructural compounds clearly depend on molecular weight of structural units.

The  $b_j$  value of thermochemical potentials (e.g., enthalpy of formation) is usually independent of the molecular weight of structural components. Since metal and nonmetal oxides were selected to be structural units A and B, the  $b_j$  value can be written as:

$$b_j = b_j(\text{Str}) + b_j(\text{Ex}), \quad (3)$$

where  $b_j(\text{Str})$  is the thermodynamic or thermochemical potential of the structural unit  $x_{ij}$  as an individual compound in the corresponding phase state;  $b_j(\text{Ex})$  is the excess function of the structural component  $x_{ij}$  in formation of a compound with the thermodynamic or thermochemical potential  $y_i$ .

The studies focused on regularities of changes in the enthalpy of formation in series of alkali metal borates and aluminates, as well as alkaline earth metal aluminates, have shown that their excess functions significantly depend on the molecular weight of structural units of the same type [Tupitsyn et al., 2009; Koroleva et al., 2015]. Thus, analysis of equation (3) allows one to choose the only solution to the system (equation (2)) for thermochemical potentials.

The thermodynamic values were matched using descriptive amount of isostructural compounds; the calculations were simultaneously performed for potassium, lithium, and sodium silicates (borates). We used regression equation (2) for matching and calculating the thermodynamic properties of alkali metal silicates

$$y_i = b_1 x_{\text{SiO}_2} + b_2 x_{\text{Li}_2\text{O}} + b_3 x_{\text{Na}_2\text{O}} + b_4 x_{\text{K}_2\text{O}}. \quad (4)$$

The composition of sulfate compounds was divided into cationic and anionic component for the analysis.

Equations depending enthalpy of formation, entropy from composition of the silicates, borates and sulfates are presented below:

$$\Delta_f H^\circ(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2; \text{cryst}; 298.15 \text{ K}) = -919.788 \cdot x(\text{SiO}_2) - 720.705 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) - 625.385 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) - 650.962 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2; \text{cryst}; 298.15 \text{ K}) = & 43.153 \cdot x(\text{SiO}_2) + 38.366 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) + \\ & + 73.796 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) + 103.426 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Delta_f H^\ominus(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3; \text{cryst } 298.15\text{ K}) = -1305296 \cdot x(\text{B}_2\text{O}_3) - 738059 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) - 678501 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) - 723862 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (7)$$

$$S^\ominus(x\text{Me}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3; \text{cryst; } 298.15\text{ K}) = 43.311 \cdot x(\text{B}_2\text{O}_3) + 60.682 \cdot x(\text{Li}_2\text{O}) + 102.978 \cdot x(\text{Na}_2\text{O}) + 117.058 \cdot x(\text{K}_2\text{O}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (8)$$

$$\Delta_f H^\ominus(x\text{Me}^{3+} \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot x\text{OH}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}; \text{cryst; } 298.15\text{ K}) = -587.406 \cdot x(\text{Al}^{3+}) - 139.323 \cdot x(\text{Fe}^{3+}) - 762.973 \cdot x(\text{SO}_4^{2-}) - 240.763 \cdot x(\text{OH}^-) - 304.401 \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (9)$$

$$S^\ominus(x\text{Me}^{3+} \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot x\text{OH}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}; \text{cryst; } 298.15\text{ K}) = 91.460 \cdot x(\text{Al}^{3+}) + 114.434 \cdot x(\text{Fe}^{3+}) + 18.638 \cdot x(\text{SO}_4^{2-}) + 6.634 \cdot x(\text{OH}^-) + 38.696 \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (10)$$

The literary and estimated values of the enthalpy of formation for some silicates are in Table 1.

Table 1. Standard enthalpy of formation for Li, Na, K silicates in crystalline state,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Silicate	Average literature value*	Value eq. (5)	Deviation from the average, %	Deviation from interval, %
$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$-1630 \pm 24 (\pm 1.47\%)$	-1640.493	0.64	0
$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$-2561 \pm 4 (\pm 0.16\%)$	-2560.280	-0.03	0
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	$-1544.5 \pm 23.5 (\pm 1.52\%)$	-1545.173	0.04	0
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$-2439.5 \pm 39.5 (\pm 1.62\%)$	-2464.960	1.04	0
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	$-2180 \pm 100 (\pm 4.59\%)$	-2170.558	-0.43	0
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	$-3385 \pm 2.6 (\pm 0.08\%)$	-3384.748	-0.01	0
$\text{K}_2\text{SiO}_3$	$-1568 \pm 50 (\pm 3.19\%)$	-1570.750	0.18	0
$\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$-2496 \pm 18 (\pm 0.72\%)$	-2490.537	-0.22	0
$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	$-4320 \pm 6 (\pm 0.14\%)**$	-4330.113	0.24	0.1
Substances that are not included in the regression matrix***				
$\text{Li}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	-4159.314	-4200.773	1.00	-
$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	-4295.713	-4304.536	0.21	-
$\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8$	-4035.468	-4010.133	-0.63	-

\* the unit value is significantly different from those of other sources [Chase et al., 1985; Glushko et al., 1981; Gurvich et al., 1982].

\*\* Data from [Geisinger et al., 1987].

\*\*\* individual data without deviation.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project nos. 16-35-60045 and 15-05-02216) and by the Presidential grant for support of young Russian scientists (MK-5863.2016.5).

Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. Thermodynamics silicates. O.P. Mchedlov-Petrosyan, Ed. 3rd ed. Publishing House of Literature on construction, Moscow, 1972. Bychinskii V.A., Kostyanetskaya Zh.V., Chudnenko K.V., Tupitsyn A.A., Sidorov Yu.I., Techniques for the calculation of consistent low-temperature thermodynamic data for compounds // Geochem. Int. 2008. Vol. 46. P. 181-185.

Bychinsky V.A., Tupitsyn A.A., Chudnenko K.V., Mukhetdinova A.V., Methods for calculating the critical constants of hydrocarbons (using n-alkane series as an example) // J. Chem. Eng. Data. 2013. Vol. 58. P. 3102-3109.

Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N., JANAF thermochemical tables. Third Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14. Suppl. 1, 1856 pp.

Eremin O.V., Rusal' O.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V., Fomichev S.V., Krenev V.A., Calculation of the standard thermodynamic potentials of aluminum sulfates and basic aluminum sulfates // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. P. 950-957.

Geisinger K.L., Ross N.L., McMillan P., Navrotsky A.  $K_2Si_4O_9$  - energetics and vibrational-spectra of glass, sheet silicate, and wadeite-type phases // Am. Mineral. 1987. Vol. 72. No. 9-10. P. 984-994.

Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A., et al., Thermodynamic Properties of Individual Substances. A Handbook, V.P. Glushko, Ed., vol. IV, Book 1 and 2. Nauka, Moscow, 1982.

Karpov I.K., Kiselev A.I., Letnikov F.A., Computer simulation of natural mineral-forming processes // Nedra, Moscow, 1976. 256 pp.

Koroleva O.N., Bychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Shtenberg M.V., Krenev V.A., Fomichev S.V. Physicochemical model as a method for calculating and making consistent thermodynamic properties of structural units in alkali silicate melts // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60 P. 1104-1109.

Medvedev V.A., Bergman G.A., Vasiliev V.P., et al. Thermal constants of substances. A Handbook. Glushko, V. P., Ed. Vol. 10, part 1 and 2. VINITI, Moscow, 1981.

Spencer P.J., Estimation of thermodynamic data for metallurgical application // Thermochim. Acta. 1998. Vol. 314. P. 1-21.

Tupitsyn A.A., Mukhetdinova A.V., Bychinskii V.A. Preparation of thermodynamic properties of individual substances to physicochemical modeling of high temperature technological processes / Irkutsk University Press, Irkutsk, 2009.

## **TYURNINA N.G. THE INVESTIGATION OF THE THERMAL STABILITY OF STRONTIUM SILICATES $SRO \cdot 2SiO_2$ AND $2SRO \cdot 3SiO_2$**

**Tyurnina N.G.<sup>1</sup>, Moskvichev A.A.<sup>2</sup>, Tyurnina Z.G.<sup>1</sup>, Polyakova I.G.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Russia, Saint-Petersburg, Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
[turninanz@mail.ru](mailto:turninanz@mail.ru)

<sup>2</sup> Russia, Nizhny Novgorod, Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS

*Crystallization of three strontium silicate glasses,  $33.3SrO \cdot 66.7SiO_2$ ,  $37SrO \cdot 63SiO_2$  and  $40SrO \cdot 60SiO_2$ , was studied by DSC method. Heating at a constant rate up to temperatures of two exothermic peaks was reproduced in a vertical furnace to identify the nature of these effects. The first one was due to crystallization of metastable  $SrO \cdot 2SiO_2$ , and the second effect resulted from a decomposition of this compound into  $SrO \cdot 2SiO_2$  and  $SiO_2$ .*

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИЛИКАТОВ СТРОНЦИЯ $SRO \cdot 2SiO_2$ И $2SRO \cdot 3SiO_2$**

**Тюрина Н.Г.<sup>1</sup>, Москвичев А.А.<sup>2</sup>, Тюрина З.Г.<sup>1</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Россия, Санкт-Петербург, ФГБУН Институт химии силикатов РАН, [turninanz@mail.ru](mailto:turninanz@mail.ru)

<sup>2</sup> Россия, Нижний Новгород, ФГБУН Институт проблем машиностроения РАН

*Методом ДСК исследована кристаллизация трех стронциевосиликатных стекол,  $33.3SrO \cdot 66.7SiO_2$ ,  $37SrO \cdot 63SiO_2$  и  $40SrO \cdot 60SiO_2$ . Нагревом стекол с постоянной скоростью до температур максимумов первого и второго экзоэффектов с последующим рентгенофазовым анализом показано, что первый из пиков вызван кристаллизацией*

*метастабильного дисиликата стронция,  $SrO \cdot 2SiO_2$ , а второй – его распадом на метасиликат  $SrO \cdot 2SiO_2$  и  $SiO_2$ .*

Стекла представляют собой благодарный объект для термоанализа – из одной кривой нагревания можно получить основные характеристики стекла: температуру стеклования ( $T_g$ ), температурный интервал интенсивной кристаллизации, температуры плавления образовавшихся соединений. Вместе с тем, при всей своей информативности, кривые ДСК «слепы» - природа превращений, вызвавших те или иные экстремумы, должна изучаться в отдельных экспериментах.

Материалы на основе системы  $SrO-SiO_2$  широко применяются в различных отраслях. Так в последнее время активно изучаются и разрабатываются уплотнительные материалы из стекла, подходящих для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Достаточно часто в качестве таких стекломатериалов используют уплотнители на основе системы  $SrO-SiO_2$ . Возрастает интерес к люминесцентным материалам на основе силикатов щелочноземельных металлов, в том числе и силикатов стронция, так как данные материалы обладают более высокими эксплуатационными параметрами по сравнению с другими классами неорганических кристаллофосфоров. Стронциевосиликатное стекло также входит, например, в составы композитных пломбировочных материалов, поскольку обладает биоактивными свойствами.

В данной работе методом ДСК (Netzsch STA 449F1, скорость нагревания 10 К/мин) исследованы три стекла системы  $SrO - SiO_2$ , содержащих 33.3, 37 и 40 %  $SrO$  (здесь и далее – мол. % по синтезу), синтезированных в платиновых тиглях при 1500–1580 °C в течение 2 часов. Изотермическую кристаллизацию стекол проводили в электрических печах типа СНОЛ, неизотермическую кристаллизацию со скоростью 10 К/мин – в вертикальной печи с карбидокремниевыми нагревателями, позволяющей закалить образец на воздухе от выбранной температуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре ДРОН-3, излучение  $CuK\alpha$ .

Составы приготовленных стекол охватывают практически всю область гомогенного стеклообразования в данной системе, расположенную в узкой окрестности единственной глубокой эвтектики системы, состав которой по [1] (в пересчете на мольные проценты – 32.8 %  $SrO$ ) очень близок к составу дисиликата стронция. Это соединение,  $SrO \cdot 2SiO_2$  было обнаружено нами ранее при кристаллизации сравнительно крупных кусков стекол [2] и инициировано в ромбической сингонии. При 920 °C оно кристаллизовалось в стеклах после получасовой обработки, но уже через несколько часов начинало распадаться с образованием другого нового соединения,  $2SrO \cdot 3SiO_2$ , инициированного в моноклинной сингонии как изоструктурное силикату бария той же стехиометрии. После 1–2 суток нагрева и это соединение распадалось с образованием гексагональной модификации метасиликата стронция  $SrO \cdot SiO_2$  (№ 30-1302) и кристобалита. Было показано, что устойчивость каждого из новых метастабильных соединений была наибольшей при кристаллизации в стекле стехиометрического состава.

Задачей данной работы было изучение термической устойчивости новых соединений при повышении температуры и выяснение характера их разрушения – путем распада в твердой фазе либо, возможно, метастабильного плавления. В данной работе все стекла исследовались в порошках, в отличие от [2], где изучалась их кристаллизация в довольно крупных кусках.

На рис.1 приведены кривые нагревания ДСК порошков трех исследованных стекол. Температура стеклования  $T_g = 736$  °C (измерялась по началу эффекта) стекла с 33.3 %  $SrO$  хорошо соответствует литературным данным [3], для стекла с 40 %  $SrO$  она оказалась несколько выше – 758 °C. В интервале температур 800 – 900 °C начинается размягчение и

спекание порошков стекол, что проявляется на кривых ДСК понижением базовой линии из-за изменений условий теплопроводности. Кристаллизация во всех стеклах начинается при 910–920 °C, максимум экзотермического эффекта достигается при 1020 °C в стекле 33.3 % SrO и несколько раньше, при 1000 °C, в двух других стеклах. Кристаллизация стекол завершается около 1050 °C, за ней в интервале 1100–1200 °C следует еще один экзотермический эффект. Температура эндотермического эффекта плавления закристаллизованных стекол 33.3 и 37 % SrO (рис. 1, *a* и *b*), определяемая по его началу, хорошо соответствует температуре эвтектики частной системы SrO · SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (1358 °C по данным [1]), а для стекла 40% SrO на кривой ДСК помимо эффекта эвтектического плавления виден небольшой эффект ликвидусного растворения при 1370 °C, что соответствует фазовой диаграмме системы.

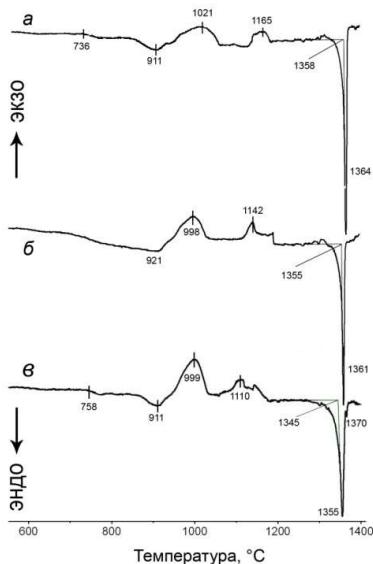


Рис. 1. Кривые нагревания ДСК стекол 33.3SrO·66.7SiO<sub>2</sub> (*a*), 37SrO·63SiO<sub>2</sub> (*b*) и 40SrO·60SiO<sub>2</sub> (*c*).

Рис. 2. Диффрактограммы порошка стекла 40SrO·60SiO<sub>2</sub>, нагретого со скоростью 10 K/мин до разных температур. Обозначения кристаллических фаз: ● – SrO·SiO<sub>2</sub> (гекс.); с – кристобалит; х – SrO·2SiO<sub>2</sub>.

Для выяснения природы экзотермических эффектов на кривых ДСК порошки стекол на платиновых подложках нагревались с той же скоростью, что и в опытах ДСК, до температур максимумов первых экзоэффектов; затем опыт повторялся с новыми порциями порошков, но закалка их производилась по достижении температур окончания вторых экзоэффектов. На рис. 2 представлены результаты РФА закристаллизованных таким образом порошков стекла с 40 % SrO. Мы видим, что при нагреве до температуры первого максимума кривой ДСК (рис. 1, *c*) в образцах кристаллизуется дисиликат стронция SrO·2SiO<sub>2</sub>, тут же начинаящий распадаться с образованием метасиликата – равновесного соединения в данной системе (рис. 2, *a*). При этом не происходит образования соединения 2SrO·3SiO<sub>2</sub>, наиболее устойчивого при кристаллизации именно в данном стекле [2]. Стекла с 33.3 и 37 % SrO после кристаллизации в аналогичных условиях имеют такой же фазовый состав, но отличаются устойчивостью соединения SrO·2SiO<sub>2</sub>: в стекле с 33.3 % SrO она максимальна – видны лишь следы образования метасиликата стронция, в стекле 37 % SrO –

минимальна, пики  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  наиболее интенсивны в этом образце. Ни в одном случае не наблюдалось образования промежуточного соединения  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$ , регистрировавшегося ранее [2] при изотермической кристаллизации этих стекол. При нагреве до температуры окончания второго экзотермического эффекта кривой ДСК в порошках стекол регистрировалась смесь равновесных фаз – метасиликата  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  и кристобалита (рис. 2, б).

Причина такого расхождения результатов изотермического и неизотермического исследования – не в разнице режимов кристаллизации, а в различной дисперсности кристаллизуемых стекол. На рис. 3 по данным РФА сравниваются результаты изотермической кристаллизации при  $920^\circ\text{C}$  стекла с 40 %  $\text{SrO}$  в монолитных образцах (рис. 3, а), как это было сделано в работе [2], и в порошках (рис. 3, б). При этой температуре в монолите стекла соединение  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$  начинает образовываться из закристаллизовавшегося первым дисиликата стронция через 4 часа и еще сохраняется через 4 суток, в то время как в порошке оно не образуется вовсе. В порошках уже через 30 минут термообработки образовавшийся дисиликат  $\text{SrO}\cdot2\text{SiO}_2$  начинает распадаться с образованием равновесного метасиликата, и этот процесс распада практически полностью завершается через 12 часов. При дальнейшей термообработке порошка при  $920^\circ\text{C}$  в нем, помимо метасиликата стронция, медленно кристаллизуется вторая равновесная фаза – кристобалит. Соединение  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$  в порошках стекла своего и близких составов не кристаллизуется вовсе.

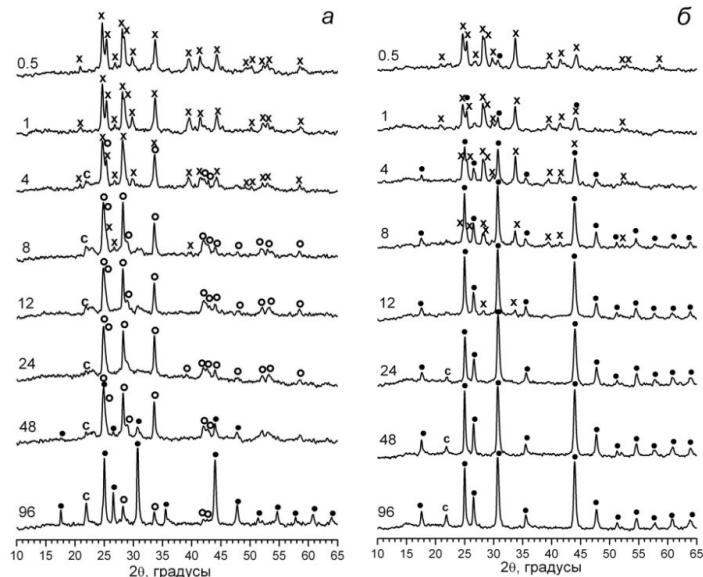


Рис. 3. Изменение со временем фазового состава закристаллизованных при  $920^\circ\text{C}$  монолитных образцов (а) и порошков (б) стекла  $40\text{SrO}\cdot60\text{SiO}_2$ . Цифры у кривых – время термообработки в часах. Обозначения фаз: x –  $\text{SrO}\cdot2\text{SiO}_2$ ; O –  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$ ; ● –  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  (гекс.); c – кристобалит.

С высокой чувствительностью некоторых кристаллических соединений к дисперсности вещества мы уже сталкивались ранее при изучении кристаллизации боратных стекол, в частности, боратов стронция [4]. В таких системах фазовые диаграммы для вещества в монолитном (с малым отношением  $d$  = поверхность/объем) и дисперсном (с большим  $d$ ) состояниях могут существенно различаться. Со сходной ситуацией мы столкнулись и сейчас при кристаллизации стекол в стронциевосиликатной системе. На фазовую

диаграмму частной системы  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$  для монолитного состояния могут быть нанесены два метастабильных соединения,  $\text{SrO}\cdot2\text{SiO}_2$  и  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$ , в то время как на диаграмме для дисперсного состояния может быть указано только одно из них, а именно дисиликат стронция. Можно также предсказать, что попытки получить соединение  $2\text{SrO}\cdot3\text{SiO}_2$  твердофазным синтезом не дадут результата.

Таким образом, изучение кристаллизации порошков стронциевосиликатных стекол показало, что одна из метастабильных фаз, кристаллизующаяся в монолитных образцах, в порошках не образуется. Показано, что в процессе равномерного нагрева в опытах ДСК первым образуется метастабильный дисиликат  $\text{SrO}\cdot2\text{SiO}_2$ , и именно с его кристаллизацией связан первый экзотермический эффект на кривых нагревания всех стекол. При продолжении нагрева это соединение распадается в твердой фазе на смесь стабильных фаз  $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (кристобалит) прежде, чем достигнет температуры своего метастабильного плавления. Переход из метастабильного в стабильное состояние в условиях нагрева сопровождается выделением тепла, которое и обуславливает образование второго из экзотермических эффектов на ДСК кривых.

1. Торопов Н.А., Барзаковский В. П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука. 1969. 822 с.
2. Полякова И.Г., Тюрнина Н.Г. Кристаллизация новых силикатов стронция в области стеклообразования системы  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  // Физика и химия стекла, 2012. Т. 38. № 6 (Письма в редакцию). С. 841-845.
3. SciGlass Professional 7.2. 2009.
4. Полякова И.Г., Литовчик Е.О. Кристаллизация стекол системы  $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$  //Физ. и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. Стр. 488-502.

## **UMEDOV SH.T. REGULARITIES OF CHANGES IN TEMPERATURE AND MELTING ENTHALPY OF INTERMETALLIC COMPAUNDS LNBI AND LNBI<sub>2</sub> (LN – LANTHANIDES)**

**Badalova M.A.<sup>1</sup>, Abdusalyamova M.N.<sup>2</sup>, Umedov Sh.T.<sup>3</sup> Berdiev A.E.<sup>4</sup>, Badalov A.B<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Republic of Tajikistan, 1 - Dushanbe city, Tajik State Technical University by name of ac. M. S. Osimi,

<sup>2</sup>Dushanbe city, Institute of chemistry by name of ac. V.I. Nikitin Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,

<sup>3</sup>Chkalovsk city, Mining-metallurgical Institute of Tajikistan,

<sup>4</sup>Dushanbe city, Russian-Tajik Slavonic University.

*Thermochemical characteristics: melting temperature, enthalpy of melting and formation of intermetallic systems lanthanides (Ln) - bismuth (Bi) with LnBi and LnBi<sub>2</sub> compositions are defined and/or specified by semiempirical and calculation methods. The regularities of changes are established in these characteristics depending on the nature of the lanthanides.*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СОСТАВОВ LnBi и LnBi<sub>2</sub> (Ln – ЛАНТАНОИДЫ)**

**Бадалова М.А.<sup>1</sup>, Абдусалямова М.Н.<sup>2</sup>, Умедов Ш.Т.<sup>3</sup>, Бердиев А.Э.<sup>4</sup>, Бадалов А.Б.<sup>1</sup>**

Республика Таджикистан,

<sup>1</sup>Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе,

<sup>2</sup>Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, г. Душанбе,

<sup>3</sup>Горно-металлургический институт Таджикистана, г. Чкаловск,

<sup>4</sup>Русско - Таджикский (Славянский) университет г. Душанбе.

*Полуэмпирическими и расчётными методами определены и/или уточнены термохимические характеристики – температура плавления, энталпии плавления и образования интерметаллидов систем лантаноиды (Ln)- висмут (Bi) составов LnBi и LnBi<sub>2</sub>. Установлены закономерности изменения указанных характеристик в зависимости от природы лантаноидов.*

В результате многочисленных исследований диаграммы состояния металлических систем лантаноиды (Ln) – висмут (Bi) установлено образование интерметаллидов (ИМ) составов Ln<sub>2</sub>Bi, Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, LnBi и LnBi<sub>2</sub>. Имеющиеся в литературе сведения о температуре плавления и энталпии образования некоторых ИМ данной системы, полученные методом высокотемпера-турной калориметрии, обобщены в работе [1]. Для систем Pm - Bi, Eu - Bi и Yb - Bi эти характеристики отсутствуют, а для ИМ иттриевой подгруппы они носят отрывочный характер. Сведения об энталпии плавления ИМ этих систем вовсе отсутствуют.

Данная работа является продолжением исследований [1-3] и посвящена определению или уточнению величины температуры плавления ( $T_{пл}$ ), энталпии плавления ( $\Delta H_{пл,T}$ ) и энталпии образования ( $\Delta H_T$ ) ИМ составов LnBi и LnBi<sub>2</sub>. Результаты получены с помощью известных полуэмпирических и расчётных методов.

Методами сравнительного расчёта Карапетяна М.Х. и разностей Киреева В.А. определены и/или уточнены значения величины температуры плавления и энталпия образования ИМ состава LnBi для лантана (La), (Gd) и (Lu). Эти данные являются базисными для проведения системного анализа искомой характеристики ИМ всего ряда лантаноидов. Системный анализ проведен с помощью полуэмпирического метода Полуэктова Н.С. с сотрудниками [4, 5]. Метод учитывает индивидуальные особенности электронного строения атомов лантаноидов (Ln) и их влияние на искомую характеристику A (где A -  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$ ) металлических систем. Расчёт (Р-1) произведен по корреляционному уравнению

$$A_{(LnBi)} = A_{(LaBi)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} \gamma'' L_{(Tb-Yb)} \quad (1)$$

где коэффициенты учитывают долевое влияние:  $\alpha$  - 4f – электронов,  $\beta$  – спиновых (S) – и  $\gamma$  – орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики ИМ. Значения величины коэффициентов уравнения (1) приведены в таблице (1).

Таблица 1. Коэффициенты корреляционного уравнения (1)

Свойство	LnBi				Примечание	LnBi <sub>2</sub>			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma'$	$\gamma''$		A	$\beta$	$\gamma'$	$\gamma''$
$T_{пл}, K$	1,43	55,71	-37,12	-13,98	$\gamma'_{Nd}=0,13$	-8,57	-72,5	90,31	-
$\Delta H_{пл}^0$	0,48	0,16	-0,62	-0,31	-	0,027	-1,348	2,09	-0,088
$-\Delta fH^0$	-1,71	-0,64	1,95	0,74	-	-	-	-	-

Имеющиеся литературные (а) и рассчитанные нами (Р-1) и (Р- 2) сведения по температуре плавления, энталпий образования и плавления ИМ изученных составов приведены в таблице 2.

Характерные особенности закономерности изменения термохимических характеристик ИМ в зависимости от природы лантаноидов наглядно видны на рисунках 1.

Закономерности изменения температуры плавления ИМ LnBi от природы металлов (рис.1(а)) имеют идентичный характер в подгруппах лантаноидов. При максимальном значении температуры плавления ИМ La и Gd наблюдается её понижение для последующих металлов с ростом порядкового номера лантаноидов. Минимальная величина соответствует интерметаллидам неодима ( $\Delta T=133$  К от La до Nd) и туния ( $\Delta T=200$  К от Gd до Tm). Для ИМ состава LnBi<sub>2</sub> цериевой подгруппы наблюдается симбатное повышение температуры плавления ИМ с ростом порядкового номера лантаноидов. Максимальное значение соответствует ИМ Nd. В иттриевой подгруппе наблюдается почти линейное повышение этой зависимости. Наблюдаются также характерное отклонение значений от общей закономерности для ИМ европия и иттербия, обусловленное их электронным строением.

Таблица 2. Термохимические характеристики интерметаллидов систем Ln - Bi

Ln	ИМ состава LnBi						ИМ состава LnBi <sub>2</sub>				
	T <sub>пл</sub> , К		$\Delta H_{пл,т}$ , кДж/моль-атомов		$-\Delta H^0$ кДж/моль-атомов		T <sub>пл</sub> , К		$\Delta H_{пл,т}$ , кДж/моль-атомов		
	(а)	P-1	P-1	P-2	(а)	P-1	(а)	P-1	P-1	P-2	
La	1888 2083	2083	26,76	26,76	111,0	111,0	1205	1205	18,56	18,56	
Ce	1798 2003	1975	25,28	25,93	114,8	113,1	-	1568	24,09	24,21	
Pr	1983	1958	25,65	25,25	100,0	114,0	1073	1801	28,04	27,74	
Nd	2173	1950	25,35	25,19	111,5	114,9	1873	1895	29,38	29,18	
Pm	-	1979	28,25	25,74	-	112,9	-	1850	30,23	28,54	
Sm	1833	2045	27,5	26,92	-	108,9	1685	1667	26,33	25,8	
Eu	-	1840	26,59	26,08	-	100,8	-	1480	-	23,64	
Gd	2288	2288	30,66	30,66	96,8	96,8	890	890	14,03	14,03	
Tb	2193	2221	29,65	30,6	-	95,9	-	910	14,32	14,49	
Dy	2323 2173	2167	29,36	30,38	96,0	96,0	-	938	14,87	15,02	
Ho	2183	2126	32,1	30,46	-	95,4	-	966	16,33	15,63	
Er	2133	2100	33,07	30,86	-	94,0	-	993	16,18	16,33	
Tm	2053	2087	30,99	31,57	-	91,8	-	1021	17,1	17,12	
Yb	-	1966	27,03	27,52	-	86,1	973	973	15,57	15,32	
Lu	2103	2103	33,44	33,44	-	87,0	1085	1085	18,94	18,94	

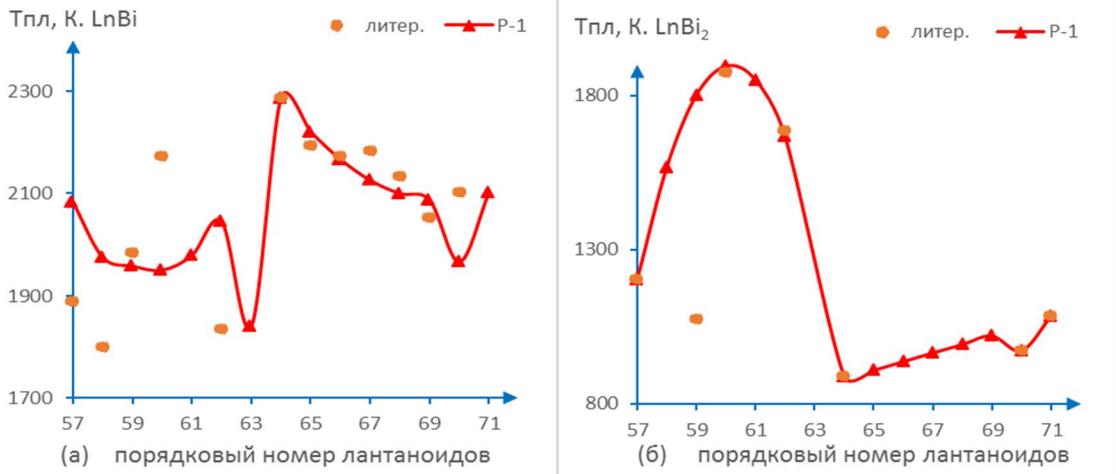


Рис.1 Зависимость температуры плавления ИМ LnBi (а) и LnBi<sub>2</sub> (б) от природы лантаноидов

Полученные величины температуры плавления ИМ позволили рассчитать их энталпии плавления ИМ ( $\Delta H_{\text{пл.}, \text{T}}^0$ ) по известной формуле [6] (Расчет-2)

$$\Delta H_{\text{пл.}, \text{T}}^0 \text{ LnBi} = T_{\text{пл.}, \text{IM}} (n \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Ln}} + m \Delta H_{\text{пл.}}^{\text{Ce}} / T_{\text{пл.}}^{\text{Ce}}) / (n+m) \quad (2)$$

которые приведены в табл.2

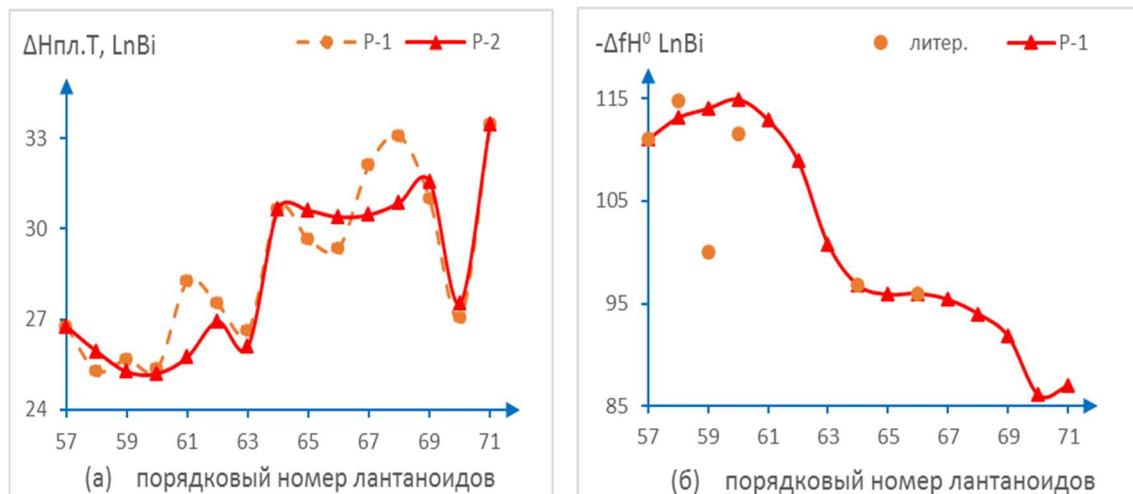


Рис.2. Зависимость энталпии плавления (а) и образования (б) ИМ от природы лантаноидов

Из рис. 2(а) видно, что закономерности изменения энталпии плавления ИМ состава LnBi от природы металлов идентичны и проходят через минимум в пределах каждой подгруппы лантаноидов. Закономерность изменения энталпии образования ИМ состава LnBi от природы лантаноидов (рис.2(б)) проходит через максимум в каждой подгруппе лантаноидов. Максимум значение энталпии образования ИМ приходится на середину подгрупп.

- Abdusalymova M.N., Chuiko A.G., Shishikin E.I., Rachmatov O.I. J.of Alloys and Compounds, 240(1996), p.272-277.

2. Махмудов Ф.А., Бадалова М.А., Абдусалямова М.Н., Джалилов Р.А., Бадалов А.Б. Терми-ческие характеристики интерметаллидов систем сурьма - лантаноиды и сурьма – марганец – лантаноиды. Изв. АН Респ. Таджикистан, сер. физ., матем., хим., геол. и тех. наук, , 2014, №2 (155), с.54-57
3. Бадалова М.А., Абдусалямова М.Н., Чаманова М., Додхоеев Э.С., Бадалов А.Б. Системный анализ термодинамических свойств интерметаллидов состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln}$  – лантаноиды. Вестник Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими, 4(32), 2015, октябрь-декабрь, с.39-42.
4. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксиненко И.И. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов. Докл. АН СССР, 1982, Т.266, №5, с.1157-1160.
5. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. Коорд. Химия, 1986, Т.12, вып.4, с.481-184.
6. Баянов А.П., Славкина В.И. Материалы конференции, посвященной 100-летию Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. Новокузнецк, 1969, с. 25-39.

# **USOLTSEVA N.V. THERMAL ANALYSIS OF COPPER-CONTAINING OXIDE SYSTEMS PRODUCED BY AC ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF METALS**

**Usoltseva N.V., Dolinina A.S., Frolova I.V.**

Russian Federation, Tomsk, Tomsk Polytechnic University, usoltseva.nv@mail.ru

*The products of AC electrochemical oxidation of metals were characterized by DSC/DTG analysis. Individual copper oxidation and joint oxidation of copper and aluminum / cadmium was carried out in sodium chloride. Copper oxide (I) which is formed by AC copper oxidation is oxidized to copper oxide (II) at 260 °C. The product of joint oxidation of copper and aluminum consists of copper oxide (I) and aluminum oxyhydroxide ( $Cu_2O$ ,  $AlOOH$ ). At joint oxidation of copper and cadmium the oxides and hydroxides of copper and cadmium ( $\gamma$ - $Cd(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $\beta$ - $Cd(OH)_2$ ,  $CdO$  and  $Cu_2O$ ) are formed. Joint AC oxidation with aluminium does not affect the temperature of  $Cu_2O$  oxidation whereas electrolysis with cadmium causes the temperature increase to 320°C.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ**

**Усольцева Н.В., Долинина А.С., Фролова И.В.**

Россия, Томск, Томский политехнический университет, usoltseva.nv@mail.ru

*ДСК/ДТГ анализ использовался для установления температур фазовых превращений в продуктах электрохимического окисления металлов на переменном токе. Индивидуальное окисление меди и совместное окисление меди и алюминия / кадмия проводилось в растворе хлорида натрия. Оксид меди (I), образующийся при переменнотоковом электрохимическом окислении меди, окисляется до оксида меди (II) при 260°C. Продукт совместного окисления меди и алюминия состоит из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия ( $Cu_2O$ ,  $AlOOH$ ), а при совместном окислении меди и кадмия образуются оксиды и гидроксиды меди и кадмия:  $\gamma$ - $Cd(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $\beta$ - $Cd(OH)_2$ ,  $CdO$  и  $Cu_2O$ . Проведение электролиза с алюминием не влияет на температуру окисления  $Cu_2O$ , а с кадмием – повышает температуру до 320°C.*

Оксиды металлов составляют значительную часть порошковых наноматериалов. Существующие электрохимические способы, как правило, позволяют получать оксиды металлов, слоистые двойные гидроксиды и перовскиты в виде покрытий [1], а не порошков. Формированию высокодисперсных оксидов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками, способствует проведение процесса их синтеза в нестационарных условиях, которые возникают при использовании переменного тока для проведения электрохимического процесса. Переменнотоковое электрохимическое окисление позволяет получать оксиды металлов [2] и оксидные системы [3], характеризующиеся высокой дисперсностью, развитой пористой структурой и низким содержанием примесей.

Медьсодержащие оксидные системы находят широкое применение.

Медь-кадмиевая система применяется в качестве активной массы химических источников тока, для производства аккумуляторов, как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров, а в гомеопатической медицине в качестве противоопухолевых медикаментов [4].

Также в настоящее время уделяется большое внимание синтезу и исследованию свойств высокодисперсной медь-алюминиевой оксидной системы. Интерес исследователей к системе  $CuO/Al_2O_3$  обусловлен возможностью ее использования в качестве носителя

кислорода в процессе сжигания топлива, катализатора органического синтеза и очистки промышленных стоков [5], а также в электрокатализе.

Известно, что способ получения, определяющий размер и форму частиц, влияет на характеристики материала, в частности, на температуру фазовых превращений. Как правило, малый размер частиц и повышенный запас внутренней энергии наноматериалов обусловливают протекание окислительно-восстановительных процессов и процесса упорядочения структуры при более низких температурах. Эффективным способом определения температуры является дифференциальный термический анализ, дающий информацию об изменении теплового потока при нагревании образца в определенном интервале температур.

Цель данной работы заключается в определении температур протекания процессов дегидратации и разложения прекурсоров меди-алюминиевой и меди-кадмиевой оксидных систем, полученных электрохимическим окислением меди и алюминия / кадмия.

Электрохимическое окисление меди (индивидуально и совместно с алюминием или кадмием) под действием переменного тока промышленной частоты проводилось в соответствии с методикой, изложенной в [6]. В качестве растворимых электродов использовались металлические пластины: медь (марка М1), алюминий (марка А0), кадмий (марка Кд 0). Электролиз проводился в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас. при плотности тока 1А/см<sup>2</sup>.

Фазовый состав продуктов определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА), проводимого на дифрактометре ДРОН-3М в следующих условиях:  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение,  $I = 25 \text{ мА}$ ,  $U = 35 \text{ кВ}$ , скорость съемки –  $4\theta/\text{мин}$ , область сканирования углов  $10\text{--}70^\circ$ . Идентификация фаз, входящих в состав продуктов электролиза, проводилась с помощью базы данных PDF 2.

Для проведения термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовался прибор SDT Q600, нагрев со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  проводился в атмосфере воздуха от комнатной температуры до  $600^\circ\text{C}$  (оксид меди, меди-алюминиевая система) и до  $1000^\circ\text{C}$  (меди-кадмиевая система).

Во избежание изменения фазового состава продукт электрохимического окисления меди был высушен при остаточном давлении 3-5 кПа без отмычки от ионов электролита. Согласно результатам рентгенофазового анализа, порошок, полученный таким образом, состоит из оксида меди (I) и хлорида натрия – электролита. Результаты термического анализа продукта окисления меди представлены на рис. 1.

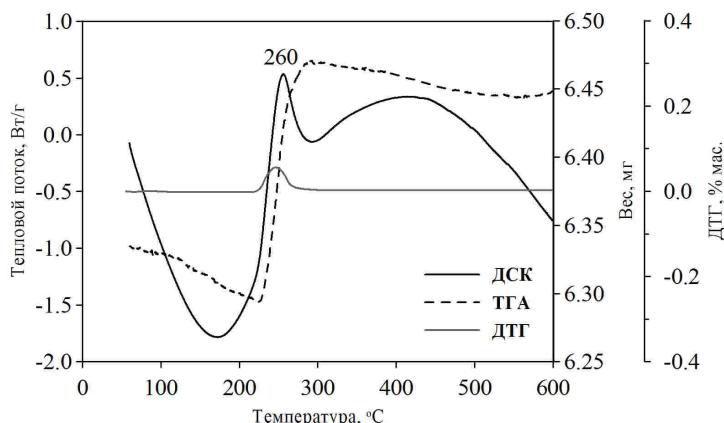


Рис. 1. ДСК-ДТГ анализ продукта электрохимического окисления меди под действием переменного тока в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас.

В интервале температур 230-320°C происходит увеличение массы образца на 2,5 % относительно первоначального значения и на 2,8 % относительно минимальной массы при 224°C вследствие окисления оксида меди (I) до оксида меди (II). Экзотермический эффект, соответствующий данному процессу, проявляется на фоне широкого экзоэффекта кристаллизации и перекристаллизации оксида меди. Таким образом, установлено, что переменнотоковое электрохимическое окисление меди позволяет получать  $\text{Cu}_2\text{O}$ , окисляющийся при значительно более низких температурах, чем оксид меди (I), полученный традиционными способами.

Продукты совместного электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия состоят из оксида меди (I) и оксигидроксида алюминия. Дегидратация бемита с образованием оксида алюминия происходит в широком интервале температур (от 30 до 500°C). Изменение массы за счет окисления оксида меди (I) или разложения гидроксокарбонатов происходит при температурах, попадающих в указанный интервал. Таким образом, не представляется возможным определить потери массы образца за счет разложения разных соединений.

Аналогично окислению оксида меди (I), полученного при индивидуальном окислении меди, оксид меди (I), входящий в состав продукта совместного окисления меди и алюминия, окисляется до оксида меди (II) в интервале температур 230-320°C (рис. 2а). Об этом свидетельствует экзоэффект в указанном интервале. Уменьшение массы за счет дегидратации бемита в данном интервале температур значительно компенсируется окислением меди (I).

Продукты совместного окисления меди и кадмия, полученные в растворе  $\text{NaCl}$  с концентрацией 3 мас. % при плотности тока 1 А/см<sup>2</sup>, преимущественно содержат  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а также  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$ ,  $\text{CdO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Кривая ТГА имеет ступенчатый вид (рис. 2б). Первая ступень изменения массы на 12,3 мас. % в интервале температур 240-350 °C соответствует активной дегидратации гидроксидов меди и кадмия, а также окислению  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ . Последний процесс характеризуется экзоэффектом при 320 °C. Такое ступенчатое удаление воды при температурах 230 и 360°C отмечалось и ранее для продукта электрохимического окисления металлического кадмия. Вторая ступень уменьшения массы на 25,2 % наблюдается при температуре выше 580°C и характеризуется диссоциацией дисперсных оксидов меди и кадмия.

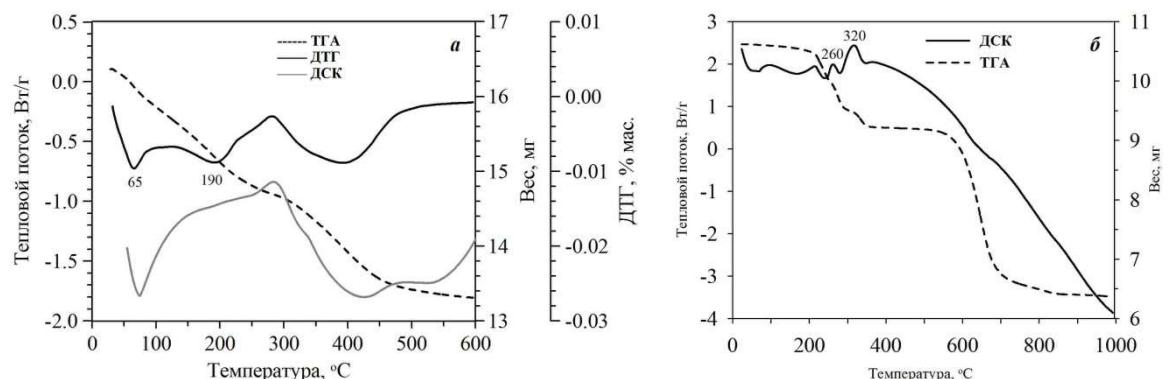


Рис. 2. ДСК-ДТГ анализ продуктов электрохимического окисления меди и алюминия (а), меди и кадмия (б) в растворе хлорида натрия с концентрацией 3 % мас.

Электрохимическое окисление металлов на переменном токе позволяет получать как индивидуальные оксиды, так и двойные оксидные системы. Переменнотоковое окисление позволяет получать оксид меди (I), характеризующийся низкой температурой окисления до

оксида меди (II) – 260°C. При совместном окислении меди и алюминия образуется система оксид меди (I) – оксигидроксид алюминия, в которой окисление Cu<sub>2</sub>O до CuO происходит при той же температуре. Оксид меди (I), входящий в состав продукта совместного окисления меди и кадмия наряду с γ-Cd(OH)<sub>2</sub>, Cu (OH)<sub>2</sub>, β-Cd(OH)<sub>2</sub>, CdO, окисляется при более высокой температуре – 320°C.

1. Therese GHA, Kamath PV. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.* 2000;12:1195–204.
2. Korobochkin VV, Balmashnov MA, Gorlushko DA, Usoltseva NV, Bochkareva VV. Phase Composition and Pore Structure of Nanoparticulate Tin Oxides Prepared by AC Electrochemical Synthesis. *Inorg Mater.* 2013;49:993–9.
3. Usoltseva NV, Korobochkin VV, Balmashnov MA, Dolinina AS. Solution transformation of the products of AC electrochemical metal oxidation. *Procedia Chemistry.* 2015;15:84–89.
4. Yang C, Tang A, Li X, Zhang F, Teng F. Electrochemistry of Cu(I) doped CdS nanoparticles hosted by DNA-CTMA in aqueous electrolyte. *Mater Chem Phys.* 2014;147(3):1074–8.
5. Sriprom P, Neramittagapong S, Lin C, Wantala K, Neramittagapong A, Grisdanurak N. Optimizing chemical oxygen demand removal from synthesized wastewater containing lignin by catalytic wet-air oxidation over CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J Air Waste Manag Assoc.* 2015;65:828–36
6. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Определение количества окисленных титана, кадмия и меди при электролизе на переменном токе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71. – № 6. – С. 20–23.

## **USUBALIYEV B.T. THERMOGRAVIMETRIC INVESTIGATION CLATHRATE COMPOUNDS OF CADMIUM AND COPPER BASED COMPLEX COMPOUNDS WITH TEREPHTHALIC ACID**

**Usubaliyev B.T., Tomuyeva A.Sh., Aliyeva F.B., Safarova P.S., Rzayeva A.Q.**

RSI Geotechnological problems of oil, gas and chemistry, Baku, Azerbaijan

*The results of thermographic investigations of clathrate compounds terephthalates copper and cadmium (II) derived from the corresponding complex compounds synthesized on a weakly acidic and weakly basic media.*

*It is found that the "guest" molecules (HCOOH) leave the crystal lattice of the complex compounds [Cu(n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)] and [Cd(n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] at temperature 70–165°C and 50 – 250°C respectively. Acetic acid which is the "guest" molecule leaves the lattice of the compound complex Cu<sub>2</sub> (OH) 2(n-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO)<sup>2</sup>) obtained in the weakly alkaline medium at higher temperature 100–191 ° C. We assume that this is due to the participation in the complex OH groups, which linked by a strong hydrogen bond with "guest" molecule (CH<sub>3</sub>COOH).*

## **ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И КАДМИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Алиева Ф.Б., Сафарова П.С., Рзаева А.К.**

Научно-исследовательский Институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии», Баку, Азербайджан, e-mail: [busubaliyev@inbox.ru](mailto:busubaliyev@inbox.ru)

В работе приведены результаты термографических исследований клатратных соединений терефталатов меди и кадмия (II), полученных на основе соответствующих комплексных соединений синтезированных в слабокислой и слабоосновной среде.

Установлено, что «гостевые» молекулы ( $\text{HCOOH}$ ) покидают кристаллическую решетку комплексных соединений  $[\text{Cu}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[\text{Cd}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  при температуре  $70$ – $165^\circ\text{C}$  и  $50$ – $250^\circ\text{C}$ , соответственно. Уксусная кислота, которая является «гостевой» молекулой, покидает кристаллическую решетку комплексного соединения  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)$ , полученного в слабощелочной среде, при более высокой температуре  $100$ – $191^\circ\text{C}$ . Мы предполагаем, что это связано присутствием  $\text{OH}$  группы, с которой более сильными водородными связями связана «гостевая» молекула ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Ранее нами был синтезирован ряд клатратных соединений на основе карбоксилатов металлов с фталевой и терефталевой кислот [1–4]. В настоящей работе представлены результаты исследования термической деструкции некоторых комплексных и клатратных соединений.

Разложение кратратного соединения  $[\text{Cu}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1,5\text{HCOOH}$  происходит в температурном интервале  $70$ – $165^\circ\text{C}$  и сопровождается четким эндотермическим эффектом с максимумом при  $120^\circ\text{C}$ . На этих двух стадиях определенная потеря массы составляет  $11,2\%$ .

На кривых ДТА имеются два максимума при  $80^\circ\text{C}$  и при  $120^\circ\text{C}$ , указывающие на раздельное удаление муравьиной кислоты. Сначала удаляется  $0,5$  моль муравьиной кислоты с максимумом эндоэффекта при  $80^\circ\text{C}$  и при этом потеря массы составляет  $6,72\%$  (выч.  $6,9\%$ ). На втором этапе удаляется  $1$  моль муравьиной кислоты с максимумом эндоэффекта при  $120^\circ\text{C}$ . Удаление муравьиной кислоты на втором этапе сопровождается поглощением большего количества энергии, чем на первом в расчете на  $1$  моль кислоты. Это означает, что  $1$  молекула муравьиной кислоты более сильно связана с «хозяином» водородными связями. На двух этапах общая потеря массы составляет  $20,55\%$  (выч.  $20,74\%$ ).

После удаления муравьиной кислоты молекула воды выделяется в температурном интервале  $160$ – $205^\circ\text{C}$ , при сопровождении двух эндотермических эффектов с максимумами  $165$  и  $205^\circ\text{C}$ . При этом общая потеря массы составляет  $12,0\%$ , что согласуется с вычисленным значением ( $10,8\%$ ).

Начиная с температуры  $205^\circ\text{C}$ , происходит разложение исходного комплекса «хозяина», удаление и возгорание органической части молекулы происходит в температурном интервале  $205$ – $750^\circ\text{C}$ . Эти процессы сопровождаются тремя эндотермическими эффектами с максимумами  $270$ ,  $320$  и  $420^\circ\text{C}$  в температурных интервалах  $260$ – $285$ ,  $285$ – $360$  и  $360$ – $480^\circ\text{C}$ , а экзотермический эффект выявлен в интервале температуры  $480$ – $750^\circ\text{C}$  с максимумом  $625^\circ\text{C}$ .

Рентгенографическим методом анализа продукта термолиза определено, что при температуре  $600^\circ\text{C}$  образуется закись меди, а затем на дериватограмме по кривой ТГ наблюдается увеличение массы, которое обнаруживается вышеуказанным экзотермическим эффектом, что свидетельствует об окислении меди (I):  
 $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$ . По данным РФА конечным продуктом термолиза является окись меди (II).

По итогам термографического анализа установлено, что общая потеря массы при термолизе составляет  $49,5\%$ . Это значение для кратрата на  $11,2\%$  больше по сравнению с соответствующим данным исходного комплекса меди с терефталевой кислотой. Найденная разница между комплексом и кратратом соответствует потере  $1,5$  моль

муравьиной кислоты, а это, в свою очередь, свидетельствует об образовании соединения включения  $[\text{Cu}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$  на основе этого комплекса, с участием молекулы муравьиной кислоты.

Разложение клатратного соединения  $[\text{Cd}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCOOH}$  (1) в отличие от клатрата с медью происходит в шесть стадий в температурном интервале 50 – 250°C. Эти стадии выявлены тремя эндоэффектами на кривой ДТА.

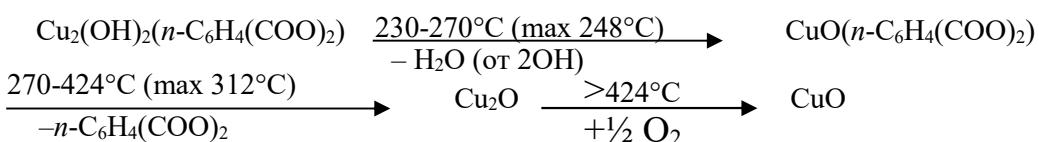
Однако по кривой ДТГ видно, что процесс разложения действительно протекает по сложному механизму, так как на кривой ДТГ обнаружено шесть эндоэффектов с максимумами при температурах 90, 115, 140, 170, 220, 235°C. Есть основания считать, что такое стадийное удаление отдельных компонентов клатрата связано с его структурой. Во всех этих стадиях общая потеря массы составляет 12,0 % от общего веса, а вычисленная – 12,2 %. Это значение соответствует удалению одной молекуле муравьиной кислоты. Удаление молекул из клатрата характеризуется следующей последовательностью: сначала удаляется муравьиная кислота, а затем молекулы воды. Последние удаляются в температурном интервале 250–340°C, что сопровождается четким глубоким эндоэффектом с максимумом 310°C. и покидают соединение на одном этапе. При этом потеря массы составляет 14,0 %, а вычисленная – 14,3 %, которая соответствует трем молекулам воды. После этого эндотермического эффекта начинается разложение исходного комплекса терефталата кадмия в температурном интервале 340–380°C с максимумом 360°C. Следующим этапом термического процесса является возгорание органической части комплекса, которое происходит при сопровождении широкого экзотермического эффекта в интервале температур 380 – 710°C. На этом этапе обнаружены два максимума при 600 и 660°C, при этом экспериментально определенная потеря массы составляет 38,4 %, а вычисленная – 39,2 % от общего веса. Конечным продуктом термолиза данного клатрата является CdO, что установлено рентгенофазовым анализом.

В температурном интервале 20 – 230°C комплексное соединение устойчиво. Начиная с температуры 230°C, в температурном интервале 230 – 270°C, на кривой ТГ наблюдается потеря веса, и этот процесс сопровождается чётким экзотермическим эффектом с максимумом при 248°C.

При этом экспериментальная потеря веса составляет 6.15 % (выч. 5.54%) и соответствует удалению одной конституционной молекулы воды. Полученное промежуточное соединение  $\text{Cu}_2\text{O}$  ТФ устойчиво до температуры 282°C. Начиная с температуры 282°C, происходит разложение промежуточного соединения в температурном интервале 282 – 424°C и сопровождается чётким экзотермическим эффектом с максимумом 312°C. На этом этапе разложения потеря веса составляет экспериментально 50.75 % (выч. 50.46 %) и соответствует удалению одной молекулы терефталевой кислоты. В результате разложения получается  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что доказано рентгенофазовым анализом.

На термограмме, начиная с температуры 424°C, наблюдается увеличение массы и это продолжается до температуры 450°C. Результаты рентгенофазового анализа показали, что конечным продуктом термолиза является  $\text{CuO}$ .

Ниже приведена схема твёрдофазного превращения комплексного соединения:



Термическое разложение соединения начинается с температуры 100°C в температурном интервале 100 – 191°C. Этот процесс сопровождается эндотермическим

эффектом с двумя максимумами при 134 и 166 °С и соответствует удалению одной молекулы уксусной кислоты, которая является «гостевой» молекулой. Эндоэффект с двумя максимумами показывает, что включаемая молекула уксусной кислоты покидает кристаллическую решётку в два этапа.

Сначала удаляется 0,5 моль уксусной кислоты. При этом устойчивое промежуточное соединение не образуется. После двухэтапного удаления уксусной кислоты потеря массы составляет экспериментально 15,3 % (выч. 15,6 %). Промежуточное соединение, которое является «хозяином» соединения  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)$  (исходное комплексное соединение) устойчиво до температуры 251°C. Эта температура совпадает с температурой разложения (248°C) исходного комплексного соединения, и это доказывает, что исходный комплекс при образовании невалентного соединения, не изменяет свою первоначальную структуру.

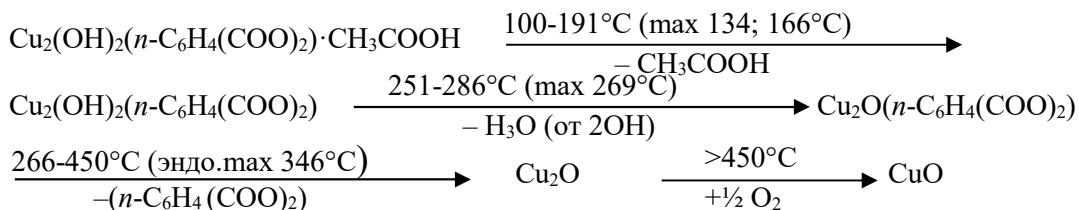
Начиная с температуры 251°C, происходит разложение комплексного соединения с большой скоростью и сопровождается эндо- и экзотермических эффектов с максимумами 269<sub>эндо</sub>, 286<sub>экзо</sub>, 294<sub>эндо</sub>, 346<sub>экзо</sub> °С.

Первый эндотермический эффект в температурном интервале 251 – 286°C (max. 269°C) соответствует удалению 1 моль конституционной воды от двух OH групп.

Второй эндотермический эффект при температурном интервале 286 – 306°C (max. 294°C) соответствует разложению промежуточного комплекса, полученного в результате удаления 1 моль конституционной воды. Экзотермический эффект с максимумом при 346°C соответствует выгоранию органического остатка. На этих двух этапах общая потеря массы составляет 48% (выч. 46,7 %) от общей массы. При температуре 450°C получается Cu<sub>2</sub>O, которая постепенно переходит в CuO. Этот процесс сопровождается увеличением массы.

Конечным продуктом термолиза является CuO. Масса CuO составляет экспериментально 36,7% (выч. 37,15%).

Ниже приведена схема твёрдофазного превращения соединения:



Таким образом, результаты проводимых экспериментальных исследований показывают, что при клатратообразовании комплексного соединения в уксусной кислоте образуется соединение  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)]\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$ .

При образовании соединения в комплексе не происходит коренное изменение, слоистая структура сохраняется. Однако слои смещаются относительно друг друга, происходит набухание с внедрением «гостевой» молекулы в межслоевое пространство. «Гостевые» молекулы, при этом, образуют водородные связи между OH группами разных слоёв координационного соединения.

Таким образом, все слои сшиваются между собой и образуется супрамолекула с химической формулой –  $\{[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)]\cdot\text{CH}_3\text{COOH}\}_n$ .

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант ЕИФ № 2013-9 (15) 46/18/1

1. Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш. Усубалиев Б.Т., // Ж. химия и химич. техн., 2009, Т.52, №5, с. 3.
2. Усубалиев Б.Т., Ганбаров Д.М., Томуева А.Ш. // Ж. химия и химич. техн., 2012, Т.55, №2, с.43.
3. Усубалиев Б.Т., Томуева А.Ш., Ганбаров Д.М. и др.//Ж. общ. химии, 2013, Т.83, №7, с. 1181.
4. Усубалиев Б.Т.,Шабанов А.Л., Томуева А.Ш. и др. // Ж. общ. химии, 2014, Т.84, №7, с. 1183.

**SECTION 2:  
THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY  
OF ORGANIC SUBSTANCES AND MATERIALS**

# ORAL PRESENTATIONS

## ALEKSEEVA O.M. PHOSPHOLIPIDS ENDOOTHERMIC TRANSITION AT BILAYERS OF MULTILAMMELAR UNDER THE VARIATIONS OF DSC CONDITIONS O.M. Alekseeva<sup>1</sup>, A.V. Krementsova<sup>1</sup>, KimYu.A<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia, Moscow, [olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

<sup>2</sup>Institute of Cell Biophysics, RAS, Moscow region, Pushchino

*The phase state of phospholipids at multilammelar liposomes formed from dimyristoilphosphatidylcholine (DMPC) has been examined by means of differential adiabatic microcalorimetry (DAM). Changing of thermodynamic parameters was registered, when the rates of heating were varied. When process repetitions “heating-cooling” appears, the membrane’s order looses.*

### ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ФОСФОЛИПИДОВ В БИСЛОЯХ МУЛЬТИЛАММЕЛЯРНЫХ ЛИПОСОМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ УСЛОВИЙ ДСК

Алексеева О.М.<sup>1</sup>, Кременцова А.В.<sup>1</sup>, Ким Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля, Москва, Россия

[olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

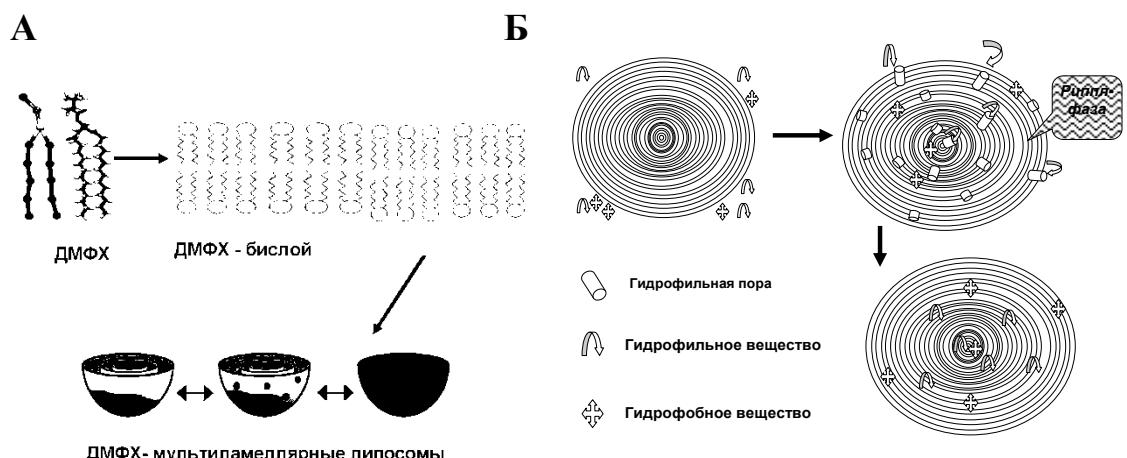
<sup>2</sup>Институт биофизики клетки РАН Пущино Московской обл. ул. Институтская, 3

С помощью ДАМ исследовалось изменение фазового состояния димиристоилфосфатидилхолина (ДМФХ) в составе мультиламмелярных фосфолипидных липосом, состоящих из множественных вложенных друг в друга бислойных мембран. Зарегистрированы изменения параметров эндотермических фазовых переходов ДМФХ при варьировании скорости прогрева и при многократном последовательном повторении плавления и охлаждения липосом.

С помощью дифференциальной адиабатной микрокалориметрии (ДАМ) на ДАСМ-4 [1] исследовалось изменение фазового состояния липидов в составе мультиламмелярных липосом, состоящих из множественных вложенных друг в друга бислойных мембран. Подобные липосомы являются хорошей моделью внутриклеточных многослойных образований: аппарат Гольджи, митохондрии, эндо и сарко-плазматический ретикулумы. Методом ДАМ изучалось влияние различных факторов на фазовые переходы при нагревании индивидуальных фосфолипидов. Липосомы формировались из синтетического насыщенного нейтрального фосфолипида ДМФХ – димиристоилфосфатидилхолина. Форма молекулы ДМФХ – цилиндрическая: небольшая фосфатная головка и два одинаковых остатка миристиновой кислоты (рис. 1А). Полиморфизм построения бислойных мембран зависит от формы фосфолипидных молекул. В организмах преимущественно встречаются не цилиндрические, как в случае с ДМФХ, а конусовидные и трапециевидные фосфолипиды. Размер фосфатной головки определяет наклон молекулы для плотной упаковки [2]. Форма ДМФХ способствует образованию в водных средах бислойных мембран небольшой кривизны. При гидратировании в фосфатном буфере при температуре выше основного фазового перехода высущенных в аргоне тонких пленок ДМФХ бислойные мембранны собираются в мультиламмелярные липосомы [3]. Методом ДАМ выявляются гель-фаза, затем при повышении температуры возникает риппл-фаза, затем жидкокристаллическая фаза. Риппл-фаза характеризуется тем, что часть микродоменов (кооперативные единицы) существуют в жидкокристаллическом состоянии,

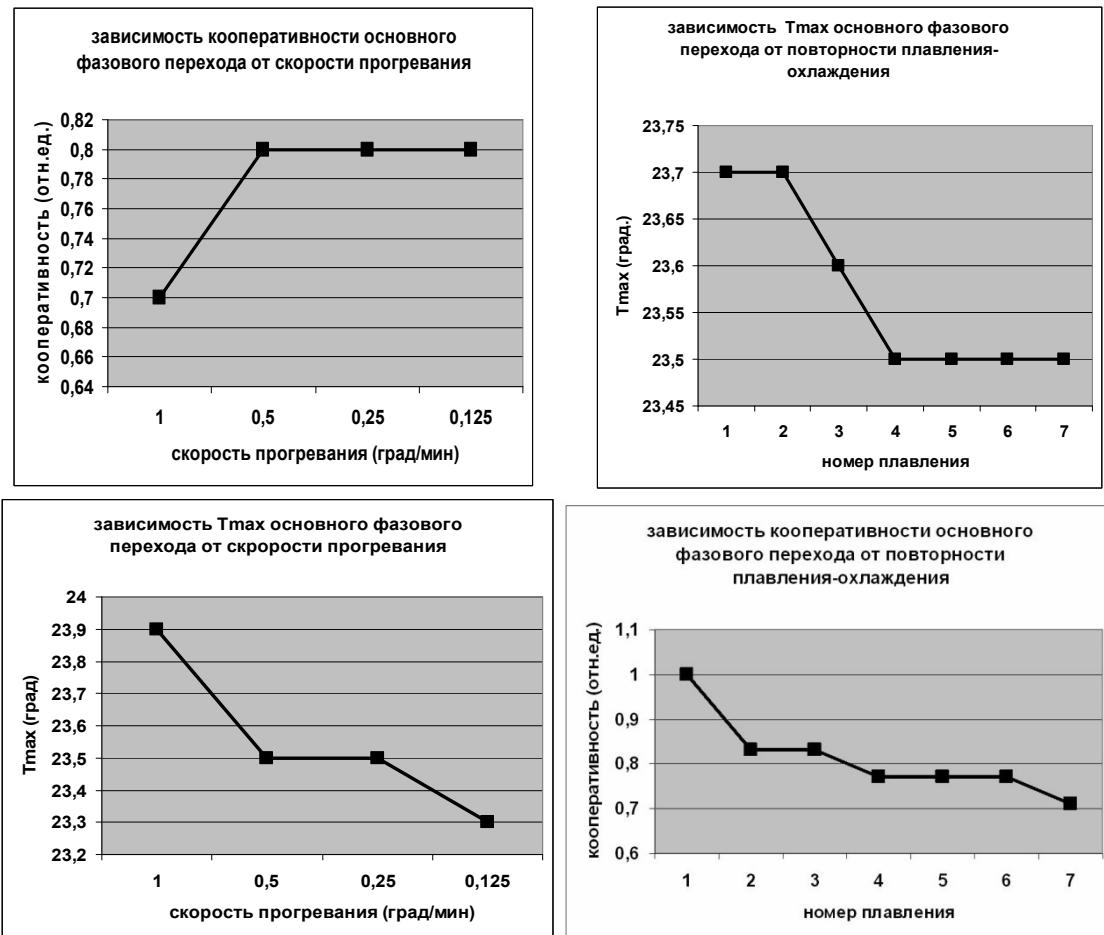
часть - гель-фазы [4]. Электронная микроскопия выявила ребристость с периодом характерным для определенного липида [5]. Далльний порядок, характерный для гель-фазы и для жидкко-кристаллической отсутствует. Проницаемость фосфолипидных бислоев изменяется при изменении температуры (рис. 1Б), что существенно при тестировании воздействия биологически активных веществ (БАВ) на структуру мембран при эндотермических переходах. Во время риппл-фазы образуются коротко живущие наноразмерные поры [6].

Образцы разбавленной взвеси (0.15 мг/мл) таких липосом в фосфатном буфере плавили с помощью ДАСМ-4 при температурах от 4°C до 40°C. Эндотермические переходы отражают 3 фазовых состояния (гель-фаза; риппл-фаза; жидкко-кристаллическая фаза) липидов в бислоях. Изменения термодинамических параметров фиксировали, используя два подхода к термической обработке мембран. Первый – при варьировании скорости прогрева (1, 0.5, 0.25 и 0.125 град/мин) (рис. 2). И второй – при нескольких последовательных повторах прогрева и охлаждения образцов. Такие подходы имитируют изменения температур как в отдельных компартментах и в органеллах, так и общеклеточные изменения температуры. Помимо локальных клеточных изменений температуры мембранны, значительное снижение температуры целого организма происходит при гибернации (спячке теплокровных животных). При выходе из состояния спячки температура на мембранах, напротив, повышается. Такие же изменения, но менее значимые, происходят и при обычном сне [7]. Примененные подходы позволили промоделировать изменения тонкой (микродоменной) структуры фосфолипидных локусов бислоя при физиологических процессах.



**Рисунок 1.** (А) ДМФХ-строение молекулы, ДМФХ-бислой, ДМФХ-мультиламеллярных липосом; (Б) проникновение БАВ в мультиламеллярные липосомы: БАВ-гидрофобных происходит спонтанно, БАВ-гидрофильных через гидрофильные поры, образующиеся во время риппл-фазы [6]

Так, при первом подходе было обнаружено, что теплопоглощение при варировании скорости прогрева образцов ДМФХ снижается в 7 раз при снижении скорости от 1 град/мин до 0.125 град/мин. Температурный максимум, при котором происходит основной фазовый переход, снижается на 0.8 градуса, кооперативность перехода повышается более, чем на 10% (рис. 2).



**Рисунок 2.** Влияние варьирования условий ДАМ плавления: скорости прогревания образцов и последовательного повторения «нагревания – охлаждения», на изменение термодинамических параметров микродоменов в бислоях мультиламмелярных липосом, сформированных из ДМФХ

То есть модельная ДМФХ мультиламмелярная липосома, состоящая из единообразных бислойных фосфолипидных мембран, при варьировании скорости повышения температуры структурно значительно изменяется. Во-первых, кооперативность фазового перехода увеличивается. В результате фазовый переход из состояния гель-фазы в состояние жидкого кристалла для бислоя облегчается. При экстраполяции полученных данных на природные био-мембранны, состоящие из липидов и белков, можно предполагать, что при варьировании скорости разогрева будет изменяться «режим работы» био-мембранны. Активация функционирования белковых компонентов (которые работают в жидком окружении и затормаживаются в плотном окружении геля) в этих условиях будет также облегчаться. Таким образом, изменением скорости разогрева может осуществляться регуляция активности мембранных ферментов, переносчиков, ионных каналов, обменников и насосов. Во-вторых, мембрана становится более легкоплавкой, состояние жидкого кристалла достигается при более низких температурах. В этом случае все встроенные и ассоциированные с мембраной белки получают большую возможность для изменения конформации и соответственно активности в более широком температурном интервале.

Применение второго подхода выявило неравномерность изменения теплопоглощения, снижение температуры плавления бислоя, и падение кооперативности перехода на 20% при увеличении количества последовательных повторов «нагревания – охлаждения». По-видимому, упорядоченность мембранны уменьшается. Показанные на модели изменения структурных параметров липидной компоненты мембранны можно экстраполировать и на природную био-мембрану. Вероятно, изменение скорости нагревания мембранны может облегчать или же затруднять подвижность белковых компонентов. Так в клетке может осуществляться путь регуляции ферментативной, канальной и др. активностей с помощью небольших изменений скорости разогрева мембранны. Известно, что при выходе из спячки у гебернирующих животных происходит значительной разобщение мембранных ионных насосов, что приводит к значительному разогреву клеток. Рассмотрев полученный второй параметр структурной организации мембранны – кооперативность, можно сказать, что при снижении скорости прогрева кооперативность основного фазового перехода увеличивается, а при последовательном повторении нагревания–охлаждения снижается при увеличении номера повтора. Такие закономерности взаимодействия микродоменов при этих процессах могут служить в клетке для температурной регуляции активностей встроенных и ассоциированных белков.

Полученные результаты указывают на значительные изменения фазового состояния фосфолипидов модельной мембранны при варьировании параметров температурных режимов. Примененные подходы позволили исследовать изменения тонкой (микродоменной) структуры фосфолипидных локусов бислоя, которые могут происходить при физиологических процессах. Такая модель может использоваться для тестирования влияния БАВ на липидные компоненты мембранны, в частности, было исследовано действие регулятора роста растений – мелафена [8].

- [1] P.L. Privalov, V.V. Plotnikov. *Therm. Acta*, 1989. V. 139. P. 257.
- [2] J.N. Israelachvili, S. Marcelja, R.G. Horn. *Q. Rev. Biophys.*, 1980. V. 13. P. 121.
- [3] Ю.С. Тараховский, С.М. Кузнецова, Н.А. Васильева, М.А. Егорочкин, Ю.А. Ким. *Биофизика*, 2008. Т. 53. №1. С. 78-84.
- [4] G. Cevc. *Biochim. Biophys. Acta*, 1991. 1062. С. 59.
- [5] Ю.С. Тараховский. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. М.: ЛКИ, 2011. 280 с.
- [6] В.Ф. Антонов, Е.Ю. Смирнова, Е.В. Шевченко. Липидные мембранны при фазовых превращениях». М.: Наука, 1992. 125 с.
- [7] Д.П. Харакоз. *Успехи биол. наук*, 2001. Т. 41. С. 264.
- [8] О.М. Алексеева, Л.С. Шибряева, А.В. Кременцова, Е.А. Ягольник, Ю.А. Ким, А.Н. Голощапов, Е.Б. Бурлакова, С.Г. Фаттахов, А.И. Коновалов. *ДАН*, 2011. Т. 439. №4. С. 548.

## **BLOKHINA S.V. SUBLIMATION THERMODYNAMICS OF FLUOROQUINOLONE ANTIMICROBIAL COMPOUNDS**

**Blokhina S.V., Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Perlovich G.L.**

Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS

e-mail: svb@isc-ras.ru

*The transpiration method was used to measure the vapor pressures as a temperature function of the following antimicrobial drugs: ciprofloxacin, enrofloxacin, norfloxacin and levofloxacin. Based on these results standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of*

sublimation at  $T = 298.15\text{ K}$  were calculated and the correlation between the crystal lattice energy and the saturation vapor pressure in a number of fluoroquinolones was found. By the DSC method the thermophysical characteristics of the studied compounds were determined. The influence of different structural fragments of molecules and hydrogen bonds in crystal lattices on sublimation enthalpy of drugs was discussed.

Fluoroquinolones are synthetic antibiotics chemically related to nalidixic acid of the first generation DNA gyrase inhibitor and active against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. Among the most important structural fragments of the drug compounds of this type are the fluorine atom and the piperazinyl ring at positions 6 and 7 of quinolone-3-carboxylic acid which considerably widen their activity range and improve their pharmacokinetic profile. The research objects were fluoroquinolone drug compounds: ciprofloxacin (**I**), enrofloxacin (**II**), norfloxacin (**III**) and levofloxacin (**IV**), the structural formulas, melting temperatures and enthalpies of which are given in Table 1.

Table 1. The structural formula, molecular mass, thermophysical parameters of melting for the studied compounds

Compound	Structural formula	$M$	$(T_{fus} \pm 0.2)/\text{K}$	$[\Delta_{fus}H^\circ(T_{fus}^\circ) \pm 0.5]/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>I</b>		331.34	543.0	64.0
<b>II</b>		359.39	494.7	32.9
<b>III</b>		319.33	493.5	36.1
<b>IV</b>		361.37	499.6	27.1

The aim of the present work was, first of all, to determine the crystal lattice energy of the drug compounds belonging to the fluoroquinolone group with different nature and position of substituents and, secondly, to find a correlation between the physicochemical properties of the substances and the crystal structure.

By the DSC method the thermophysical characteristics of the studied compounds were determined. The endothermic peaks on the DSC curves correspond to substance melting and are in good agreement with the literature data. By studying the thermophysical properties of the substances by the DSC method, we have revealed that heating norfloxacin and levofloxacin samples to melting temperatures produces thermal effects, which indicates the presence of hydrated substance forms and polymorphic transformations. As is known, norfloxacin forms two polymorphic enantiotropic forms A and B. The DSC curve of the norfloxacin crystal used in this

work has two endothermic peaks. Presence of an additional peak at 195.6°C proves that norfloxacin exist in form B. Earlier based on the thermal analysis results, have been identified three anhydrous levofloxacin phases, namely  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ , showing endothermic phase transitions at 234.1, 231.6 and 227.3°C, respectively. The DSC curve of levofloxacin that was studied by us in this work is characterized by three endothermic peaks indicating its existence in the hemihydrate form. When the sample is heated, the first peak at 70°C corresponds to the dehydration process, while the peak at 234.1°C – to  $\alpha$ -form melting. However, before it completely liquefies, the new solid phase begins to partially crystallize and melts at approximately 227°C. As the fluoroquinolone saturation vapor pressure is measured at the temperatures higher than that of boiling water, all the studied substances are in anhydrous forms.

Sublimation experiments were carried out by the transpiration method. The temperature ranges and the coefficients of the Clausius-Clapeyron equation of the compounds are given in Table 2. Within the investigated temperature ranges the fluoroquinolones saturation vapor pressure is equal to 0.002–0.040 Pa and increases in the following series **I** < **II** < **III** < **IV** at the average experiment temperature of 443 K. Analysis of the obtained data has shown that although the molecular weight and melting temperatures of the substances are similar (Table 1), the vapor pressure of levofloxacin is approximately two times higher than that of enrofloxacin. It should be noted that the melting temperature and enthalpy of the least volatile ciprofloxacin are much higher than those of the other studied compounds. Introduction of an ethyl substituent in the piperazinyl ring of ciprofloxacin and transition to enrofloxacin structure reduces the thermal stability and increases the saturation vapor pressure. A similar effect of increasing the volatility of norfloxacin compared to ciprofloxacin is observed when the cyclopropyl substituent is replaced by an ethyl one in the bicyclic fragment of quinoline-3 carboxylic acid.

The thermodynamic functions of fluoroquinolone sublimation under standard conditions were calculated by using temperature dependences of saturation vapor pressure and summarized in Table 3.

**Table 2.** Coefficients of the Clausius-Clapeyron equation  $\ln p = A - B/T$  ( $R \geq 0.9990$ ) and values of vapor pressure at 298.15 K for the studied compounds

Compound	$\Delta T/K$	$A$	$B$	$p/\text{Pa}$
<b>I</b>	436.15–460.15	$35.44 \pm 0.30$	$18172 \pm 135$	$8.35 \cdot 10^{-12}$
<b>II</b>	431.15–453.15	$29.82 \pm 0.16$	$15586 \pm 73$	$1.76 \cdot 10^{-10}$
<b>III</b>	423.15–446.15	$28.79 \pm 0.35$	$14981 \pm 151$	$4.79 \cdot 10^{-10}$
<b>IV</b>	437.15–459.15	$34.12 \pm 0.30$	$17176 \pm 136$	$6.29 \cdot 10^{-11}$

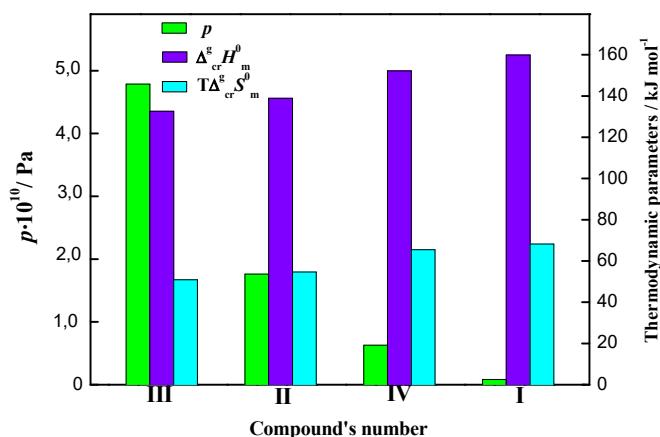
**Table 3.** Thermodynamic parameters of sublimation of the studied compounds at  $p = 101.3 \text{ kPa}$

Compound	$\Delta_{\text{sub}}G^\circ(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}}S^\circ(298.15)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T\Delta_{\text{sub}}S^\circ(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>I</b>	$91.7 \pm 0.2$	$159.9 \pm 1.1$	$228.7 \pm 2.3$	$68.2 \pm 0.7$
<b>II</b>	$84.2 \pm 0.2$	$138.9 \pm 0.6$	$183.4 \pm 1.3$	$54.7 \pm 0.4$
<b>III</b>	$81.7 \pm 0.2$	$132.6 \pm 1.2$	$170.7 \pm 2.9$	$50.9 \pm 0.9$
<b>IV</b>	$86.7 \pm 0.2$	$152.2 \pm 1.1$	$219.6 \pm 2.5$	$65.5 \pm 0.7$

It is well known that packing architecture and hydrogen bonding have a profound effect upon crystal lattice energy. The analysis of the obtained sublimation data has shown that all the studied compounds have rather high crystal lattice energies within the range of 132–160  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . This is evidently associated with the fact that they have H-donor/acceptor groups capable of specific interactions, aromatic rings and double bond systems in their molecular structure. The aromatic moieties of fluoroquinolones are usually assembled by  $\pi$ - $\pi$  stacking dimers in which the

charged groups are parallel forming polar channels within the crystal structure. Moreover, the charged-assisted hydrogen bonding interactions comprise the most relevant contributions for the crystal lattice energy. The typical O–H $\cdots$ O intramolecular bond was found in all the structures of the studied neutral fluoroquinolone forms. As it has been obtained, in most cases the carboxylic group is not deprotonated and is linked by a hydrogen bond with the nearest 4-oxy atom. In some fluoroquinolone structures, the carboxyl group is ionized and, thus, the molecule is in zwitterionic form with a protonated terminal nitrogen of the piperazinyl ring in solid state.

Calculation of fluoroquinolone thermodynamic sublimation functions has shown that at 298.15 K an increase in the crystal lattice energy leads to Gibbs energy growth and to a decrease in the saturation vapor pressure of the compounds in the following order: **III** > **II** > **IV** > **I** (Table 3). This trend is caused by the compensation effect of the changes in the enthalpy and entropy terms of the Gibbs sublimation energy in the studied fluoroquinolones (Figure).



**Figure.** Vapor pressure and sublimation thermodynamic parameters of the studied compounds at 298.15 K

The highest sublimation enthalpy, temperature and enthalpy of melting are found for ciprofloxacin, the molecules of which are in crystal state in zwitterionic form. It has been earlier obtained that the sublimation enthalpies of the aromatic amino acid crystals are high (over 160  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), that is caused by the presence of zwitterions in a unit cell of the compounds and by the electrostatic interactions. Lowering the H-donor ability of ciprofloxacin by substituting the hydrogen atom in the amino group of the piperazinyl ring to ethyl radical and the transition to enrofloxacin structure leads to a significant decrease in the enthalpy of sublimation. The same effect of lower crystal lattice energy is observed when the cyclopropyl substituent in the ciprofloxacin molecule is replaced by an ethyl one in norfloxacin. In this case, the number of groups capable of specific interactions remains the same in the compounds molecules and the reduction of sublimation enthalpy is evidently caused by steric hindrances in the process of hydrogen bonding in the norfloxacin crystal phase. Thus, the changes in the crystal lattice energy, sublimation entropy and saturation vapor pressure of fluoroquinolones are mainly explained by the existence of hydrogen bonding interactions in these compounds.

This work was financially supported by the grant of the Russian Science Foundation (No. 14-13-00640).

# FADEEVA V.P. STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF SEVERAL

**N,N'-BIS(2-HYDROXY-IMINOALKYL)-A,A'-DINITRONES**

**Fadeeva V.P.<sup>1</sup>, Selivanov B.A.<sup>1</sup>, Logvinenko V.A.<sup>2</sup>, Tikhova V.D.<sup>1</sup>, Nefedov A.A.<sup>1</sup>,  
Tikhonov A.Ya.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk,  
e-mail: [fadeeva@nioch.nsc.ru](mailto:fadeeva@nioch.nsc.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk

*Thermal decomposition of the studied dinitrones at temperature interval 20-500°C in helium atmosphere consists of 2 stages, the first stage accompanying with significant exothermic effect (700-1000 J·g<sup>-1</sup>). With the use of kinetic calculation software (NETZSCH ThermoKinetics) the first stage has been shown to be a two-step process, and decomposition products have been determined using chromatography-mass spectrometry.*

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ N, N'-бис(2-ГИДРОКСИИМИНОАЛКИЛ) α,α'-ДИНИТРОНОВ**

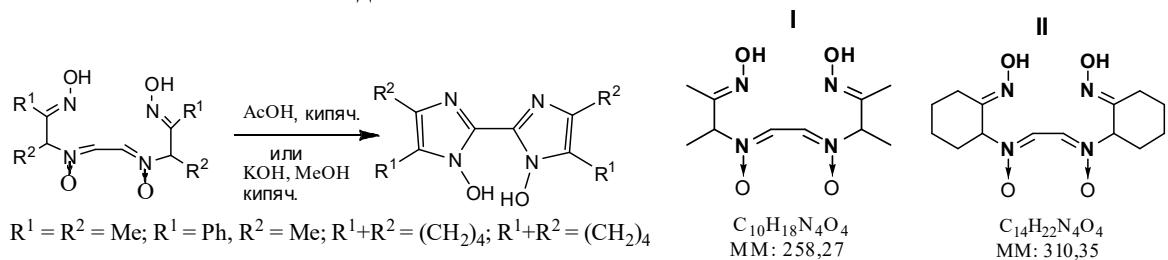
**Фадеева В.П.<sup>1</sup>, Селиванов Б.А.<sup>1</sup>, Логвиненко В.А.<sup>2</sup>, Тихова В.Д.<sup>1</sup>, Нефедов А.А.<sup>1</sup>,  
Тихонов А.Я<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, ФБГУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук  
e-mail: [fadeeva@nioch.nsc.ru](mailto:fadeeva@nioch.nsc.ru)

<sup>2</sup>Россия, Новосибирск, ФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

*Процесс термического разложения исследованных динитронов в интервале 20-500°C в атмосфере Не имеет две ступени, причем первая сопровождается большим экзотермическим эффектом (770-1000 Дж·г<sup>-1</sup>). С использованием программы расчета кинетических параметров NETZSCH ThermoKinetics показано, что эта ступень представляет двухстадийный процесс, продукты разложения которого определены методом ХМС.*

N,N'-Бис(2-гидроксииминоалкил)-α,α'-динитроны, образующиеся при взаимодействии 1,2-гидроксиаминооксимов с глиоксалем, являются исходными соединениями в синтезе 1,1'-дигидрокси-2,2'-бисимидазолов [1], которые могут представлять как самостоятельный интерес, так и применяться для получения новых производных 2,2'-бисимидазола, используемых в синтезе мостиковых соединений, комплексных соединений, нового класса фоточувствительных макрогетероциклов и биологически активных соединений.



Исследован процесс термического разложения двух синтезированных динитронов I и II, их состав и строение подтверждены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР- и МС-спектрометрией.

Термическое разложение проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch, который позволяет одновременно регистрировать изменение массы образца и определять характеристические температуры и энталпии реакций. Образцы массой ( $2.5 \pm 0.3$ ) мг нагревались в платиновом тигле объемом 85 мкл (с крышкой) от 20 до 500°C со скоростью 10°C·мин<sup>-1</sup> в атмосфере гелия. Полученные термические кривые представлены на рис. 1 и 2, из которых видно, что процесс разложения динитронов имеет две ступени, и первая сопровождается большим экзо-эффектом (770 – 1000 Дж·г<sup>-1</sup>), вторая протекает, практически, без тепловых эффектов.

Для изучения кинетики процессов разложения (первой ступени) этих соединений использовали подход, который включает термоаналитический эксперимент с разными скоростями нагрева. Навески образцов динитронов в указанных выше условиях нагревались со скоростями 5, 10, 20°C·мин<sup>-1</sup>. Полученные термогравиметрические данные были обработаны с использованием компьютерной программы Netzsch ThermoKinetics 2 (version 2004.05). Специальный программный модуль «Model free» позволяет обрабатывать несколько термогравиметрических кривых ТГ, полученных при разных скоростях нагрева.

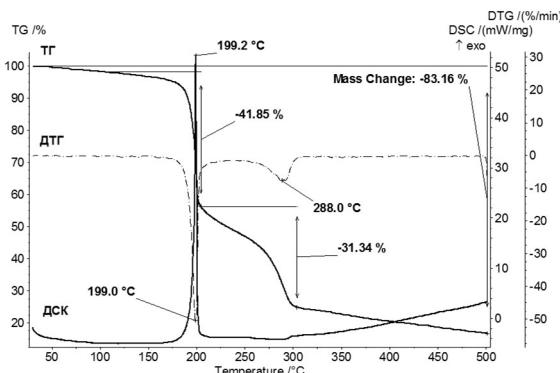


Рисунок 1. ТГ- и ДСК-кривые динитрона I

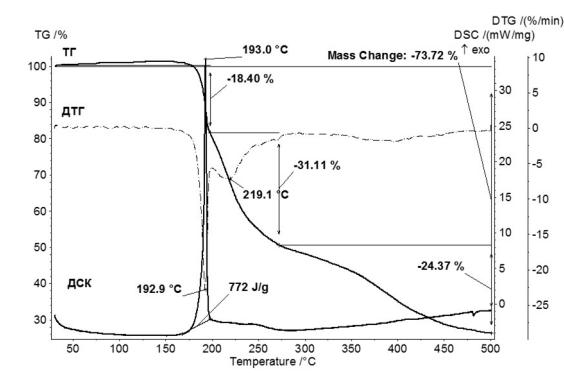


Рисунок 2. ТГ- и ДСК-кривые динитрона II

Программы «Friedman Analysis» и «Ozawa-Flinn-Wall Analysis» позволяют рассчитать величины энергии активации в каждой экспериментальной точке (в интервале степеней превращения  $0.0005 < \alpha < 0.9995$ ). Программы «Friedman Analysis» базируются на анализе зависимости между скоростью превращения и обратной температурой, «Ozawa-Flinn-Wall Analysis» – на зависимости между скоростью нагрева и обратной температурой. Если величина энергии активации зависит от степени превращения, процесс является многостадийным.

Механизм реакций разложения достаточно сложный, мы использовали вынужденное допущение об одновременном выделении продуктов разложения в каждой стадии процессов.

Для динитрона I, используя ТГ-кривые, полученные при скоростях разложения 5, 10, 20°C·мин<sup>-1</sup> и применив метод Озавы, получили зависимость энергии активации от степени превращения.

Поскольку существует зависимость энергии активации от степени превращения, можно считать, что процесс многостадийный. Для расчета применен метод нелинейной регрессии. Перебор вариантов: параллельные или последовательные реакции, разные кинетические уравнения, анализ величин корреляционных коэффициентов и Fisher-тест, подтверждают двухстадийность процесса: A → B → C (рис. 3).

A  $\rightarrow$  B. Уравнение автокатализа:  $f(\alpha)_1 = (1-\alpha)^{1.5} \cdot (1+4\alpha)$ .  $E_1 = 176 \pm 9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lg A = 17.8 \pm 0.2$ .

B  $\rightarrow$  C. Уравнение Аврами-Ерофеева:  $f(\alpha)_2 = (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{0.75}$ .  $E_1 = 271 \pm 8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

$\lg A = 29 \pm 1$ . Корреляционный коэффициент 0.996619.

Расчет показал, что ступень A  $\rightarrow$  B отвечает 26.3% превращения, а ступень B  $\rightarrow$  C 73.7% превращения.

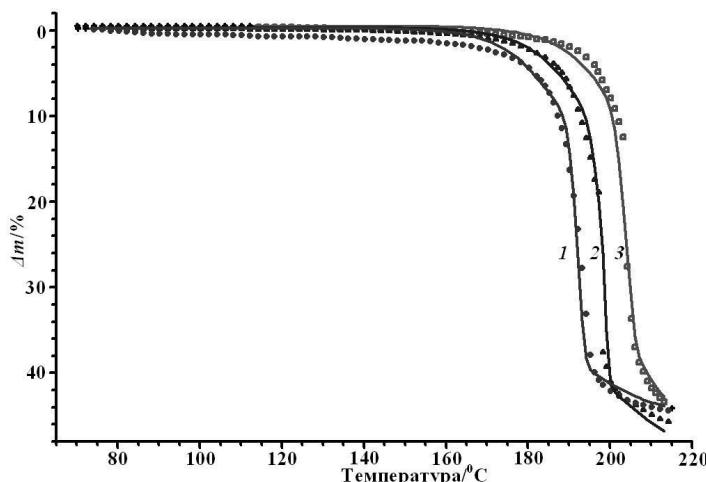


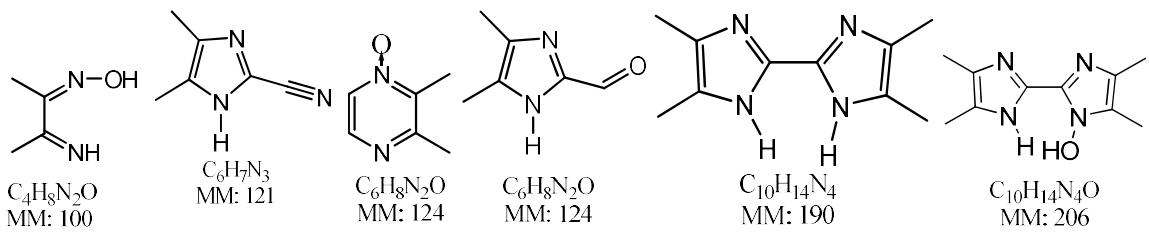
Рисунок 3. ТГ-кривые динитрона I (первая ступень разложения): 1 –  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ; 2 –  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ;  
3 –  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ; экспериментальные данные – точки, расчетные – линии

Так как в термических процессах исследуемых динитронов первая ступень разложения (420 – 490 K) экзотермична, программа Netzsch ThermoKinetics 2 была применена для оценки кинетических параметров разложения и по тепловыделению (на примере динитрона I). Этот расчет показал, что интенсивный экзотермический пик разложения описывается тем же набором уравнений (уравнение автокатализа и уравнение Аврами-Ерофеева) и состоит из первого небольшого эндотермического, и второго большого экзотермического эффектов. По-видимому, эндотермический процесс отвечает 26.3% превращения, а экзотермический процесс – 73.7%.

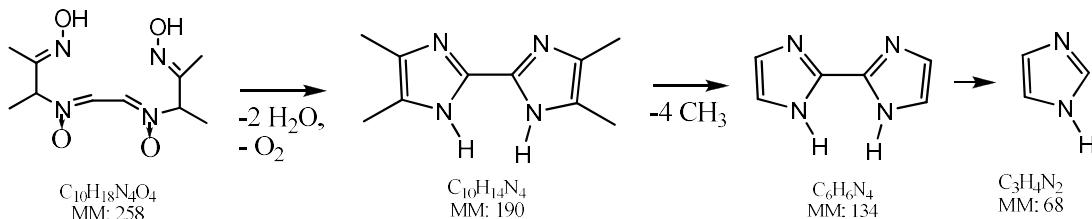
Расчет кинетических параметров первой ступени разложения динитрона II проводился так же, как для динитрона I. Процесс разложения, как и у динитрона I, многостадийный.

Для расчета использован метод нелинейной регрессии. Перебор вариантов приводит к двухступенчатому процессу с параллельными реакциями: A  $\rightarrow$  B. C  $\rightarrow$  D. A  $\rightarrow$  B. Уравнение Аврами-Ерофеева:  $f(\alpha)_1 = (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{0.74}$ .  $E_1 = 155 \pm 1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lg A_1 = 15.5 \pm 0.1$ . C  $\rightarrow$  D. Уравнение Аврами-Ерофеева:  $f(\alpha)_2 = (1-\alpha) / [-\ln(1-\alpha)]^{0.67}$ .  $E_2 = 168 \pm 2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lg A_2 = 16.0 \pm 0.3$ . Корреляционный коэффициент 0.999652. Ступень A  $\rightarrow$  B: 29.1% превращения, ступень C  $\rightarrow$  D: 70.9% превращения.

С применением газовой хромато-масс-спектрометрии (Agilent 6890N с масс-анализатором 5973 N) исследован состав продуктов, образующихся в результате первой ступени разложения динитронов. Например, для динитрона I определены следующие продукты:



Исходя из всех полученных данных, предполагаемая схема процесса термолиза для динитрона **I** имеет вид:



С использованием пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (газовый времязпролетный хромато-масс-спектрометр Agilent 7200 Q-TOF GC/MS) в условиях, соответствующих термолизу нитронов, идентифицированы летучие продукты разложения.

Кинетический анализ термогравиметрических кривых и кривых сканирующей калориметрии, а также использование хромато-масс-спектрометрии позволило обнаружить двухстадийность первой ступени процесса термического разложения, оценить кинетические параметры и уточнить механизм термического разложения изученных динитронов.

[1] A.Ya. Tikhonov, B.A. Selivanov, Yu.V. Gatilov. *Tetrahedron Lett.*, 2015. V. 56. P. 159.

## FALIN K.M. RESEARCH OF POLYMER DESTRUCTION FEATURES USING THE THERMAL ANALYSIS METHODS

**Falin K.M., Sinyova S.I., Starykh R.V.**

Russian Federation, St. Petersburg, Saint-Petersburg Polytechnic University

e-mail: alhi95@mail.ru

*This research is devoted to development of a method of thermoanalytical experiments for polymer materials, and also studying of thermal destruction processes of PMMA and PVC. The choice of these materials is based that they are one of the most widely used in aircraft industry, and mechanisms of their destruction are different. Destruction mechanisms and influence of the experimental factors on the results of thermoanalytical experiments are described in research.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Фалин К.М., Синёва С.И., Старых Р.В.**

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого

e-mail: alhi95@mail.ru

*Работа посвящена разработке методик проведения термоаналитических исследований полимерных материалов, а также изучению термической деструкции*

*полиметилметакрилата и поливинилхлорида. Выбор полимеров был основан на том, что они широко используются в авиастроении. Поскольку механизмы их деструкции различны, они проанализированы в работе, а также рассмотрено влияние экспериментальных факторов на результаты термоаналитических экспериментов.*

Существующие аналитические методы изучения свойств новых перспективных материалов на основе полимеров весьма разнообразны. Одним из методов изучения их свойств является термический анализ, позволяющий получить информацию о физико-химических свойствах полимеров, так и об их эксплуатационных характеристиках при различных температурах. При исследовании полимерных материалов широко применяются дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрия (ТГ) [1].

При исследовании полимеров могут возникать существенные методические трудности проведения термоаналитических экспериментов: размытость и слабая выраженность тепловых эффектов; полихроматизм реакций [2]; низкая теплопроводность; образование твердого остатка [3, 4]; сильное влияние скорости нагрева, геометрии образцов и атмосферы в камере печи.

Цель работы заключается в анализе механизма деструкции полиметилметакрилата (PMMA) и поливинилхлорида (PVC), разработке методик термоаналитических исследований полимеров различных классов и оценке влияния экспериментальных факторов на получаемые результаты.

Исследование проводилось на синхронном термоанализаторе Setsys evo производства компании SETARAM (Франция). Все эксперименты проводились в атмосфере особой чистоты аргона. В качестве изменяемых экспериментальных факторов были выбраны материал тигля и скорость нагрева.

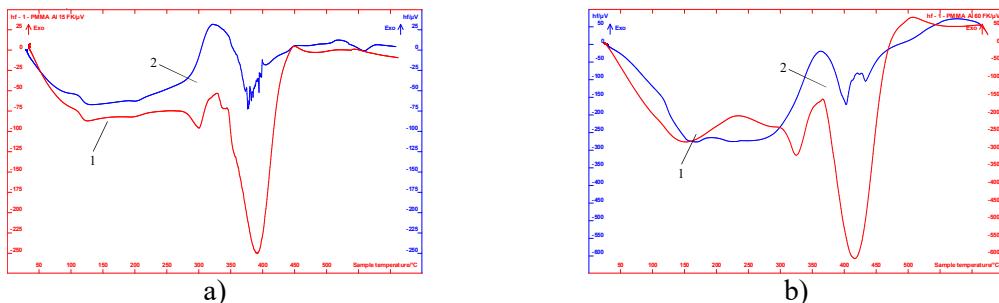
Для исследования скорости термической деструкции полимеров важно, чтобы нагрев был линейным. Для скоростей нагрева 15, 30, 45, 60°C·мин<sup>-1</sup> была проведена оценка линейности нагрева в интервале температур 60–600°C. Полученные результаты представлены в таблице.

Установлено, что отклонение реальной скорости нагрева от программируемой увеличивается с ростом последней, а линейность нагрева уменьшается. Для экспериментов, в которых важно постоянство скорости нагрева, рекомендуется выбирать малую программируемую скорость нагрева.

**Таблица.** Средние скорости нагрева образца при различных программируемых скоростях нагрева

Задаваемая скорость нагрева, °C·мин <sup>-1</sup>	Температурный интервал, °C	Средняя скорость нагрева, С·мин <sup>-1</sup>
15	60 – 600	16 ± 5
30		34 ± 5
45		51 ± 8
60		66 ± 13

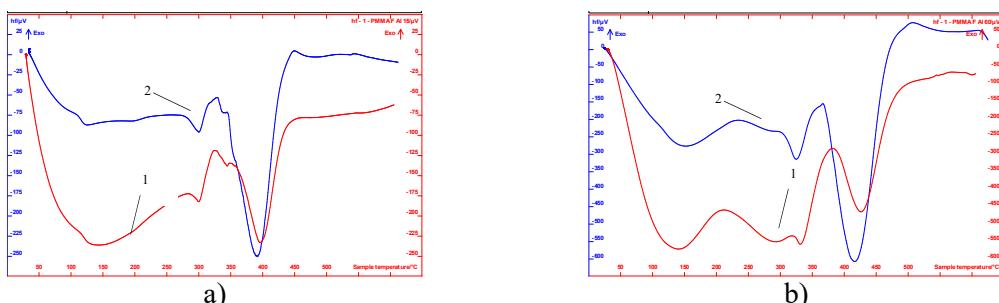
Для выбора оптимального материала тигля, проведены эксперименты с PMMA в открытых алюминиевых и открытых корундовых тиглях. Полученные ДТА-зависимости при скоростях нагрева 15 и 60°C·мин<sup>-1</sup> представлены на рис. 1.



**Рисунок 1.** ДТА-зависимости для PMMA при скорости нагрева  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  (а) и  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  (б)  
в открытых алюминиевых (1) и открытых корундовых тиглях (2)

Установлено, что при использовании корундовых тиглей отображаемые эффекты характеризуются меньшей амплитудой, размыты и не так ярко выражены. Также невозможно увидеть низкоэнергетические эффекты. Эти различия можно объяснить тем, что корундовые тигли обладают значительно более низкой теплопроводностью. Была проведена оценка количества теплоты, необходимого для нагрева алюминиевого и корундового тигля от 25 до  $600^{\circ}\text{C}$ . Показано, что для нагрева корундовых тиглей требуется в 1.75 раза большее количество теплоты, а значит и большее количество времени при равном тепловом потоке. Таким образом, для получения повышенных показателей разрешения в дальнейших экспериментах использовались алюминиевые тигли.

После выполнения данных расчетов и оценок было предложено заменить алюминиевые открытые тигли на закрытые алюминиевые с небольшим отверстием сверху. Предполагалось, что при использовании тиглей такой формы возможна более точная оценка температур начала деструкции и соответствующих тепловых эффектов разложения. Для проверки этой гипотезы были проведены два эксперимента с PMMA в открытых и закрытых алюминиевых тиглях. Полученные ДТА-зависимости при скоростях нагрева 15 и  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  представлены на рис. 2.

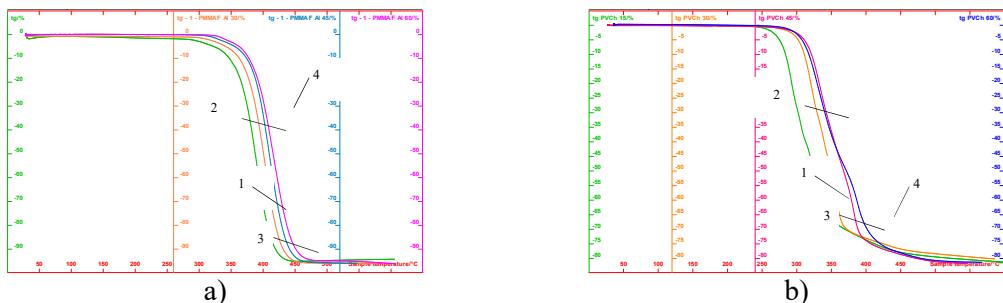


**Рисунок 2.** ДТА-зависимости для PMMA при скорости нагрева  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  (а) и  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  (б) в открытых алюминиевых (2) и закрытых алюминиевых тиглях (1)

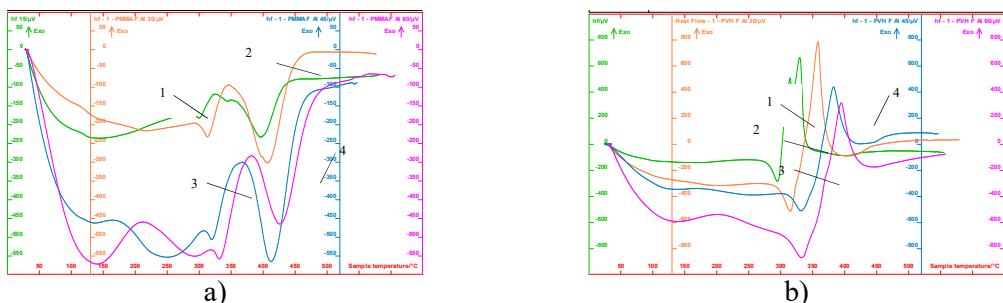
Установлено значительное влияние закрытия тиглей на характер получаемых термоаналитических зависимостей. Закрытие тигля приводит к некоторому росту температуры наблюдаемых тепловых эффектов, а также приводит к локализации эффектов и снижению их «размытости». Последнее наблюдение ярче прослеживается для высоких скоростей нагрева и обусловлено, вероятно, тем, что при использовании открытых тиглей возможен отрыв и выход из тигля больших «кусков» цепи, состоящих из нескольких мономеров.

Таким образом, получаемые результаты сильно зависят от геометрии тигля (например, от диаметра отверстия в крышке тигля, от толщины стенки тигля). Для дальнейших экспериментов использовались закрытые алюминиевые тигли.

С целью установления влияния скорости нагрева ( $V$ ) на изменение температур начала деструкции полимеров и величин пиков соответствующих тепловых эффектов были получены ДТА- и ТГ-зависимости для PMMA и PVC при  $V = 15, 30, 45, 60^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  (рис 3 и 4).



**Рисунок 3.** ТГ-зависимости PMMA (а) и PVC (б) при различных скоростях нагрева:  
1 – 15; 2 – 30; 3 – 45; 4 – 60 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$



**Рисунок 4.** ДТА-зависимости PMMA (а) и PVC (б) при различных скоростях нагрева:  
1 – 15; 2 – 30; 3 – 45; 4 – 60 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к смещению температур начала деструкции и пиков соответствующих тепловых эффектов в область более высоких температур. Это вызвано тем, что при повышении скорости нагрева растет градиент температуры в образцах полимеров, характеризующихся низкой теплопроводностью, прогрев основной массы полимера происходит со все большим запаздыванием по сравнению с тиглем, на внешней поверхности которого реализуется контроль температуры образца.

- [1] Е.А. Вайтулевич, О.В. Бабкина, В.А. Светличный. Термический анализ органических полимерных материалов и композитов. Учебное пособие. Томск: Томский государственный университет, 2011. 56 с.
- [2] Л.А. Шибаев, Н.Г. Степанов, Ю.Н. Сазанов. Высокомолек. соед. Сер. А., 1988. Т. 30. №5. С. 934.
- [3] C. L. Beyler and M. M. Hirschler, “Thermal decomposition of polymers,” in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, vol. 2, 2002. pp. 110-131.
- [4] J. Li, S.I. Stolarov. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers. Combustion and Flame, vol. 160. 2013. pp. 1287-1297.

# **WANG F. EFFECTS OF CALCIUM CHLORIDE CONCENTRATION ON GLASS-TRANSITION TEMPERATURE OF SILK NANOFIBRIL FILMS VIA THERMAL ANALYSIS STUDIES**

**Wang F.<sup>1</sup>, Yu H.Ya.<sup>1,2</sup>, Gu Zh.G.<sup>2</sup>, Ling S.<sup>2</sup>, Hu X.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>China, Jiangsu Nanjing, Center of Analysis and Testing, Nanjing Normal University

<sup>2</sup>China, Jiangsu Nanjing, Second School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University

<sup>3</sup>USA, Glassboro, Department of Physics and Astronomy, Rowan University

e-mail: wangfang@njnu.edu.cn

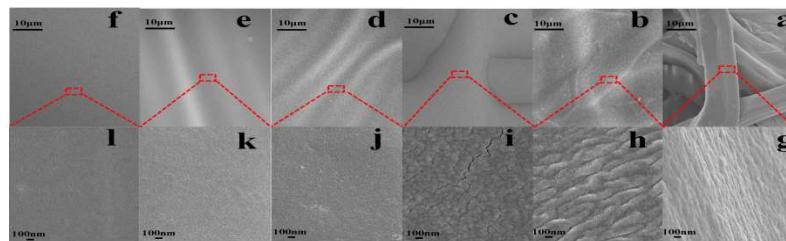
*Regenerated nanofibril films of Thai silk protein have been manufactured by using formic acid- calcium chloride solution system. We discussed and compared with different concentrations of calcium chloride solutions (1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 and 6.0%) on their structure,  $T_g$  temperature and specific heat, as well as the impact mechanism of  $Cl^-$  and  $Ca^{2+}$  on silk fibroin films by using DSC and SSDSC, combining with FTIR and SEM techniques. This study provided another important method for the fabrication of silk fibroin film with various biomedical, green chemistry and engineering applications in the future.*

Silk fibroin (SF) is one of the most promising biomaterials in recent years due to its energy saving and friendly in environment besides its outperformance in textile [1]. SF is being explored to be made into the tube, sponge, hydrogel, fiber and thin film, or combined with other materials in order to get special physical, chemical or optical properties which can be utilized in medical, electrical, chemical fields and so on. However, many researches [2] pointed out that the regenerated SF using a classical dissolving system, such as 9.3 M LiBr [3] solution, are brittle in a dry state and low mechanical property which could not meet the requirements of applications. Thai silk was raised in Thailand. As reported earlier in our research, the properties of Thai silk were difference from those of China, such as the glass transition temperature, the water content and the degradation rate, although they both came from the *Bombyx Mori* silkworm because the climate and environment can affect the property of cocoon [3].

In this research, we successfully regenerated nanofibril films of Thai silk protein using a novel processing strategy and compared with different concentrations of calcium chloride solutions (1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 and 6.0%) on their structure,  $T_g$  temperature and specific heat, as well as the impact mechanism of  $Cl^-$  and  $Ca^{2+}$  on SF films by using SSDSC, FTIR and SEM techniques. This study provided another important method for the fabrication of SF film with various biomedical, green chemistry and engineering applications in the future.

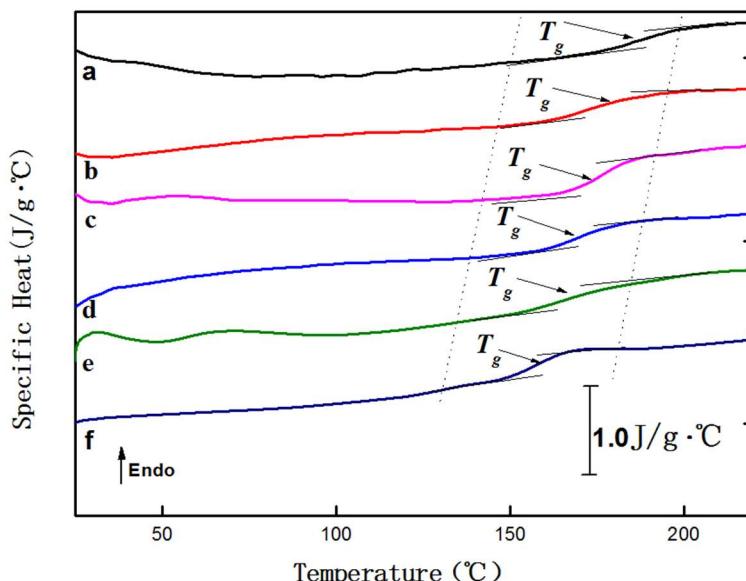
Scanning electron microscopy imaging was used to examine the morphology of silk different regenerated silk films (Fig. 1). A Scanning Electron Microscope JSM-7600F (JEOL Co., Japan) was used. Film samples were mounted on a standard specimen holder using conductive carbon double-sided tape with 20 mA electrical flow, spray gold 3 times each side, 30 seconds for each time by using a sputter coater (JFC-1600, JEOL Co., Japan). And then, the gold plated samples were moved to the SEM vertically to be observed individually. The acceleration voltage was varied between 5–10 kV depending on the imaging sizes and sample characteristics.

FTIR spectra were obtained using a FTIR spectrometer Nicolet-NEXUS 670 (Nicolet Co., USA), equipped with a deuterated triglycine sulfate detector and a multiple-reflection, horizontal MIRacle ATR attachment (OMNIT, using a Ge crystal). Spectra were recorded in the range of wavenumber from 4000 to 400  $cm^{-1}$  with a resolution of 4000  $cm^{-1}$ , and 32 scans were applied for each measurement. Fourier self-deconvolution (FSD) of the IR spectra covering the amide I region (1595–1705  $cm^{-1}$ ) was performed by Nicolet Omnic software.



**Figure 1.** Scanning electron micrographs with  $10\text{ }\mu\text{m}$  bar of Thai SF films produced by 1.0 (a), 1.5 (b), 2.0 (c), 3.0 (d), 4.0 (e) and 6.0% (f) concentration of  $\text{CaCl}_2$ -FA solutions, respectively, and their micrographs (g – l) magnified 50000 times with  $100\text{ nm}$  bar

The dried silk regenerated films were encapsulated in Al pans and heated in a Differential Scanning Calorimeter Diamond DSC (Perkin-Elmer Co., USA), with purged dry nitrogen gas flow ( $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), and equipped with a refrigerated cooling system. Each sample weight was about 5 mg. The instrument was calibrated with indium for heat flow and temperature. Standard mode DSC measurements were performed at a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  from  $25^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$ . Step-Scan modulated differential scanning calorimetry (SSDSC) measurements were performed at a heating rate of  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  with  $3^\circ\text{C}$  step and isothermal 2 min. Aluminum and sapphire reference standards were used for calibration of the heat capacity. The heat capacity measurements consisted of three runs, as described in our earlier work [4, 5]. Through SSDSC, the “reversing heat capacity”, which represents the reversible heat effect of samples within the temperature range of the modulation, can be measured and calculated (Fig. 2).



**Figure 2.** The reversing heat capacities of the SF samples (a – f) from  $25^\circ\text{C}$  to  $\sim 275^\circ\text{C}$  (glass transition region), which measured by SSDSC

The results showed that the concentration of calcium chloride could effect on the structure, glass transition temperature and specific heat of SF fiber film. With the increase of calcium chloride in the solution, the fiber structure of SF film can disappear gradually, the membrane surface become swelling and smooth. Mean while, the  $T_g$  temperature decreased and

the specific heat increased. Calcium chloride can infiltrate into silk fibroin, and chloride ions can exchange with hydrogen on the ortho position of phenolic hydroxyl group of residues, such as tyrosine, which destroy the covalent bond between the chains, and residues can be combined with calcium ions [6–10].

This study was supported by the National Natural Science Foundation of China (11274176 and 11474166), the college of Natural Science Foundation of Jiangsu Province (15KJB150018), and the Rowan University 2014–2015 Seed Funding Program, NSF-MRI Program (DMR-1338014).

- [1] J.H. Hardy, T.R. Scheibel. *Prog. Polym. Sci.*, 2010. V. 35. P. 1093.
- [2] K.A. Karve, E.S. Gil, S.P. McCarthy, D.L. Kaplan. *J. Membr. Sci.*, 2011. V. 383. P. 44.
- [3] R. Rajkhowa, B. Levin, S.L. Redmond, L.H. Li, L. Wang, J.R. Kanwar, M.D. Atlas, X. Wang. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2011. V. 97. P. 37.
- [4] S.-J. Sheng, X. Hu, F. Wang, Q.-Yu Ma, M.-F. Gu. *Mater. Sci. Eng. C*, 2015. V. 49. P. 612.
- [5] X. Hu, X. Wang, J. Rnjak, A.S. Weiss, D.L. Kaplan. *Biomaterials*, 2010. V. 31. P. 8121.
- [6] F. Zhang, X. You, H. Dou et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015. V. 7. P. 3352.
- [7] D.M. Phillips, L.F. Drummy, D.G. Conrady, D.M. Fox, R.R. Naik, M.O. Stone, P.C. Trulove, H.C. De Long, R.A. Mantz. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004. V. 126. P. 14350.
- [8] D.N. Rockwood, R.C. Preda, T. Yücel, X.Q. Wang, M.L. Lovett, D.L. Kaplan. *Nat. Protoc.*, 2011. V. 6. P. 1612.
- [9] S. Talukdar, Q.T. Nguyen, A.C. Chen, R.L. Sah, S.C. Kundu. *Biomaterials*, 2011. V. 32. P. 8927.
- [10] D. Gogoi, A.J. Choudhury, J. Chutia, A.R. Pal, M. Khan, M. Choudhury, P. Pathak, G. Das, D.S. Patil. *Biopolymers*, 2014. V. 101. P. 355.

## **FROLOV I.N. PHASE TRANSFORMATIONS AT FORMATION OF MICROSTRUCTURE OF PETROLEUM BITUMEN ACCORDING TO DATA THE TEMPERATURE-MODULATED DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY**

**Frolov I.N.<sup>1</sup>, Firsin A.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Kazan, Department of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing KNRTU,  
e-mail: [tpm2006@mail.ru](mailto:tpm2006@mail.ru)

<sup>2</sup>Russia, Kazan, Department of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing KNRTU,  
e-mail: [alekseifirsin@gmail.com](mailto:alekseifirsin@gmail.com)

*Analysis of the structural and thermal properties of petroleum bitumen conducted by method the temperature-modulated differential scanning calorimetry. The possibility separation of processes ordering and glass transition provides observation and identification of structural phase transitions, invisible or overlapped on thermograms from ordinary differential scanning calorimetry . It is shown that the dispersed phase consists of two types of aggregates and bitumen is a colloidal dispersion system only in specific temperature and time conditions.*

## **ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ НЕФТИНОГО БИТУМА ПО ДАННЫМ ТЕМПЕРАТУРНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

**Фролов И.Н.<sup>1</sup>, Фирсин А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Казань, ХТПНГ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,  
e-mail: [tpm2006@mail.ru](mailto:tpm2006@mail.ru)

<sup>2</sup>Россия, Казань, ХТПНГ ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

*Анализ структурно-термических свойств нефтяного битума проведен методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии. Возможность разделения процессов упорядочивания от переходов стеклования обеспечивает наблюдение и идентификацию структурно-фазовых переходов, невидимых или перекрывающихся на термограммах обычной дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что дисперсная фаза представлена агрегатами двух типов, а битум является коллоидной дисперсной системой только в определенных температурно-временных условиях.*

Принято считать, что нефтяной битум в эксплуатационном диапазоне температур является коллоидной дисперсной системой с твердой фазой из агрегатов асфальтенов, диспергированной в среде мальтенов (смесь предельных и ароматических углеводородов и смол). Из-за сложности химического состава и строения агрегатов дисперсной фазы, фазовые превращения, наблюдаемые в битумах, различаются по своей природе и могут быть сгруппированы в два класса – фазовые и релаксационные переходы. Вопрос обнаружения переходов решается экспериментальными термическими методами, в частности дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Более сложной является проблема идентификации обнаруженных переходов, раскрытия их физического смысла или природы и механизмов структурных изменений, происходящих в области перехода. Разделение переходов в битумах представляет собой нетривиальную задачу, поскольку релаксационные явления, обуславливающие фактически основные потребительские свойства битумов, неизбежно сказываются на фазовых переходах, которые в свою очередь, влияют на релаксационные процессы.

В работе для исследования фазовых превращений в нефтяном битуме использована температурно-модулированная ДСК. Метод позволил разделить релаксационные термокинетические процессы стеклования от фазовых термодинамических процессов кристаллизации и плавления. Использовалась синусоидальная модуляция с периодом 60 с и амплитудой  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагрева  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , охлаждения –  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Масса образца 18 мг. Скорость продувки аргона  $150 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Калориметр DSC204F1 Phoenix (Netzsch, Германия).

Анализ динамики формирования термических эффектов на получаемых кривых обратимого и необратимого тепловых потоков показал, что в битуме, в зависимости от температурно-временных условий происходят превращения с участием различных по составу и строению компонентов, формирующих фазовую структуру битума как дисперсной системы. Разделение накладывающихся термодинамически равновесных и неравновесных термических процессов обеспечивает наблюдение и идентификацию структурно-фазовых переходов, невидимых или перекрывающихся на термограммах обычной ДСК. Комплексный анализ получаемых обратимой и необратимой кривых теплового потока обеспечивает идентификацию процессов холодной кристаллизации и рекристаллизации предельных углеводородов, стеклования мальтенов и асфальтенов, изотропизации мезофаз, образованных упорядочиванием молекулярных структур углеводородов различных фракций, десольватации оболочек асфальтено-смолистых агрегатов исследуемого битума. Это позволяет анализировать раздельно переходы стеклования и переходы упорядочивания-разупорядочивания, обеспечивая получение информации о структуре и термических процессах в битуме.

Показано, что битум является коллоидной дисперсной системой только в определенных температурно-временных условиях. Дисперсная фаза может быть

представлена агрегатами двух типов. Предельные углеводороды формируют агрегатно-твердую, структурно-кристаллическую фазу по закономерностям структурных фазовых переходов первого рода и нуклеационному термодинамическому механизму разделения фаз. Асфальтены и смолы образуют в течение относительно длительного времени (более 16 ч) агрегатно твердую структурно аморфную (жидкую) фазу в результате структурного релаксационного перехода стеклования, по спинодальному термодинамическому механизму разделения фаз.

Полученная информация обеспечивает методическую базу для проведения исследований по оценке влияния состава битумов на формирование их микроструктуры, физических свойств и технологических параметров.

## **GERASIMOV A.V. THERMAL ANALYSIS AND THERMODYNAMICS OF DISSOLUTION OF SOLID DISPERSIONS OF DRUGS**

**Gerasimov A.V., Ziganshin M.A., Rakipov I.T., Klimovitskii A.E., Usmanova L.S.**

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University

e-mail: [alexander.gerasimov@kpfu.ru](mailto:alexander.gerasimov@kpfu.ru)

*In the present work using differential scanning calorimetry, solid dispersions of phenacetin with polyethyleneglycols of different molecular weight was studied. The optimum ratio of the components was determined. On the basis of the data of solution calorimetry polymer – drug intermolecular interaction energy was calculated.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**Герасимов А.В., Зиганшин М.А., Ракипов И.Т., Климоцкий А.Е., Усманова Л.С.**

Россия, Казань, Казанский федеральный университет

e-mail: [alexander.gerasimov@kpfu.ru](mailto:alexander.gerasimov@kpfu.ru)

*В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены твердые дисперсии фенацетина с полиэтиленгликолями различной молекулярной массы. Определены оптимальные соотношения компонентов. На основании данных калориметрии растворения рассчитаны энергии межмолекулярных взаимодействий полимер – лекарство.*

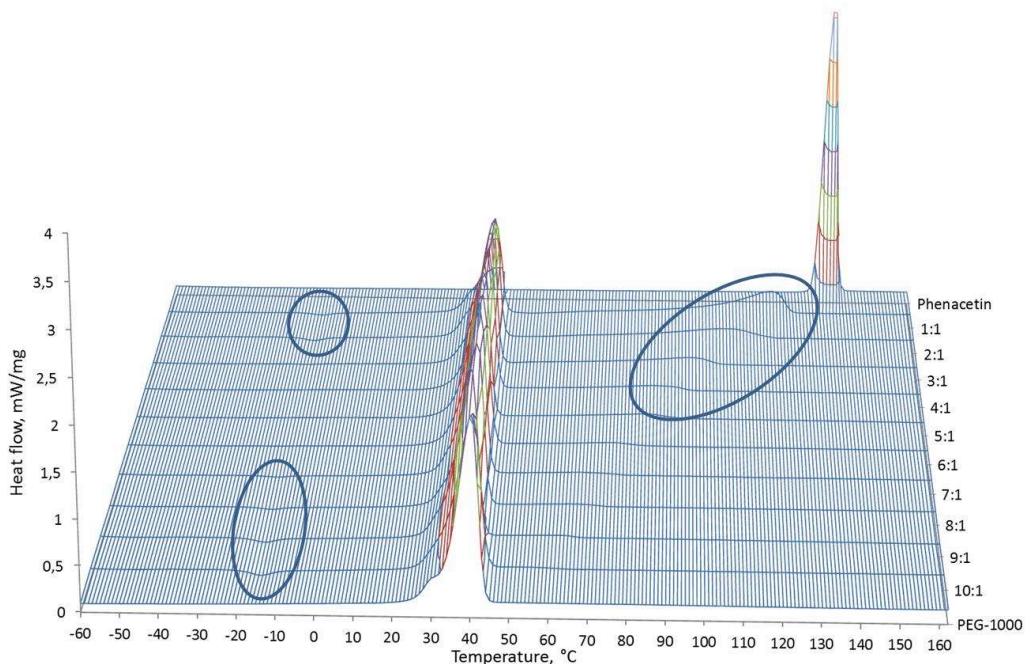
При пероральном применении лекарственных препаратов одной из стадий, определяющих биодоступность, является их растворение в воде. Гидрофобные лекарственные препараты ограниченно растворяются в водных средах, что приводит к значительному уменьшению эффективности их действия. Использование в составе лекарственных форм твердых дисперсий таких препаратов позволяет значительно повысить их растворимость.

В последние несколько лет большой интерес среди химиков, биологов и фармацевтов вызывают нейтральные полимерные материалы, способные образовывать твердые дисперсии с различными лекарственными препаратами. Наибольшее распространение среди таких полимеров получили Pluronics – блок-сополимеры полиоксиэтилена и полиоксипропилена, а также полиэтиленгликоли.

Наиболее распространенным методом изучения формирования твердых дисперсий лекарственных препаратов является метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

Образование прочных межмолекулярных контактов полимерной матрицы с лекарственным препаратом может способствовать повышению его растворимости. В связи с этим информация об энергиях взаимодействия гидрофобных лекарственных препаратов с полимерами позволяет проводить оптимальный выбор полимерной матрицы для получения высокоэффективных лекарственных препаратов на основе твердых дисперсий.

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии и порошковой рентгеновской дифрактометрии определены оптимальные соотношения полимер/фенацетин, при которых наблюдается формирование твердых дисперсий. В качестве полимерной матрицы использованы полиэтиленгликоли со средними молекулярными массами 1000 и 1400 г·моль<sup>-1</sup>. На рисунке представлен результат ДСК-анализа смесей полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 1000 с фенацетином при различных соотношениях компонентов. Видно, что с увеличением содержания полимера в смеси температура и энタルпия плавления лекарственного препарата резко уменьшаются, полностью исчезая при соотношениях больше 4:1. Это свидетельствует о полной аморфизации лекарственного препарата ввиду его растворения в фазе полимера с образованием твердой дисперсии. На ДСК-кривых нагрева смесей состава 1-2:1 и 7-10:1 при температурах -(18.8–22.1)°С кроме эффектов плавления составных частей проявляется экзо-эффект, величина которого не превышает -4.5 Дж·г<sup>-1</sup>, связанный с холодной кристаллизацией полимера, характерной для кристаллизующихся полимеров, которые могут быть получены в аморфизованном виде. В связи с этим, оптимальным соотношением PEG-1000:фенацетин обладают смеси состава 5:1 и 6:1, в которых не фиксируются отдельная кристаллическая фаза фенацетина и экзоэффект холодной кристаллизации полиэтиленгликоля.



**Рисунок.** Результаты ДСК-анализа смесей PEG-1000 с фенацетином состава 1-10:1 (второй нагрев); экзо вниз

Методом калориметрии растворения определены энергии межмолекулярных взаимодействий полиэтиленгликолов с модельным гидрофобным лекарственным препаратом – фенацетином. На основании данных по растворимости рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения. Установлено монотонное увеличение числа свободных молекул фенацетина при уменьшении его содержания в

изученных композитах. Показано, что оптимальным солюбилизирующим агентом является полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1305-1595.

Полученные результаты позволяют выявить особенности межмолекулярных взаимодействий полимеров с модельным гидрофобным лекарственным препаратом – фенацетином для оптимизации условий получения твердых дисперсий на основе гидрофильных полимеров. Оптимальной матрицей для получения твердых дисперсий фенацетина является полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 1400, который реализует достаточно сильные взаимодействия с лекарственным препаратом и обладает лучшими солюбилизирующими свойствами при соотношениях полимер : лекарственный препарат (4-6):1.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации (СП-1423.2016.4)

## **KARAKOVSKAYA K.I.THERMAL PROPERTIES OF VOLATILE IRIDIUM (I) COMPLEXES WITH B-DIKETONES AND CYCLOOCTADIENE**

**Karakovskaya K.I.<sup>1,2</sup>, Vikulova E.S.<sup>1</sup>, Ilyin I.Yu.<sup>1</sup>, Zelenina L.N.<sup>1,2</sup>, Turgambaeva A.E.<sup>1</sup>, Sysoev S.V.<sup>1</sup>, Morozova N.B.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Novosibirsk State University

e-mail: red\_garden@mail.ru

*The present work describes the synthesis and thermal properties of volatile complexes [Ir(cod)(L)] (cod = cyclooctadiene-1,5, L=  $\beta$ -diketonate) as potential MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) precursors for functional Ir-containing coatings. A series of six complexes with alkyl, aryl or fluorinated substituents in the  $\beta$ -diketonate ligand including two new compounds was synthesized and characterized. Thermal properties of compounds were investigated by thermogravimetry, differential scanning calorimetry, thenzimetry and in situ high temperature mass spectrometry. Thermodynamic parameters of melting and sublimation were defined. The influence of  $\beta$ -diketonate ligand on volatility and stability of complexes were established.*

Due to the unique properties such as biocompatibility, corrosion resistance, radiopacity, appropriate electrochemical characteristics, materials based on Ir or IrO<sub>2</sub> have found a wide application for the manufacture of electrodes for neuro- and cardiosurgery [1–6]. In this connection a minimization of the noble metal coating thickness, improvement and expansion of the variety of its functional characteristics are topical problems which can be solved through the precise control of the composition and surface morphology of the deposited coating. This can be governed in a large extent by the coating deposition method.

Among the methods of film material formation, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) and its modifications (Atomic Layer Deposition and others) are ones of the most preferable techniques for obtaining refractory coatings such as Ir or IrO<sub>2</sub> with required characteristics [7]. In the case of noble metal coatings, it is especially important that MOCVD is characterized by the high utilization of initial compound (precursor).

The precursors used in MOCVD should possess required thermochemical characteristic such as the stability, high volatility, a presence of sufficient temperature interval between the transition to the gas phase and thermal decomposition of vapors, etc. Recently, mixed-ligand mononuclear complexes of iridium(I) have caused the growing interest because of high volatility and relatively simple synthesis [7]. So, the present work describes the synthesis and investigation

of Ir(I) complexes with cyclooctadiene-1,5 (cod) and  $\beta$ -diketonate ligands L ( $R^1C(O)CHC(O)R^2$ :  $R^1 = CF_3$ ,  $R^2 = CF_3$  (hfac) **1**, Me (tfac) **2**;  $'Bu$  (ptac) **3**, Ph (btfac) **4**,  $R^1 = R^2 = Me$  (acac) **5**,  $'Bu$  (thd) **6**). The goal of our work was studying the influence of ligands on the thermal properties of considered complexes.

Compounds **1–6** were synthesized at inert atmosphere in two steps with separation of  $[Ir(cod)Cl]_2$  as an intermediate product. Complexes **3** and **4** were obtained for the first time. In the case of complexes **1–4** with fluorinated  $\beta$ -diketonate ligands, the highest yields were achieved using solid alkali metal salts of  $\beta$ -diketonates whereas the best way to obtain compounds **5** and **6** is the generation of alkali metal  $\beta$ -diketonates *in situ*. The yields of complexes were achieved in the interval 90–95%. All compounds alkali metal salts of  $\beta$ -diketonates were characterized by elemental analysis, IR- and  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy, and powder X-ray diffraction. Crystal structures of complexes **2–4** and **6** were determined by single-crystal XRD.

Thermal properties of complexes **1–6** in condensed phase were investigated by thermogravimetry (TG/DTA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Thermogravimetry (TG/DTA) investigation was carried out using thermobalances Netzsch TG 209 F1 Iris (He, 20  $mL \cdot min^{-1}$ , 298–883 K). For all compounds, mass loss occurs in single step. It should be noticed that transfer into gas phase compounds **1**, **2** and **6** was almost completely (mass loss > 98%) whereas the evaporation of other complexes is accompanied by decomposition processes (mass loss is 95.8%, 87.6% and 91.5% for **3**, **4** and **5** respectively). The following volatility row could be established on the base of 50% mass loss temperature for  $[Ir(cod)(L)]$  complexes:

$$L = hfac \mathbf{1} (454 \text{ K}) > tfac \mathbf{2} (479 \text{ K}) \approx ptac \mathbf{3} (483 \text{ K}) > acac \mathbf{5} (496 \text{ K}) > thd \mathbf{6} (520 \text{ K}) > btfac \mathbf{4} (550 \text{ K}).$$

So, the volatility increases when the fluorinated substituents introducing in  $\beta$ -diketonate ligand (compounds **1**, **2**, **3**) whereas existence of Ph group leads to the decrease of volatility (compound **4**); these observations are typical for volatile  $\beta$ -diketonate complexes. A feature of complexes under study is the decrease of the volatility when Me-substituent in  $\beta$ -diketonate ligand is replaced by  $'Bu$  one (complexes **5** and **6**) while the introduction of the last group mostly facilitates the transition into the gas phase. The explanation of the fact observed might be associated with strengthening the van der Waals interactions between the molecules.

DSC investigation was performed using a Setaram DSC 111 (0.5–1.0  $K \cdot min^{-1}$ , sample mass 13–25 mg). The results are presented in the Table 1. All compounds have no any phase transitions up to melting. Complex **6** melts with the decomposition at  $(442.0 \pm 0.5)$  K. It should be noted the close values of melting enthalpy for compounds **1**, **2**, **4** and **5**; this fact correlates with structural data that established similar crystalline structure of these complexes.

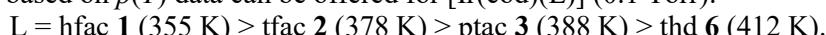
**Table 1.** Thermodynamic parameters of melting of complexes **1–5**

Compound	$T_{fus}$ , K	$\Delta_{fus}H$ , $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_{fus}S$ , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Ir(cod)(hfac) <b>1</b>	$391.0 \pm 0.5$	$20.0 \pm 0.3$	$51.2 \pm 0.4$
Ir(cod)(tfac) <b>2</b>	$387.5 \pm 0.5$	$18.8 \pm 0.4$	$48.6 \pm 0.5$
Ir(cod)(ptac) <b>3</b>	$403.0 \pm 0.5$	$14.1 \pm 0.3$	$35.0 \pm 0.5$
Ir(cod)(btfa) <b>4</b>	$423.9 \pm 0.5$	$22.6 \pm 0.4$	$53.4 \pm 0.5$
Ir(cod)(acac) <b>5</b>	$428.5 \pm 0.5$	$21.0 \pm 0.4$	$49.1 \pm 0.5$

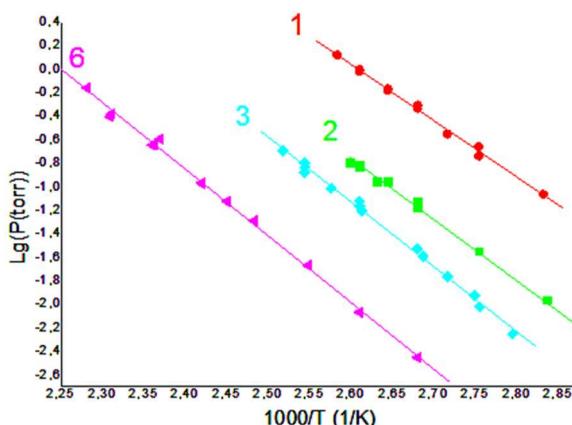
Thermal properties of complexes **1–6** in gas phase were investigated by *in situ* high temperature mass spectrometry and thenzimetry.

The temperature dependences of saturated vapor pressure for compounds **1**, **2**, **3** and **5** were measured by flow (transpiration) method (Figure, Table 2). Using  $p(T)$  dependencies the enthalpy and entropy of sublimation were calculated (Table 2). It should be mentioned that during

experiments the values of loss and rise in mass of the substance in the heated and cold zones respectively were practically identical with expect of complex **2**. This indicates that the complexes **2** possess not very high thermal stability within the studied temperature range. The following volatility row based on  $p(T)$  data can be offered for  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  (0.1 Torr):



The results obtained are in a good agreement with the TG data.



**Figure.** Temperature dependences of saturated vapor pressure of complexes **1–3** and **6**

**Table 2.** Thermodynamic parameters of vaporization processes for complexes **1–3**, **6**, normalized to the mean temperature ( $T^*$ ) in the examined interval ( $\Delta T$ )

Compound	$\Delta T$ , K	$N^*$	$\ln(p/p_0) = A - B/T$		$\Delta_v H(T^*)$ , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_v S(T^*)$ , $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
			$A$	$B$		
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})] \mathbf{1}$	353–387	12	22.16	11039	$92 \pm 2$	$184 \pm 6$
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})] \mathbf{2}$	343–385	19	23.18	12129	$101 \pm 2$	$192 \pm 7$
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})] \mathbf{3}$	363–397	14	23.64	12643	$105 \pm 2$	$197 \pm 5$
$[\text{Ir}(\text{cod})(\text{thd})] \mathbf{6}$	373–438	14	22.74	13055	$109 \pm 2$	$189 \pm 4$

\*  $N$  – number of points

Mass spectrometric study was performed using the time-of-flight mass spectrometer equipped with the special input system to study the volatile organometallic compounds. Upon reaching the decomposition onset temperature, the intensities of the molecular ion peaks are decreased while intensities of the peaks of decomposition products are increased. Compounds **2–5** do not exhibit sharp decrease that may indicate their relatively poor stability in the condensed phase at isothermal conditions (under vaporization). To this point, **1** has the best vaporisation stability; thermal decomposition of vaporized compound begins at  $T > 593$  K. The vapours of compound **6** exhibit the highest thermal stability, probably, due to the steric effects caused the presence of bulky  $\beta\text{-Bu}$ -groups in  $\beta$ -diketonate ligand. Also, the process of thermal decomposition of **1** vapor on the heating substrate was investigated. The temperature interval and the main gaseous products were determined; the possible scheme of the process was proposed.

The obtained data are useful to choose the precursor and corresponding temperature conditions for MOCVD experiments.

The work was financially supported by the Council on the Grants from the President of the Russian Federation (SP-3215.2016.4).

- [1] M. Schaldach. *Electrotherapy of the heart*. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [2] L.A. Geddes, R. Roeder. *Ann. Biomed. Eng.*, 2003. V. 31. P. 879.
- [3] A. Cowley. *Platinum Metals Rev.*, 2011. V. 55. P. 98.
- [4] S.F. Cogan. *Ann. Biomed. Eng.*, 2008. V. 10. P. 275.
- [5] T.D. Kozai, N.A. Alba, H. Zhang, N.A. Kotov, R.A. Gaunt, X.T. Cui. In *Nanotechnology and neuroscience: nano-electronic, photonic and mechanical neuronal interfacing*. New York: Springer-Verlag, 2014. P. 71.
- [6] N.P. Aryan, H. Kaim, A. Rothermel. *Stimulation and recording electrodes for neural prostheses*. New York: Springer International Publishing, 2015.
- [7] V.Yu. Vasilyev, N.B. Morozova, T.V. Basova, I.K. Igumenov, A. Hassan. *RSC Adv.*, 2015. V. 5. P. 32034.

**KISELEVA V.I. DSC-ANALYSIS OF THERMODYNAMIC PARAMETERS FOR NATIVE AND MODIFIED AMYLOPECTIN MAIZE STARCHES COMPLEXED WITH PHOSPHATIDYLCHOLINE AND LYSOPHOSPHATIDYLCHOLINE**

**Kiseleva V.I., Semenova M.G.**

Russian Federation, Moscow, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS  
e-mail: [kiseleva.valentina@gmail.com](mailto:kiseleva.valentina@gmail.com)

*High-sensitivity Differential Scanning Microcalorimetry (HS-DSC) was used to study the physico-chemical properties of native and modified waxy maize starches and their complexes with phosphatidylcholine and lysophosphatidylcholine. DSC-analysis allowed one to evaluate the thermodynamic parameters of starch crystal surface. It was shown that different modifications (physical, chemical, biochemical) of starches lead to the structural reorganization of starch biopolymers, resulting particularly in the increase of the melting temperature of starch crystalline structures.*

**АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСОВ НАТИВНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИЛОПЕКТИНОВЫХ КУКУРУЗНЫХ КРАХМАЛОВ С ФОСФАТИДИЛХОЛИНОМ И ЛИЗОФОСФАТИДИЛХОЛИНОМ МЕТОДОМ ДСК**

**Киселёва В.И., Семёнова М.Г.**

Россия, г. Москва, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
e-mail: [kiseleva.valentina@gmail.com](mailto:kiseleva.valentina@gmail.com)

*Для анализа физико-химических свойств нативных и модифицированных крахмалов восковидной кукурузы и их комплексов с фосфатидилхолином и лизофосфатидилхолином использовали метод высокочувствительной дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. Анализ данных ДСК показал, что различные способы модификации крахмалов (физические, химические, биохимические) приводят к структурной реорганизации биополимеров крахмала, что выражается, в частности, в повышении температуры плавления кристаллических структур крахмальных гранул.*

По данным диетологов рацион питания населения России характеризуется дефицитом ряда биологически активных соединений, в частности, полиненасыщенных

жирных кислот – ПНЖК ( $\omega$ -3 и  $\omega$ -6). ПНЖК являются незаменимыми, то есть не синтезируемыми в организме компонентами, потребность в которых может быть удовлетворена только за счет пищи. Важнейшим биологическим свойством ПНЖК является их участие в качестве структурных элементов в таких высокоактивных в биологическом отношении комплексах как фосфолипиды, липопротеиды и др. Кроме того, ПНЖК – необходимый элемент в образовании клеточных мембран, миelinовых оболочек, соединительной ткани и др. Однако, препятствием к использованию фосфолипидов в питании является их быстрая окисляемость, последующее накопление окисленных компонентов в обогащенных продуктах и их порча. В настоящее время стоит задача разработки научных основ производства функциональных продуктов питания, обогащенных незаменимыми ПНЖК в адекватном количестве и в наиболее биодоступной форме.

Для защиты и дополнительной стабилизации полиненасыщенных жирных кислот, фосфолипидов от окисления и деградации используется метод микрокапсулирования пищевыми биополимерами. Микрокапсулирование позволяет не только защитить активные вещества от влияния внешней среды, но и сохранить степень биоактивных веществ на длительный период.

Крахмал является одним из перспективных функциональных биополимеров для микрокапсулирования. Это обусловлено наличием широкого спектра природных типов крахмала с различной структурой и возможностью их биохимической, химической и физической модификации. В настоящее время наиболее широкое применение в качестве капсулирующего агента получил крахмал восковидной кукурузы, обладающий высокой молекулярной массой, хорошо разветвленной структурой, но при этом низкой температурой плавления, что позволяет создавать оптимальные производственные технологии.

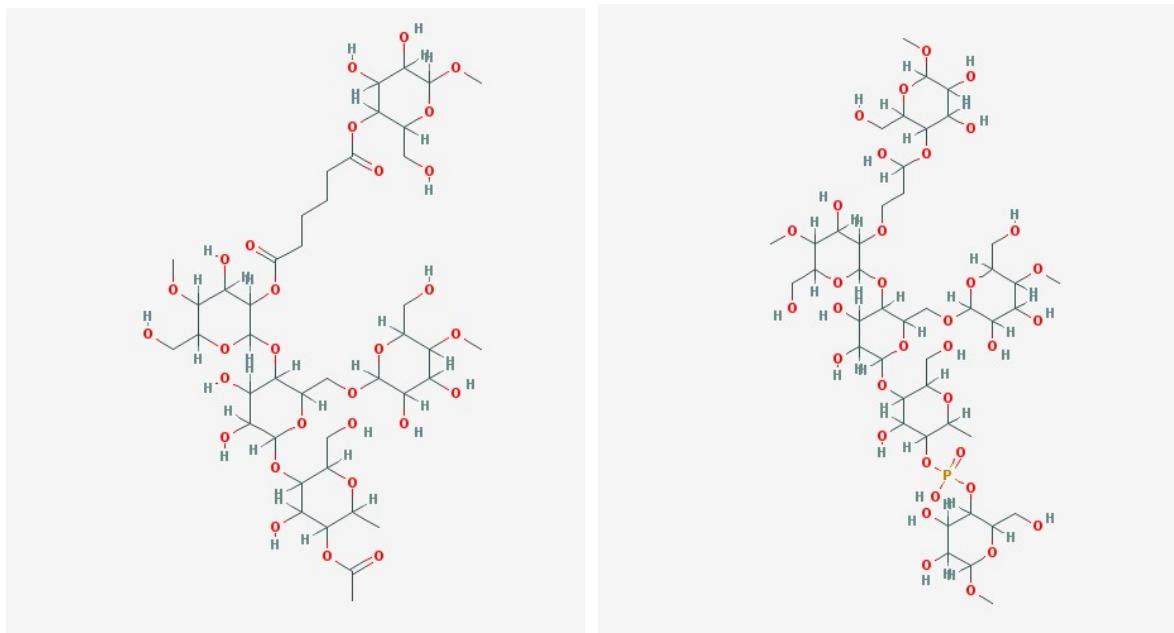
Целью данной работы было выявление структурных особенностей крахмалов восковидной кукурузы, образующих комплексы с липосомами фосфатидилхолина и лизофосфатидилхолина сои. Нативные и модифицированные крахмалы восковидной кукурузы были исследованы с помощью метода высокочувствительной дифференциальной сканирующей микрокалориметрии. Для изучения фазовых переходов в биополимерах, липосомах фосфолипидов, а также в полученных супрамолекулярных комплексах биополимеров и полиненасыщенных липидов был использован дифференциальный сканирующий калориметр ДАСМ-4 (Пущино, Россия). Условия проведения эксперимента: концентрация 0.3% дисперсия крахмала, диапазон нагрева 20–120°C, скорость нагрева 2°C·мин<sup>-1</sup>, избыточное давление 2 атм.

Рассмотрено влияние физических, химических, биохимических способов модификации на структурные и термодинамические параметры, характеризующие поверхность торцевой грани крахмальных кристаллов (кооперативная единица плавления, свободная энергия, энталпия и энтропия плавления).

В работе использовали образцы химически модифицированных крахмалов, в частности, дикрахмаладипат ацетилированный, дикрахмалфосфат оксипропилированный, полученные на основе амилопектинового кукурузного крахмала (рис. 1), кроме того, данные крахмалы были подвергнуты дополнительной биохимической модификации ферментами. Гидролиз суспензии крахмала (1% вес/объем) проводили смесью ферментов  $\alpha$ -амилазы (10% вес/объем) и амилоглюказидазы (E : S = 1 : 1000) в течение 1 и 4 часов.

### Дикрахмаладипат ацетилированный

### Дикрахмалфосфат оксипропилированный «сшитый»



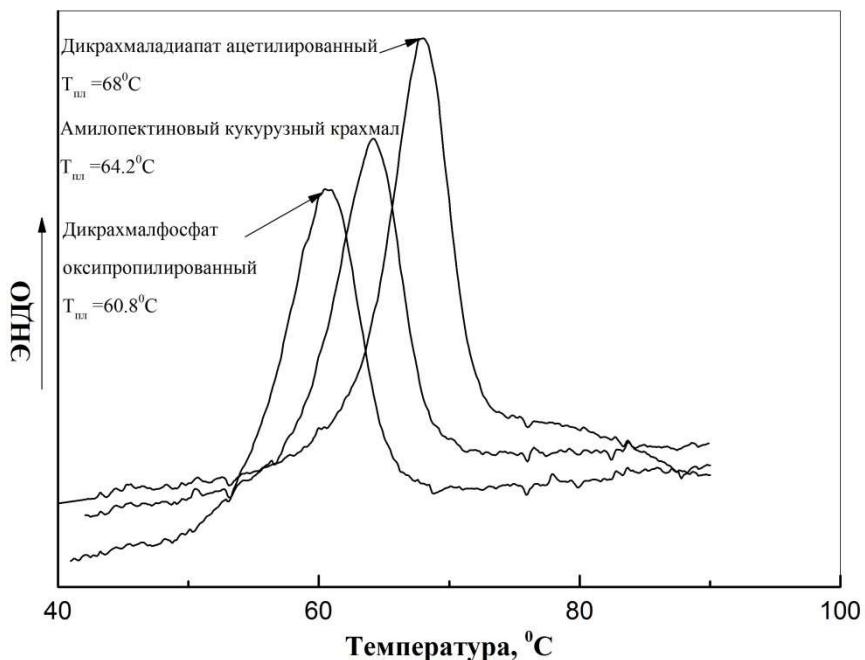
**Рисунок 1.** Структурные формулы химически модифицированных крахмалов

На рис. 2 представлены типичные ДСК-кривые крахмалов. Сшивание адипиновой кислотой с последующей этерификацией ацетангидридом приводит к повышению температуры плавления, напротив обработка сшитого фосфатом крахмала окисью пропилена приводит к уменьшению температуры плавления (рис. 2).

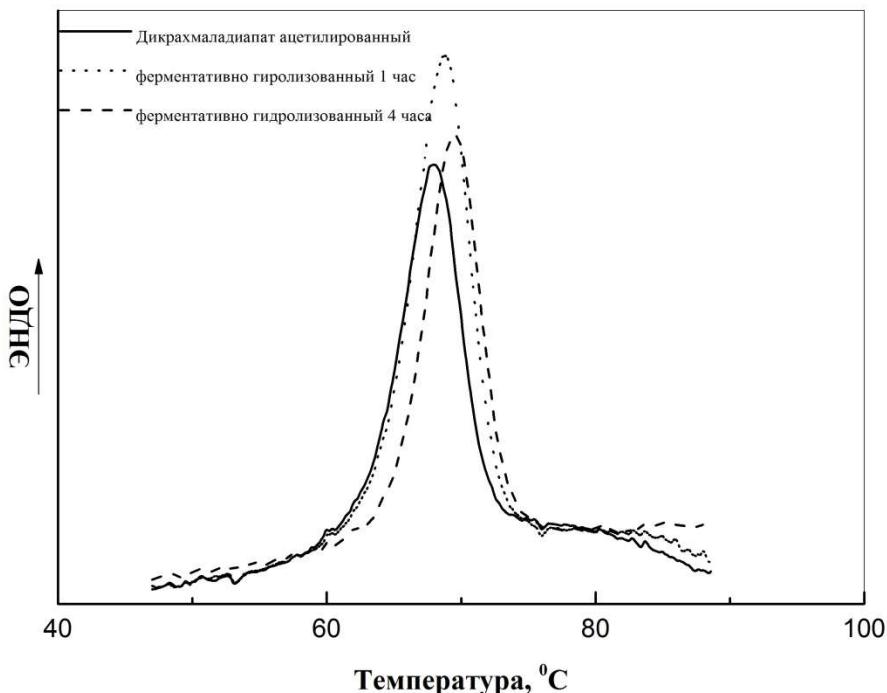
В случае дополнительной модификации крахмалов посредством ферментативного гидролиза (рис. 3) температура плавления повышается, то есть кристаллическая структура крахмальных гранул становится более упорядоченной в результате удаления дефектных участков.

Также оценены термодинамические параметры плавления комплексов фосфатидилхолин (лизофосфатидилхолин) – крахмал, используемых в функциональных пищевых коллоидных системах.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (№ 14-16-00102).



**Рисунок 2.** ДСК-кривые нативного и химически модифицированного восковидного (амилопектинового) кукурузного крахмала



**Рисунок 3.** ДСК-кривые ацетилированного дикрахмаладиапата до и после ферментативного гидролиза

# **LÓRINCZY D. RESOLVING THE SIMILARITIES AND DIFFERENCES BETWEEN THE EFFECT OF STRUCTURALLY DIFFERENT ACTIN BINDING PROTEINS ON THE STRUCTURE AND DYNAMICS OF MONOMERIC ACTIN**

**Hild G.<sup>1,2</sup>, Takács-Kollár V.T.<sup>1</sup>, Nyitrai M.<sup>1,3,4</sup>, Lórinczy D.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Hungary, Pécs, Department of Biophysics, Medical School, University of Pécs

<sup>2</sup>Hungary, Pécs, Department of Radiology, Medical School, University of Pécs

<sup>3</sup>Hungary, Pécs, Szentágothai Research Center, University of Pécs

<sup>4</sup>Hungary, Pécs, MTA-PTE Nuclear-Mitochondrial Interactions Research Group, University of Pécs

e-mail: denes.lorinczy@aok.pte.hu, miklos.nyitrai@aok.pte.hu

*The effect of twinfilin and toxofilin on Ca-G-actin was characterised by differential scanning calorimetry. Twinfilin increased the thermodynamic stability of the monomeric actin. Even a small amount of toxofilin could effectively change the equilibrium state of the twinfilin-actin complex. It is possible to conclude that toxofilin can bind not only to the actin monomers but can effectively influence the work of other actin binding proteins as well.*

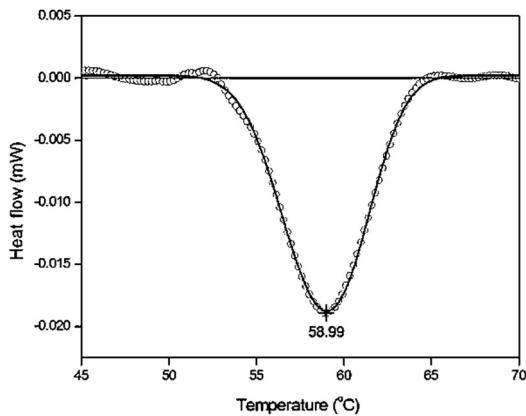
The actin cytoskeleton is involved in many processes within eukaryotic cells [1]. The structure and dynamics of the cytoskeleton are controlled by a large number of actin binding proteins. In our work the effects of two actin binding proteins (twinfilin and toxofilin) on actin monomers were studied by a biophysical method.

Twinfilins are 37–40 kDa actin-binding proteins composed of two ADF-homologous domains connected by a short linker region [2]. Twinfilins have several isoforms from yeast to mammals. Twinfilins are actin monomer binding and sequestering proteins with a key function in the regulation of actin filaments' assembly and disassembly [3, 4]. The affinity of twinfilin to actin monomers is around  $0.16 \pm 0.1 \mu\text{M}$  [5].

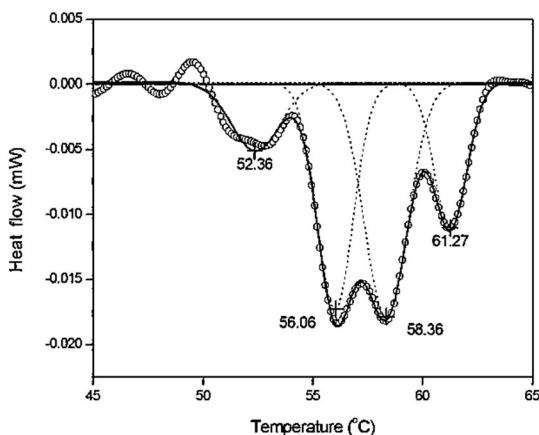
One of the most abundantly expressed protein of *Toxoplasma gondii* is the 27 kDa-sized toxofilin. *T. gondii* is an intracellular parasite, which can utilise the actin cytoskeleton of the host cells for their own purposes [6]. The 245 amino acid long protein can bind to actin monomers and to the ends of the actin filaments as well [7, 8]. The actin monomer pool of the host cell is actively used during the invasion of the parasite. It was proved that the secretion of toxofilin has key role during the invasion [6]. The affinity of toxofilin to actin monomers is around  $4.1 \pm 1.7 \mu\text{M}$  [9].

In our work we studied the effect of mouse twinfilin-1 (TWF-1) and the actin-binding site of toxofilin (toxofilin<sub>69-196</sub>) on the monomeric actin. Our previous results demonstrated that both of these actin binding proteins have similar functional properties [5, 9]. TWF-1 and toxofilin inhibit the nucleotide exchange on G-actin. The shift of the nucleotide binding cleft on actin into a closed conformational state was observed in the presence of twinfilin and toxofilin as well [5, 9]. The thermodynamic properties of actin monomer were investigated with differential scanning calorimetry in the presence of TWF-1 and toxofilin. We studied the collective effects of this actin binding protein on the thermodynamic properties of monomeric actin. In the presence of twinfilin the actin monomer shifted to a thermodynamically stable conformation ( $T_{\text{fus}} = 58.99^\circ\text{C}$ ) in complex with the twinfilin. It was not possible to identify the free actin monomers in the sample during this measurement (Fig. 1).

When a small amount of toxofilin (2  $\mu\text{M}$ ) was introduced in the sample (23  $\mu\text{M}$  actin with 23  $\mu\text{M}$  twinfilin) the equilibrium state of the twinfilin-actin complex was disturbed (Fig. 2). The free monomers ( $T_{\text{fus}} = 56.06^\circ\text{C}$ ) were separated from the twinfilin-actin complex ( $T_{\text{fus}} = 58.36^\circ\text{C}$ ) while an extra peak at  $T_{\text{fus}} = 61.27^\circ\text{C}$  emerged on the thermal transition curve. It was proved before that the peak at  $61.27^\circ\text{C}$  may belongs to the toxofilin-actin complex [9].



**Figure 1.** The effect of 23  $\mu\text{M}$  twinfilin on 23  $\mu\text{M}$  Ca-G-actin. The  $T_{\text{fus}} = 58.99^\circ\text{C}$  belongs to the twinfilin-actin complex



**Figure 2.** The effect of 2  $\mu\text{M}$  toxofilin on the twinfilin-actin complex following the incubation of 23  $\mu\text{M}$  twinfilin with 23  $\mu\text{M}$  Ca-G-actin. The  $T_{\text{fus}} = 61.27^\circ\text{C}$  probably belongs to the toxofilin-actin complex, the  $T_{\text{fus}} = 58.36^\circ\text{C}$  belongs to the twinfilin-actin complex while the  $T_{\text{fus}} = 56.06^\circ\text{C}$  can be related to the free monomers in the sample

It is possible to conclude from the results that toxofilin can bind not only to the actin monomers but can effectively alter the equilibrium state of actin with other actin binding proteins as well. Our results can help to understand in more details the molecular aspects of the regulation of the G-actin pool in the host cells under the simultaneous control of different effectors from specific species.

- [1] T.D. Pollard, J.A. Cooper. *Science*, 2009. V. 326. P. 1208.
- [2] S. Palmgren, M. Virtainen, P. Lappalainen. *Journal of Cell Science*, 2002. V. 115. P. 881.
- [3] B.L. Goode, D.G. Drubin, P. Lappalainen. *The Journal of Cell Biology*, 1998. V. 142. P. 723.
- [4] M.K. Virtainen, E.M. Sarkkinen, T. Matilainen, M. Salminen, P. Lappalainen. *The Journal of Biological Chemistry*, 2003. V. 278. P. 34347.
- [5] V.T. Takács-Kollár, M. Nyitrai, G. Hild. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2016. V. 1864. P. 840.
- [6] V. Delorme-Walker, M. Abrivard, V. Lagal, K. Anderson, A. Perazzi, V. Gonzalez, C. Page, J. Chauvet, W. Ochoa, N. Volkmann, D. Hanein, I. Tardieu. *Journal of Cell Science*, 2012. V. 125. P. 4333.

- [7] O. Poupel, H. Boleti, S. Axisa, E. Couture-Tosi, I. Tardieu. *Molecular Biology of the Cell*, 2000.  
V. 11. P. 355.
- [8] V. Delorme, X. Cayla, G. Faure, A. Garcia, I. Tardieu. *Molecular Biology of the Cell*, 2003.  
V. 14. P. 1900.
- [9] L. Czimbalek, V. Kollár, R. Kardos, D. Lőrinczy, M. Nyitrai, G. Hild. *FEBS Letters*, 2015.  
V. 589. P. 3085.

## **MARIKHIN V.A. SPECIFIC FEATURES OF PHASE TRANSITIONS IN LONG-CHAIN MOLECULAR CRYSTALS**

**Marikhin V.A., Egorov V.M., Myasnikova L.P.**

Russian Federation, St. Petersburg, Ioffe Physical Technical Institute, Russian Academy of Sciences

e-mail: [V.Marikhin@mail.ioffe.ru](mailto:V.Marikhin@mail.ioffe.ru)

*A quantitative analysis of the I and II order phase transitions in the homologous series of long-chain crystals of n-alkans, alcano-alcohols, alcano-diols, mono- and dicarboxylic acids is carried out for the first time. An analysis of DSC endothermic profiles is performed within the theory of diffuse (Λ-shaped) phase transitions and within the Landau theory. It is shown that the phase transitions can be analyzed on the base of a model structural system, containing the kinetic units made-up of methylene and the end groups.*

## **СПЕЦИФИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

**Марихин В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П.**

Россия, С.-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

e-mail: [V.Marikhin@mail.ioffe.ru](mailto:V.Marikhin@mail.ioffe.ru)

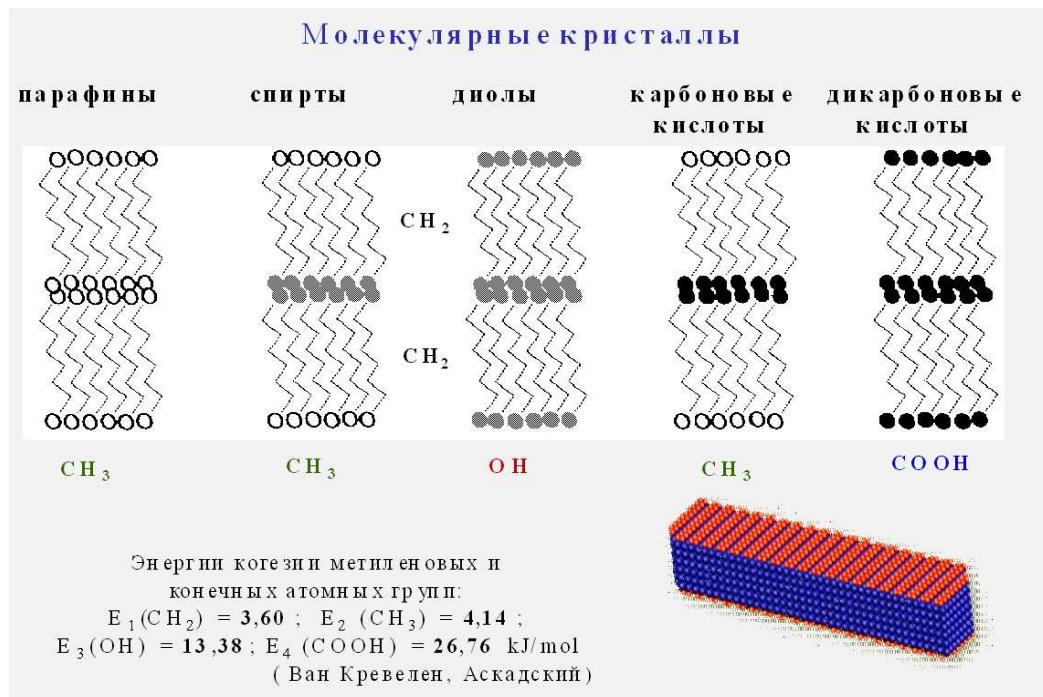
*Впервые выполнен количественный анализ фазовых переходов I и II рода в гомологических рядах длинноцепочечных кристаллов нормальных парафинов, спиртов, алканодиолов, моно- и дикарбоновых кислот. Анализ формы эндо-пиков ДСК проводился на основе теории размытых (Λ-образных) фазовых переходов и теории Ландау.*

*Показано, что фазовые переходы могут анализироваться на основе структурной модельной системы, включающей кинетические единицы из метиленовых и концевых групп.*

Впервые выполнен полный количественный анализ специфики фазовых переходов в гомологических рядах (рис. 1) длинноцепочечных кристаллов нормальных парафинов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , спиртов  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , алканодиолов  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , моно-  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  и дикарбоновых кислот  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  [1-4]. Изменением длины метиленовых отрезков  $(\text{CH}_2)_n$  варьировали объемную энергию кристаллов. Изменение типа и количества концевых групп ( $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$ ) влияло на поверхностную энергию кристаллов, особенно, при образовании водородных связей между гидроксильными (OH) или карбоксильными (COOH) группами.

Как следует из данных, приведенных в многочисленных работах, переход молекулярных кристаллов из кристаллического состояния в расплав может представлять собой двухэтапный процесс, включающий твердофазный структурный переход и непосредственно плавление. На ДСК-кривых, получаемых при нагревании образцов

молекулярных кристаллов, обычно имеют место два эндотермических пика, обусловленных этими процессами. Использование метода Иллера [5] позволило устранить методические ошибки, имеющиеся в большинстве опубликованных работах, и отнести твердотельный фазовый переход к структурному переходу первого рода, а плавление – к переходу типа порядок – беспорядок второго рода.



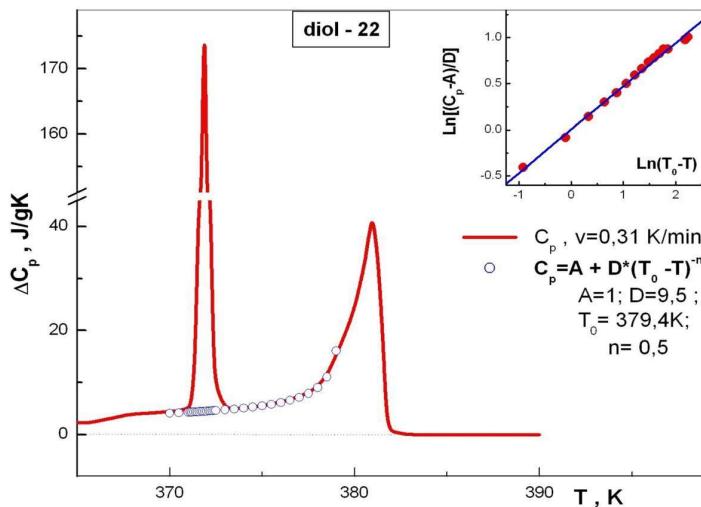
**Рисунок 1.** Схематическое изображение гомологических рядов молекулярных кристаллов на основе метиленовых последовательностей

Впервые проведен анализ формы пиков для двух переходов (рис. 2). Анализ температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  перехода типа порядок – беспорядок проводился на основе теории Ландау [6] для фазовых переходов второго рода. Оказалось, что для низкотемпературного плеча пика плавления в соответствии с теорией справедлива зависимость  $C_p(T) = A + D(T_0 - T)^\alpha$ , где  $A, D$  – константы,  $T_0$  – температура фазового перехода,  $\alpha = 0.5$ .

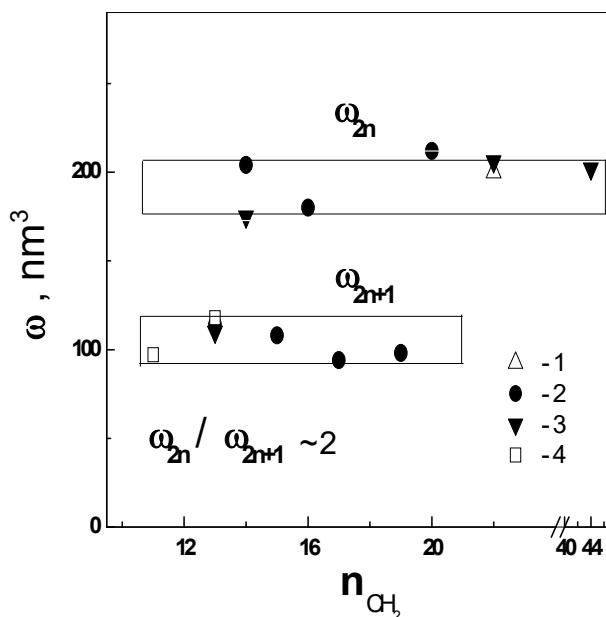
Анализ формы пика твердотельного перехода проводился на основе теории самосогласованного поля применительно к  $\square$ -образным размытым переходам первого рода [7, 8]. Было обнаружено удовлетворительное соответствие экспериментальных данных с теоретическим соотношением для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде  $\Delta C_p(T) = 4\Delta C_m \cdot \exp[B(T - T_0)/T_0] \cdot [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^2$ ,  $C_m$  – максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ ,  $B$  – атермический параметр.

Параметр  $B$  содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с амплитудой пика теплоемкости  $\Delta C_m = q_o \cdot B / 4T_0$ , где  $q_o$  – теплота превращения, и элементарным объемом ( $\omega$ ) превращения  $B = \omega \rho q_o / kT_0$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\rho$  – плотность. Параметр  $\omega$  определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы флуктуационно возникающих наноразмерных зародышей новой фазы в объеме исходной с последующим постепенным их ростом за короткие промежутки времени в узком интервале изменения температуры. Оказалось, что

элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы, связанные с твердотельным переходом, зависят от четности  $n$  – числа метиленовых групп в молекуле. Так, для четных  $n$  объемы  $\omega$  составляют  $\sim 200 \text{ nm}^3$ , а для нечетных  $n \sim 100 \text{ nm}^3$ , в которых содержится от  $\sim 200$  до  $500$  молекул, соответственно для нечетных и четных  $n$ , то есть область превращения захватывает весьма большой домен. Форма или габитус этого домена или зародыша новой фазы определяются соотношением торцевой и боковой поверхностными энергиями кристалла, состоящего из стопок ламелей.



**Рисунок 2.** Зависимости  $C_p$  от  $T$  1,22-докозандиола: кружочки – расчетные значения; вставка: сравнение экспериментальной (кружочки) и расчетной зависимости в двойных логарифмических координатах



**Рисунок 3.** Зависимость элементарного объема  $\omega$  от числа углеродных атомов в цепи  $n$ .  
1 – парафины, 2 – спирты, 3 – диолы, 4 – кислоты

Показано, что зависимость свойств молекулярных кристаллов от длины цепи может анализироваться на основе модельной системы, включающей кинетические единицы из метиленовых и концевых групп. В частности, толщина макрокристалла  $L$  определяется соотношением  $L = \omega^{1/3} \cdot (E_{\text{кв}} / E_{\text{к1}})^{2/3}$ , где  $E_{\text{к1}}$  и  $E_{\text{кн}}$  – энергии когезии метиленовой группы и концевых групп, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-00493).

- [1] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, N. Nakamura. *ФТТ*, 2009. Т. 51. № 10. С. 2006.
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *ФТТ*, 2011. Т. 53. С. 2010.
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомол. соед.*, 53, 2011. Т. 10. С. 1722.
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *ФТТ*, 2013. Т. 55. С. 975.
- [5] K. Illers. *Eur. Polym. J.*, 1974. V. 10. P. 911.
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [7] М. Фишер. Природа критического состояния. М.: Мир, 1973. 240 с.
- [8] Г.А. Малыгин. УФН, 2001. Т. 171. № 2. С. 187.

## MIROSHNICHENKO E.A. TERMODYNAMICS OF VAHJRIZATION OF SOME BIPHENYLS FORMATION AND REORGANIZATION ENTHALPIES OF RADICALS

Pashchenko L.L.<sup>1</sup>, Miroshnichenko E.A.<sup>2</sup>, Kon'kova T.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Russia, Moscow, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University,  
e-mail: [lara.paschenko@gmail.com](mailto:lara.paschenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Russia, Moscow, Semenov Institute of Chemical Physics RAS,  
e-mail: [eamir02@mail.ru](mailto:eamir02@mail.ru)

*Temperature dependences of the vaporization enthalpies,  $\Delta_v H_m^0$  were determined for some biphenyls. On the base of “double the difference” method the novel scheme for formation enthalpies of aromatic radicals calculations have been suggested. Using fundamental equations of the chemical physics, the new calculation method is offered to determine the energies of reorganization of molecules fragments into radicals. Formation enthalpies of radicals, a namely biphenyl, biphenyl-oxide and phenyl-oxide are determined. Reorganization energies of these radicals and bond dissociation energies are calculated.*

## ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ БИФЕНИЛОВ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕСТРОЙКИ РАДИКАЛОВ

Пашченко Л.Л.<sup>1</sup>, Мирошниченко Е.А.<sup>2</sup>, Конькова Т.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
e-mail: [lara.paschenko@gmail.com](mailto:lara.paschenko@gmail.com)

<sup>2</sup>Россия, Москва, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
e-mail: [eamir02@mail.ru](mailto:eamir02@mail.ru)

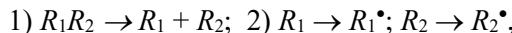
*Определены температурные зависимости энталпий парообразования некоторых производных бифенила. Предложен двойной разностный метод расчета энталпий образования ароматических радикалов и энергий диссоциации связей. На основе фундаментальных уравнений химической физики предложен метод определения энергий перестройки фрагментов молекул в радикалы, в том числе для ароматических соединений. Определены энталпии образования радикалов бифенила, дифенилоксида и фенилоксида.*

Рассчитаны энергии перестройки этих радикалов, а также бензола и 4-, 3- и 2-пиридиолов; определены энергии химических связей в ароматических соединениях.

Энергии диссоциации связей,  $D$ , и энталпии образования радикалов,  $\Delta_f H^\circ(R^\bullet)$  – важнейшие энергетические характеристики молекул и радикалов, связаны с энталпией образования вещества,  $\Delta_f H^\circ(R_1R_2)$ , уравнением

$$D(R_1 - R_2) = \Delta_f H^\circ R_1^\bullet + \Delta_f H^\circ R_2^\bullet - \Delta_f H^\circ(R_1R_2) \quad (1)$$

Фундаментальные уравнения химической физики содержат представление Н.Н. Семенова [1] о том, что мономолекулярный радикальный процесс разложения соединения  $R_1R_2$  по связи  $R_1 - R_2$  происходит в две стадии:



где  $R_1$  и  $R_2$  – фрагменты молекул, а  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$  – радикалы, на которые распадается исследуемое соединение. При переходе от фрагмента молекулы  $R$  к радикалу  $R^\bullet$  выделяется (поглощается) энергия перестройки фрагмента молекулы в радикал,  $\varepsilon$  (называемая обычно “энергией перестройки радикала”)

$$E = D(R_1 - R_2) - \varepsilon_{R1} - \varepsilon_{R2}; \quad \Delta_{at}H = \Sigma \Delta_f H_{(at)} - \Delta_f H^\circ = \Sigma E_i, \quad (2)$$

где  $\Delta_{at}H$  – энталпия атомизации соединения (величина обратная энталпии образования из атомов);  $E_i$  – средние термохимические энергии связей;  $\varepsilon_{R1}$  и  $\varepsilon_{R2}$  – энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы. Непосредственно из уравнения (2) невозможно определить энергию диссоциации связей, так как неизвестны энергии перестройки фрагментов молекул в радикалы  $\varepsilon_R$ .

На первом этапе определяем величины разностей энталпий атомизации производных для исследуемых циклических ароматических соединений,  $P(R)_{CYC}$ , и разностей энталпий атомизации соответствующих производных известных реперных циклических ароматических соединений,  $P(R)_{CYC'}$ .

$$\begin{aligned} P(R)_{CYC} &= \Delta_{at}H(R_1R_2)_{CYC} - \Delta_{at}H(R_1R)_{CYC}, \\ P(R)_{CYC'} &= \Delta_{at}H(R_3R_2)_{CYC'} - \Delta_{at}H(R_3R)_{CYC'}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $R_1$  – исследуемый ароматический радикал;  $R$  – атом водорода или группа (радикал), замещающая группу  $R_2$ ;  $R_3$  – ароматический радикал из реперного соединения;  $\Delta_{at}H(R_1R_2)_{CYC}$ ;  $\Delta_{at}H(R_1R)_{CYC}$ ;  $\Delta_{at}H(R_3R_2)_{CYC'}$  и  $\Delta_{at}H(R_3R)_{CYC'}$  – энталпии атомизации исследуемого ароматического соединения, его производного с другим радикалом и соответствующие величины для реперного ароматического соединения. Далее преобразуем величины  $P(R)_{CYC}$  для исследуемого цикла и  $P(R)_{CYC'}$  ранее изученного реперного цикла, в соответствии с уравнениями (2), выделяя искомую энергию связи  $E_i$  и преобразуя её в энергию диссоциации связи

$$P(R)_{CYC} - P(R)_{CYC'} = [(\Sigma E_{CYC} + D(C - R_2)_{CYC} - \varepsilon_{R2} - \varepsilon_{CYC} + \Sigma E_{R2}) - (\Sigma E_{CYC'} + D(C - R)_{CYC} - \varepsilon_R - \varepsilon_{CYC} + \Sigma E_R)] - [(\Sigma E_{CYC'} + D(C - R_2)_{CYC'} - \varepsilon_{R2} - \varepsilon_{CYC'} + \Sigma E_{R2}) - (\Sigma E_{CYC'} + D(C - R)_{CYC'} - \varepsilon_R - \varepsilon_{CYC'} + \Sigma E_R)], \quad (4)$$

где  $\Sigma E_{CYC}$ ,  $\Sigma E_{CYC'}$ ,  $\Sigma E_{R2}$  и  $\Sigma E_R$  – суммы средних термохимических энергий связей в ароматических фрагментах молекул и в радикальных группах ( $\Sigma E_{CYC} = \Sigma E_{R1}$ ;  $\Sigma E_{CYC'} = \Sigma E_{R3}$ ;  $\varepsilon_{CYC} = \varepsilon_{R1}$ ;  $\varepsilon_{CYC'} = \varepsilon_{R3}$ );  $D$  – энергии диссоциации связей. “Двойная разность” позволяет исключить неизвестные значения энергий перестройки радикалов и суммы энергий связей всех фрагментов молекул.

$$D(C - NO_2)_{CYC} = D(C - NO_2)_{CYC'} + [P(R)_{CYC} - P(R)_{CYC'}] + D(C - R)_{CYC} - D(C - R)_{CYC'} \quad (5)$$

На основе имеющихся в литературе энергий связей величину  $D(C - R)_{\text{Cyc}} - D(C - R)_{\text{Cyc}^*}$  в пределах погрешности данных для  $D$  можно принять равной нулю. Например,  $D(C - R)$  в толуоле, 1- и 2-метилнафталине, 3- и 4-метилпиридине составляют  $433.0 \pm 8.0$  кДж·моль<sup>-1</sup> [2, 3]. Тогда получим уравнение для расчета величин  $D$ :

$$D(C - R_2)_{\text{Cyc}} = D(C - R_2)_{\text{Cyc}^*} + [P(R)_{\text{Cyc}} - P(R)_{\text{Cyc}^*}]. \quad (6)$$

Банк данных по алифатическим соединениям в качестве реперных величин для расчетов производных циклических ароматических соединений невозможно использовать, так как величина  $D(C - R)_{\text{Cyc}} - D(C - R)_{\text{Cyc}^*}$  превращается в  $D(C - R)_{\text{Cyc}} - D(C - R)_{\text{alk}}$ , где  $D(C - R)_{\text{alk}}$  – энергия диссоциации связи  $C - R$  в алифатических соединениях. Эти величины в алифатических и циклических ароматических соединениях различаются более 60 кДж·моль<sup>-1</sup> [2, 3]. Для расчета энталпии образования ароматического радикала необходимо иметь термохимические данные минимум для двух соединений с исследуемым радикалом и, соответственно, для двух реперных веществ. В качестве реперных соединений использованы производные бензола, как ароматические вещества, имеющие минимальные погрешности энталпий образования, а также энталпия образования радикала фенила ( $337.2 \pm 1.3$  кДж·моль<sup>-1</sup> [4]).

Известные в настоящее время энталпии образования бифенилов в газовой фазе приведены в таблице (энталпии парообразования были определены в настоящей работе). Измерения проводились с точностью  $\leq 1\%$  на изотермическом теплопроводящем микрокалориметре Кальве согласно стандартной методике [5] в интервале температур  $323 \div 373$ (К). Среднее значение энталпий парообразования,  $\Delta_v H_m^\circ$  приведено к 298.15 К. Обработкой данных методом наименьших квадратов были получены аналитические зависимости энталпий парообразования производных бифенилов от температуры,  $\Delta_v H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \alpha + \beta (T / \text{K})$ .

Величины  $\Delta_f H_{\text{БФ}}^*(NO_2)$  представляют энталпии образования радикала бифенил-4-ила, рассчитанные по методу “двойной разности”, когда 4-нитробифенил используется как “исследуемое” соединение, а алкильные производные бифенила использованы в качестве “вспомогательных” веществ. Величины  $\Delta_f H_{\text{БФ}}^*(H)$  представляют энталпии образования радикала бифенил-4-ила, рассчитанные в том варианте, когда в качестве “исследуемого” вещества используется бифенил, а другие производные бифенила принимаются как “вспомогательные” вещества.

**Таблица.** Энталпии образования бифенилов и бифенил-4-ила, кДж·моль<sup>-1</sup>

Соединение	$\Delta_f H_{(g)}^\circ$	$\Delta_f H_{\text{БФ}}^*(NO_2)$	$\Delta_f H_{\text{БФ}}^*(H)$
Бифенил (БФ)	$179.9 \pm 2.9$	432.6	–
4-нитробФ	$154.4 \pm 7.1$	–	425.9
4-метилБФ	$143.3 \pm 1.3$	429.7	429.7
4-изо-пропилБФ	$97.2 \pm 2.5$	430.1	430.1
4- <i>трем</i> -бутилБФ	$72.0 \pm 2.8$	431.8	431.8

При получении значений  $\Delta_f H_{\text{БФ}}^*(NO_2)$  энталпия образования 4-нитробФ, как “исследуемого” вещества, не участвовала в расчетах (не влияла на эти величины), поэтому для определения средней величины энталпии образования радикала бифенил-4-ила ( $431.0 \pm 1.2$  кДж·моль<sup>-1</sup>) были использованы значения из 3 колонки. Полученная величина энталпии образования радикала приводит к энталпии образования 4-нитробФ 159.5

кДж·моль<sup>-1</sup>. То есть, предложенный расчетный метод позволяет также оценивать надежность экспериментальных данных в ряду исследованных соединений.

Энергии диссоциации связей в производных бифенила,  $D(R - \text{БФ-ил})$ , с величиной энタルпии образования радикала бифенил-4-ила составили (кДж·моль<sup>-1</sup>):  $D(H - \text{БФ-ил})$  471.2;  $D(NO_2 - \text{БФ-ил})$  305.5;  $D(\text{метил} - \text{БФ-ил})$  434.4;  $D(\text{изопропил} - \text{БФ-ил})$  421.9;  $D(\text{трет-бутил} - \text{БФ-ил})$  407.0. Для производных дифенилоксида (ДФО) имеются данные [6] по энталпиям образования в газовой фазе двух соединений  $\Delta H^\circ_{(g)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>): ДФО  $52.0 \pm 1.5$  и 4-*трет*-бутилДФО (4-ТБДФО)  $-63.3 \pm 3.0$ . Эти величины позволяют по “двойному разностному” методу в сопоставлении с “реперами” бензолом и *трет*-бутилбензолом определить энталпию образования радикала дифенилоксид-4-ила (ДФО-4-ила). Если принять в качестве “исследуемого” вещества 4-ТБДФО, то энталпия образования ДФО-4-ила составляет:  $\Delta H^\circ_{(g)} = 307.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергии диссоциации связей составили:  $D(H - \text{ДФО-4-ил})$  473.2 и  $D(\text{трет-бутил} - \text{ДФО-4-ил})$  418.4 (кДж·моль<sup>-1</sup>). Уравнения (1) и (2) могут быть использованы также для нахождения энергий перестройки радикалов. Энергия перестройки радикала фенилоксид-иля ( $C_6H_5O^\bullet$ ) была рассчитана, чтобы определить энергию перестройки радикала ДФО-4-ила. Энергия перестройки радикала фенила дает возможность определить средние термохимические энергии связей в бензole  $E(C - H) = 472.8$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $E(C - C) = 448.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

- [1] Н.Н. Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. М.: АН СССР, 1958. 686 с.
- [2] Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин. *Термохимия органических свободных радикалов*. М.: Наука, 2001. 304 с.
- [3] Y. Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. RC Press, Boca Raton, L.-N.Y., 2007, C. 1655.
- [4] W.R. Stevens, B. Ruscic, T. Baer. *J. Phys. Chem. A*, 2010. P. 13134.
- [5] Е.А. Мирошниченко, В.П. Воробьева. *ЖФХ*. 1999. 73. №3. С. 419.
- [6] А.И. Дружинина, С.М. Пименова, С.В. Таразанов, Т.Н. Нестерова, Р.М. Варушченко. *J. Chem. Thermodyn.*, 2015. 87. P. 69.

## **OSOVSKAJA I.I.THE INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PROCESSING OF CELLULOSE ON HEATS OF HYDRATION**

**Osovskaja I.I., Baikova V.S., Novoselov N.P.**

Russia, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design  
e-mail: iraosov@mail.ru

*A method is proposed modification of cellulose to create an environmentally safe technology for the production of pulp to obtain paper and chemical fibers, using physical methods of influence without the use of chemical reagents. From the standpoint of the thermodynamic method the dependence of the low temperature processing of cellulose (time, temperature, humidity) on the hydrophilicity, communication education and the formation of a capillary-porous structure of cellulose fibers. Shows the correlation of patterns obtained from physical and mechanical testing of paper.*

## **ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ**

**Осовская И.И., Байкова В.С., Новоселов Н.П.**

*Предложен способ модификации целлюлозы для создания экологически безопасной технологии подготовки целлюлозы для получения бумаги и химических волокон с использованием физических методов воздействия без применения химических реагентов. С позиций термодинамического метода установлена зависимость условий низкотемпературной обработки целлюлозы (времени, температуры, влажности) на гидрофильность, связеобразование и формирование капиллярно-пористой структуры целлюлозного волокна. Показана корреляция полученных закономерностей с физико-механическими испытаниями опытной бумаги.*

Преобладающее действие реагентов и условий выделения растительных полимеров, в частности, целлюлозы заключается в изменениях, которые претерпевает структура полимера. Сложная структура кристаллических и разупорядоченных зон, наличие энергетически неравноценной системы водородных связей во многом определяют сорбционные гидрофильные и бумагообразующие свойства целлюлозных композитов. Одним из основных современных направлений исследования в области химии высокомолекулярных соединений, в том числе и химии природных полимеров, является химическая и структурная модификация полимеров с целью улучшения и придания новых свойств.

Актуальность проблемы модификации целлюлозы диктуется необходимостью создания новейших экологически безопасных технологий переработки целлюлозы при формировании капиллярно-пористой структуры с использованием физических методов воздействия без применения химических реагентов. Одним из способов направленного изменения субмикрокристаллической структуры целлюлозы является замораживание влажных целлюлозных волокон. Неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность и бумагообразующие свойства целлюлозы при низкотемпературной обработке влажных целлюлозных волокон (влажность – 50 мас.%) связаны с отсутствием оценки роли фактора времени на данный процесс [1, 2], впервые влияние которого, было изучено и опубликовано в работе [3]. Развитием этой работы являются теоретические и экспериментальные данные, представленные в настоящем сообщении.

Целью наших исследований является получение закономерностей влияния главных факторов: времени, температуры и влажности целлюлозных волокон на формирование капиллярно-пористой структуры. С позиции термодинамического метода установлена зависимость условий низкотемпературной обработки целлюлозы на гидрофильность, сорбционную и связеобразующую способности. Объектом исследования является сульфатная белая целлюлоза (содержание  $\alpha$ -целлюлозы – 90.5%, средняя степень полимеризации – 1770).

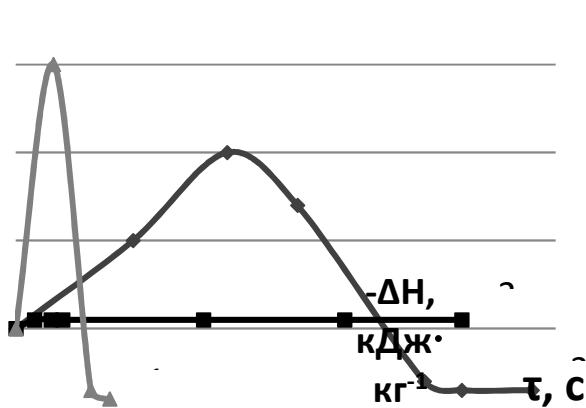
В качестве методов исследования были использованы: калориметрический метод определения интегральной теплоты взаимодействия модифицированной целлюлозы с водой ( $\Delta H$ ). Подготовка влажных целлюлозных волокон для калориметрических исследований имеет ряд особенностей методического характера, подробно изложенных в работах [3–6]; статический метод снятия изотерм сорбции паров воды ( $A$ , г/г) в широкой области относительных давлений паров воды ( $p/p_0$ ) [5]; вискозиметрический метод определения средней степени полимеризации целлюлозы (растворитель – железовиннонатриевый комплекс); градиентный метод измерения плотности целлюлозы,  $p$ ,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ , (иммерсионные среды: ортоксиол, четыреххlorистый углерод); сорбция прямого

зеленого триазокрасителя ( $a$ ,  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ); физико-механический для определения прочности опытных отливок.

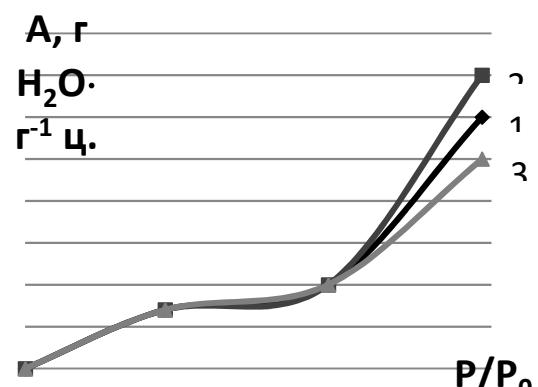
В работе показана зависимость  $\Delta H$  от различного характера взаимодействия всех типов воды: свободной, прочносвязанной, энергетически связанный. Процессы кристаллизации каждого типа воды протекают одновременно, но с различной скоростью; энергетически связанный вода замерзает при температуре много ниже  $0^\circ\text{C}$ , а 2% прочносвязанной воды не замерзает даже при  $77\text{ K}$ .

Калориметрические измерения и изотермы сорбции паров воды выявили прямую зависимость измеряемых величин от условий низкотемпературной обработки: времени ( $t$ ), температуры ( $T$ ), влажности ( $W$ ) (рис. 1, 2).

Увеличение  $\Delta H$ , сорбции паров воды при оптимальном времени низкотемпературной обработки обусловлено развитием капиллярно-пористой структуры целлюлозы. Небольшое увеличение сорбции капиллярной влаги (рис. 2) свидетельствует о преимущественной структурной перестройке внешней поверхности волокна. Однако протекающая одновременно диффузия молекул воды к центрам льдообразования приводит к высвобождению поверхностных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, способных к межмолекулярному взаимодействию. Следует указать на работу [7], в которой показано влияние поверхностной структуры целлюлозного волокна на процесс гидратации. Следствием этого процесса является образование водородных связей, снижающих сорбцию паров воды и тепловой эффект взаимодействия целлюлозы с водой. Эти выводы подтверждаются данными расчета дифференциальных термодинамических функций процесса гидратации.



**Рис. 1.** Зависимость теплоты взаимодействия целлюлозы с водой ( $\Delta H$ ) от времени замораживания  $t$ : 1 –  $77\text{ K}$ , влажность 31.5%; 2 –  $77\text{ K}$ , влажность 28.5%; 3 –  $197\text{ K}$ , влажность 37.1%



**Рис. 2.** Изотермы сорбции целлюлозы. Влажность целлюлозы – 36.2%: 1 – до замораживания; 2 –  $77\text{ K}$ , 8 с; 3 –  $77\text{ K}$ , 16 с

При времени больше оптимального, миграция воды и рост кристаллов способствуют возникновению в зоне льдообразования локальных напряжений снижающих среднюю СП на 25% и прочность моноволокна на 15.3%. Результаты физико-механических испытаний имеют выраженный экстремальный характер зависимости прочности бумаги от времени замораживания, отражающий наличие противоположно действующих процессов, а именно, улучшение связеобразующей способности волокна на начальной стадии замораживания (увеличение прочности на 40%), обусловленное ослаблением межмолекулярных связей и увеличением объема тончайших субмикроскопических

капилляров, ранее недоступных для воды, и снижение связеобразующей способности целлюлозы с увеличением времени замораживания и образования волокон с более дефектной структурой. Таким образом, высокоскоростное замораживание способствует формированию мелкопористой структуры, доступной для проникновения жидкости, и оптимальному увеличению гидратации. Результаты измерений плотности ( $\rho$  понижается с 1.60 до 1.45  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и сорбции прямого зеленого триазокрасителя (сорбция повышается с 3.7 до 5.8  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ ) согласуются с полученными закономерностями.

В работе установлено минимальное содержание воды (30%), достаточное, чтобы подвижность полимерных цепей была высока, а промежутки между цепями достаточными для группирования молекул воды и зарождения льда. Известно, что при этой концентрации воды аморфная фаза полимера находится в высокоэластическом состоянии [5]; при влажности ниже 31.5% вследствие снижения внутримолекулярной подвижности звеньев целлюлозы и уменьшения пространства для образования тетраэдрической структуры льда увеличения объема пор не происходит.

#### **Основные выводы**

1. С позиций термодинамического метода установлена зависимость условий низкотемпературной обработки целлюлозы (времени, температуры, влажности) на гидрофильность, сорбционную и связеобразующую способность.
2. Расчет дифференциальных термодинамических функций гидратации модифицированной целлюлозы указывает на структурные различия модифицированных целлюлоз, обусловленные изменением активной поверхности и количества функциональных групп при низкотемпературной обработке в различных условиях.
3. Результаты физико-механических испытаний имеют экстремальный характер зависимости прочности бумаги от условий низкотемпературной обработки целлюлозы.
4. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования условий формирования капиллярно-пористой структуры целлюлозы при получении бумаги и химических волокон.

- [1] Д.М. Фляте, Ю.Б. Грунин. *Журн. прикл. химии*, 1974. Т. 47. № 12. С. 2739.  
[2] Р.Э. Рейзиньш, М.Г. Лака. *Химия древесины*, 1980. № 5. С. 16.  
[3] I. Osovskaya, G. Poltoratsky. *Colloid & Polymer Science*, 1993. V. 93. P. 43.  
[4] И.И. Осовская, В.С. Байкова. *Хим. волокна*, 2015. № 3. С. 27.  
[5] И.И. Осовская, В.С. Байкова. *Химия растительного сырья*, 2015. № 1. С. 175.  
[6] M. Ioelovich. *SITA*, 2011. V. 13. № 1. P. 35.  
[7] E. Malm, V. Bulone, K. Wickholm, P.T. Larsson, T. Iversen. *Carbohydrate Research*, 2010. V. 345. P. 97.

## **POCHIVALOV K.V. ON THE POSSIBILITIES OF DSC METHOD IN STUDYING PHASE EQUILIBRIUM IN SEMICRYSTALLINE POLYMER – LOW MOLECULAR WEIGHT COMPONENT SYSTEMS**

**Pochivalov K.V.\*, Mizerovskii L.N.\*, Lebedeva T.N.\*, Antina L.A.\*<sup>,</sup>, Kudryavtsev Y.V.\*\*, Shandryuk G.A.\*\***

Russia, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, pkv@isc-ras.ru\*

Russia, Moscow, Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, yar@ips.ac.ru\*\*

*Basing on the analysis of DSC thermograms of a semicrystalline polymer – molecular weight component systems and their phase diagrams obtained by an optical method, a viewpoint*

*is substantiated, according to which the DSC method cannot be considered as a base for studying phase equilibrium in such mixtures.*

## **О ВОЗМОЖНОСТЯХ МЕТОДА ДСК ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР – НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПОНЕНТ**

**Почивалов К.В.\*, Мизеровский Л.Н.\*, Лебедева Т.Н.\* , Антина Л.А.\* , Кудрявцев Я.В.\*\*,  
Шандрюк Г.А.\*\***

Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, pkv@isc-ras.ru\*

Россия, Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
yar@ips.ac.ru\*\*

*На основе анализа ДСК термограмм смесей частично кристаллического полимера с низкомолекулярным компонентом и их диаграмм состояния, полученных оптическим методом, обосновывается точка зрения, в соответствии с которой метод ДСК не может рассматриваться в качестве базового при изучении фазового равновесия в таких смесях.*

Согласно традиционным представлениям, фазовое равновесие в системах частично кристаллический (ЧК) полимер – низкомолекулярный компонент принципиально не отличается от равновесия в смеси двух низкомолекулярных веществ. Специфика систем ЧК полимер – термодинамически хороший растворитель сводится к смещению точки в область крайне малой концентрации полимера и к выделению в ходе процесса кристаллизации очень дефектных кристаллов. Особенностью систем ЧК полимер – плохой растворитель является существование бинодали жидкостного равновесия над горизонтальным участком линии ликвидуса полимерного компонента, при этом правая ветвь бинодали выходит из «эвтектической» точки. Диаграммы состояния систем ЧК полимер – низкомолекулярное кристаллическое вещество трактуются как полный аналог диаграммы кристаллизации (плавления) смеси двух низкомолекулярных кристаллических веществ, содержащих «эвтектическую» точку, в которой сосуществуют три фазы: кристаллы обоих компонентов и их жидкая смесь.

Однако такая трактовка фазового равновесия в указанных смесях не корректна, поскольку в ее основе лежит неверное представление о фазовом состоянии ЧК полимеров, в соответствии с которым они однофазны (кристаллическое фазовое состояние), но существенно дефектны.

В соответствии с формулированной нами концепцией такие полимеры являются однофазными, внутренне напряженными (метастабильными), пространственно структурированными (микрогетерогенными) жидкостями с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов. В рамках такого подхода к фазовому состоянию ЧК полимеров обоснована необходимость дополнить имеющиеся в литературе диаграммы состояния еще одной пограничной линией. Ее можно трактовать либо как температурную зависимость растворимости низкомолекулярного компонента в аморфных областях полимера, либо как температуру полного растворения имевшегося в исходной смеси низкомолекулярного компонента в полимере и, следовательно, превращения двухфазной системы полимер – низкомолекулярный компонент в однофазную – раствор низкомолекулярного компонента в ЧК полимере (физический гель).

Действительно, впервые полученные нами оригинальным оптическим методом полные диаграммы состояния смесей ЧК полимера с хорошим (рис. 1а) и плохим (рис. 1б)

растворителем и с кристаллическим веществом (рис. 1в) служат подтверждением справедливости существования дополнительной кривой BD, которая, в отличие от кривой BC, является фазовой. С ее появлением были впервые определены области существования равновесных однофазных (область II) и метастабильных двухфазных (область III) гелей, являющихся прекурсорами при получении полимерных мембран и порошков.

Эксперименты, выполненные с использованием оптического метода, позволили сформулировать представления о процессах, протекающих при нагревании бинарных смесей всех трех типов.

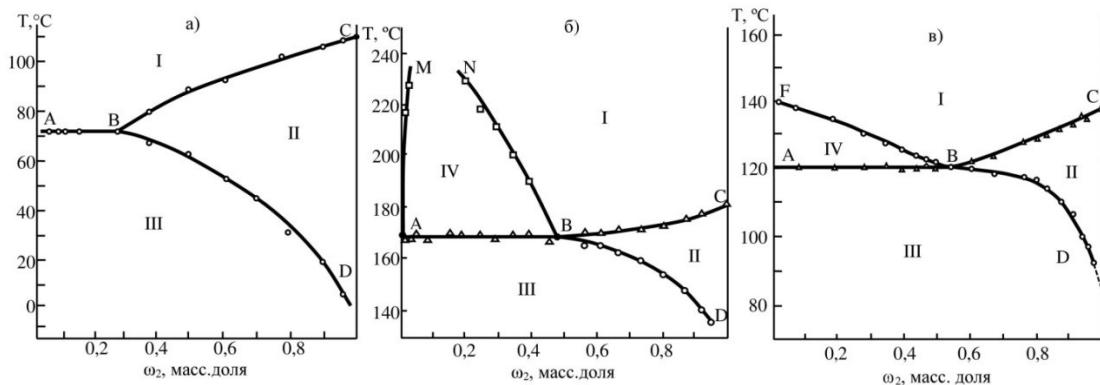


Рисунок 1. Диаграммы состояния систем ПЭНП – п-ксилол (а), ПП – ДБФ (б) и ПЭВП – 1,2,4,5-ТХБ (в). Пояснения в тексте

В системе ЧК полимер (полиэтилен низкой плотности – хороший растворитель (п-ксилол) (рис. 1а) в области составов, отвечающих условию  $\omega_2 > \omega_{2,B}$ , сначала происходит прямое растворение п-ксилола в аморфных областях ПЭНП при одновременном уменьшении доли полимерных кристаллитов за счет их термомеханического разрушения. При достижении температуры, соответствующей линии BD, фаза низкомолекулярной жидкости исчезает. При дальнейшем повышении температуры системы аморфизация полимера продолжается в присутствии фиксированного количества растворенной в нем жидкости, заканчиваясь полным исчезновением кристаллитов при температуре, отвечающей кривой BD. При нагревании системы в области составов  $\omega_2 < \omega_{2,B}$  происходит растворение  $1 - \omega_{2,B}$  масс. доли п-ксилола в аморфных областях ПЭНП, приводящее при температуре  $T_{am}^{min}$ , соответствующей участку АВ, к полной аморфизации полимера. При этой же температуре, без дальнейшего нагревания, происходит смешение возникшего раствора п-ксилола в полностью аморфизованном ПЭНП с избытком низкомолекулярной жидкости. Как было установлено нами, длительность последнего процесса может достигать 30 сут.

В системе ЧК полимер (полипропилен) – плохой растворитель (дибутилфталат) (рис. 1б) протекают сходные процессы, с той лишь разницей, что в области  $\omega_2 < \omega_{2,B}$  смешение раствора ДБФ в полностью аморфизованном ПП, возникшего при  $T_{am}^{min}$ , с избытком чистого ДБФ реализуется при более высокой температуре. Совокупность таких температур, найденных для систем различного состава, образует бинодаль жидкостного равновесия (кривые АМ и NB).

При нагревании системы ЧК полимер (полиэтилен высокой плотности) – низкомолекулярное кристаллическое вещество (1,2,4,5-тетрахлорбензол) реализуются следующие процессы. В области составов, обогащенной полимером, кристаллический ТХБ сначала растворяется по парофазному механизму в аморфных областях ПЭВП, вызывая его частичную аморфизацию. При достижении температуры, соответствующей линии BD,

процесс растворения заканчивается. По мере дальнейшего нагрева продолжается аморфизация полимерного компонента, но уже в однофазной системе (растворе всего имевшегося в исходной двухфазной системе ТХБ в ПЭВП), который завершается при температуре, лежащей на линии ВС.

При избытке низкомолекулярного кристаллического компонента ПЭВП полностью аморфизуется при  $T_{am}^{min}$  в результате растворения в нем 1 –  $\omega_{2,V}$  масс. доли ТХБ. Затем происходит прямое растворение кристаллов ТХБ в жидким (расплавленном) ПЭВП, содержащем ТХБ, которое заканчивается при температуре, лежащей на линии FB.

Известно, что при построении фазовых диаграмм систем ЧК полимер – низкомолекулярный компонент широко применяется метод ДСК в предположении что:

- температуре плавления ( $T_{pl}$ ) отвечает максимум эндотермы вне зависимости от того, относится ли она к плавлению чистого полимера или к плавлению его в присутствии низкомолекулярного компонента; максимум эндотермы может быть использован для построения пограничной кривой, отражающей растворимость низкомолекулярного кристаллического вещества в расплаве полимера;
- данные ДСК, полученные для бинарных систем, содержащих полимерный компонент, правомерно обсуждать в рамках представлений, развитых для низкомолекулярных систем;
- экстраполяция полученных при нескольких скоростях нагрева значений температур фазовых переходов к значениям, соответствующим бесконечно малой (нулевой) скорости, дает наиболее достоверную информацию об этих температурах.

Анализ полученных нами в двух сериях экспериментов (нагрев исходной смеси – охлаждение, вторичный нагрев гомогенизированной смеси – охлаждение) термограмм для приведенных на рис. 1 бинарных систем позволил заключить, что эти допущения некорректны и метод ДСК не позволяет построить истинные диаграммы состояния. В частности:

1. Пользоваться температурой максимума эндотермы при построении пограничных кривых неправомерно по следующим причинам:

- по физическому смыслу эндотерма, отражающая процесс аморфизации ЧК полимера в отсутствие низкомолекулярного компонента, относится к совокупности двух процессов: термомеханического разрушения кристаллитов, связанных друг с другом проходными цепями, и чисто термического плавления не связанных друг с другом последних кристаллитов. Первый процесс реализуется в широком интервале температуры, а второй – при фиксированной температуре, равной  $T_{pl}$ . На примере ПЭВП, ПЭНП и ПП установлено, что найденное независимым методом значение этой температуры не совпадает с максимумом эндотермы;
- форма калориметрической кривой при нагревании смесей ЧК полимера с низкомолекулярным компонентом задается интегральной функцией, отражающей сочетание описанных выше процессов, которые различаются длительностью и механизмом (плавление, растворение) и могут протекать как с выделением, так и с поглощением тепла. Поэтому, даже исходя из чисто геометрических соображений, ясно, что температуры, соответствующие пикам, никак не могут соответствовать границе завершения этих процессов;
- в силу того, что экзотерма, отражающая тепловой эффект смешения раствора ДБФ в расплаве ПП с избытком ДБФ, проявляется не только при  $\omega_2 < \omega_{2,V}$  (рис. 1б), где она должна быть априори, но и в области  $\omega_2 > \omega_{2,V}$ , где ее быть не должно, термограммы в этой области относятся к составу системы, обединенному низкомолекулярным компонентом по сравнению с исходной смесью;

- кривая FB (рис. 1в) по физическому смыслу отражает завершение не плавления, а растворения избытка кристаллов ТХБ в расплаве ПЭВП, поэтому, как и для бинарной смеси низкомолекулярных веществ, для ее построения по данным ДСК следует пользоваться температурой, соответствующей завершению этого процесса.

2. В силу невозможности оценки температуры, отвечающей завершению растворения низкомолекулярного компонента в ЧК полимере с помощью метода ДСК нельзя в принципе построить пограничную кривую BD (рис. 1), без которой диаграмма дает неверное представление о фазовом состоянии системы под линией полной аморфизации полимерного компонента.

3. Появление этой кривой дает основание утверждать, что переход через линию ликвидуса BC не приводит к изменению числа фаз в содержащей полимерный компонент системе, как это имеет место в бинарных низкомолекулярных смесях. Это является доказательством неправомерности используемых аналогий при обсуждении фазового равновесия в этих системах.

4. Использование приема экстраполяции по скорости нагрева при построении бинодали жидкостного равновесия и кривой растворимости низкомолекулярного кристаллического вещества в расплаве полимера, может быть оправдано, только если экстраполируется температура окончания всех фиксируемых тепловых эффектов.

Изложенное выше относится ко всем полученным как в первом, так и во втором цикле нагрев – охлаждение ДСК термограммам, которые по форме и положению экстремумов существенно отличаются друг от друга, так как отражают тепловые эффекты, реализующиеся в смесях постоянного состава, но с различной исходной структурой.

Таким образом анализ тепловых эффектов, фиксируемых методом ДСК, дает возможность предсказать соотношение компонентов в figurативной точке В (рис. 1), характеризующей степень термодинамического сродства компонентов системы, а сам метод позволяет построить так называемые технологические диаграммы, пригодные для оценки условий получения мембран, порошков, функциональных материалов и др. Вместе с тем, метод ДСК не может рассматриваться в качестве базового при построении диаграмм состояния систем ЧК полимер – низкомолекулярный компонент.

## **RALYS R.V.ISOTHERMAL EVAPORATION IN TGA AS A MEANS TO ASSESS SATURATED VAPOR PRESSURE**

**Ralys R.V., Slobodov A.A.**

Russian Federation, ITMO University  
e-mail: [ricardas.ralys@gmail.com](mailto:ricardas.ralys@gmail.com)

*This works aims at developing method to assess saturated vapor pressure by means of isothermal thermogravimetric analysis without the need to use reference compounds. Currently existing approaches to do so mainly rely on using reference compounds of similar structure with known vapor pressure. These methods consider evaporation rate as a product of parameter depending on experimental conditions and saturated vapor pressure. This parameter is believed to be constant when analyzing substances of similar structure. If we consider this parameter as a function of both experimental conditions and properties of a substance under investigation s, we may derive saturated vapor pressure by relying only on evaporation rate measured at different purge gas rates.*

The thermogravimetric analysis is one of the classical methods to measure saturated vapor pressure. In 1913, Langmuir applied the isothermal dependence of mass on time for metals

sublimating under vacuum to assess their saturated vapor pressures [1]. When thermobalances became available, this equipment had become widely used as a means to obtain vapor pressure data [2]. The basis for such measurements is the Langmuir equation:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha p^{(S)} S_V \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

The Eq. (1) is applicable for evaporation from open surface  $S_V$ , and relates evaporation rate  $\frac{dm}{dt}$  of a substance with molar mass  $M$  to the saturated vapor pressure  $p^{(S)}$  at the temperature  $T$ . The proportionality coefficient  $\alpha$  is the parameter called accommodation coefficient, which equals to unity when evaporation takes place in vacuum. When evaporation takes place in thermogravimetric analyzer in the presence of purge gas, this parameter is no longer unity [3]. Moreover, the evaporation rate, and therefore accommodation coefficient, is dependent on the rate of purge gas in this case [4]. And, if we begin evaporating not only low volatile substances, it turns out, that the accommodation coefficient depends on saturated vapor pressure as well [5]. This information shows that accommodation coefficient is a complex variable, which requires in depth investigation of its nature.

Different attempts have been made to analyze accommodation coefficient. Some investigators considered it as temperature independent constant which defined by the experimental conditions (purge gas, geometry of the sample and apparatus) [6, 7]. Other scientists tried to consider this coefficient as a result of diffusive mass transport in the stagnant layer of purge gas presenting over the evaporating sample [8]:

$$\alpha = \frac{D}{x_D} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \quad (2)$$

The equation (2) does not take the dependence of the accommodation coefficient neither as a function of purge gas rate, nor as a function of saturated vapor pressure.

Another approach has been applied in the recent work by Ralys and Slobodov [9]. In this work, the evaporation was considered as an interplay between diffusion and convection. Authors considered evaporation of low volatile substances and applied 1<sup>st</sup> Fick's with coefficient of diffusion being independent of the concentration of evaporating substances. Unlike Focke [8], in the work [9], the process of evaporation has been approached to as a non-stationary process with moving surface to yield the following equation, that describes the dependence of mass on time under isothermal conditions with constant purge gas rate  $\dot{V}$ :

$$m(t) = m_0 - S_V \rho_S \left( \sqrt{\left( D \frac{S_V}{\dot{V}} + x_0 \right)^2 + 2D \frac{p^{(S)} M}{\rho_S RT} t} - \left( D \frac{S_V}{\dot{V}} + x_0 \right) \right) \quad (3)$$

The Eq. (3) allows assessing saturated vapor pressures of low volatile substances, for which the dependence of diffusion coefficient on vapor concentration can be neglected, because the concentration is close to zero. Low volatile substances do not produce temperature drop of the evaporating surface, and this makes the mathematical model of evaporation simpler.

If we consider evaporation of any substance, with saturated vapor pressures taking high values as well, the model (3) requires expansion to the more general one by adding the following conditions:

- 1) Diffusion coefficient is dependent on the vapor concentration;
- 2) The temperature of evaporating surface is different from that of bulk phase.

The diffusion coefficient of the evaporating substance in the purging gas has the following dependence on concentration:

$$D = \frac{D_1 x_2 + D_2 x_1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,p} \quad (4)$$

where  $D_1$  – coefficient of self-diffusion of evaporating substance,  $D_2$  – coefficient of self-diffusion of purging gas,  $x_1, x_2$  – molar fraction of evaporating substance and purge gas in the gaseous mixture evaporating substance – purging gas, respectively,  $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$  – chemical potential of evaporating substance in the gaseous mixture evaporating substance – purging gas.

The Eq. (4) can be simplified to yield the following dependence:

$$D = \tilde{D}_0 + \tilde{D}_1 x_1 \quad (5)$$

where  $\tilde{D}_0 = D_1$ ,  $\tilde{D}_1 = D_2 - D_1$ ,  $x_1$  – molar fraction of evaporating substance near the surface,  $p$  – pressure of purge gas.

From the Eq. (5) we get the expression below for the evaporation rate:

$$r = \frac{S_V c}{x_D} \left( \tilde{D}_1 \ln \frac{1 - y_V}{1 - y^{(S)}} + D_2 \frac{y_V - y^{(S)}}{(1 - y_V)(1 - y^{(S)})} \right) \quad (6)$$

where  $y^{(S)} = \frac{p^{(S)}}{p^{(S)} + p}$  – molar fraction of the evaporating substance at the surface,  $y_V = \frac{c_V}{c_V + p}$  – molar fraction of the evaporating substance at the distance  $x_D$  which corresponds to the zone of convection,  $c = \frac{p}{RT}$  – molar concentration of the purge gas,  $p$  – pressure of the purge gas.

To take into account the difference of temperatures of surface  $T_S$  and bulk phase  $T$ , we consider the following equation of the heat balance:

$$c_p \cdot \frac{dT_S}{dt} = -\bar{\lambda} \cdot S_V \cdot \nabla T - r_{T_S} \cdot \frac{\Delta_{vap} H_T}{M} \quad (7)$$

where  $c_p$  – heat capacity of the bulk liquid,  $t$  – time,  $\bar{\lambda}$  – heat conductivity of the bulk liquid,  $S_V$  – surface of evaporation,  $\nabla T$  – temperature gradient at the evaporating surface,  $r_{T_S}$  – evaporation rate defined at the temperature of the surface,  $x$  – the diffusion path,  $M$  – molar mass of evaporating substance,  $\Delta_{vap} H_T$  – evaporation enthalpy, which can be defined at the bulk temperature.

Solving the system of equation (6) and (7) allows to find the temperature of evaporating substance and actual evaporation rate, and finally assess the saturated vapor pressure.

- [1] I. Langmuir. *Physical Review*, 1913. V. 2. P. 329.
- [2] S.J. Ashcroft. *Thermochimica Acta*, 1971. V. 2. P. 512.
- [3] L. Burnham, D. Dollimore, Kenneth. *Thermochimica Acta*, 2001. V. 367–368. P. 15.
- [4] W. Gückel, G. Synnatschke, R. Rittig. *Pesticide Science*, 1973. V. 4. P. 137.
- [5] O.V. Surov. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009. V. 82. P. 42.
- [6] J. Elder. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997. V. 49. P. 897.
- [7] D.M. Price, M. Hawkins. *Thermochimica Acta*, 1998. V. 315. P. 19.
- [8] N. Pieterse, W.W. Focke. *Thermochimica Acta*, 2003. V. 406. P. 191.
- [9] R. Ricardas, A. Uspenskiy A., A. Slobodov. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2016. V. 41.P. 3.

**RODIONOV V.A. DEFINITION OF TECHNICAL AND FIRE AND EXPLOSION HAZARDOUS INDICATORS COALS AND ANTHRACITE BY ALTERNATIVE METHODS**

**Rodionov V.A., Vagapov R.R.**

Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg University of State Fire Service  
EMERCOM of Russia  
e-mail: 79213258397@mail.ru

*This work presents information on the preliminary results to assess the feasibility of a comprehensive study of technical and explosive performance characteristics of stone coal and anthracite methods of the synchronous thermal analysis. Technical indicators are the ash content, analysis moisture and volatile matter contents. Fire and explosion hazardous indicators are the temperatures of decay, ignition and spontaneous ignition. Results of data processing of the synchronous thermal analysis were compared to results of the techniques stated in the existing normative legal acts.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ И ВЗРЫВОПОЖАРООПАСНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И АНТРАЦИТА АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ МЕТОДАМИ**

**Родионов В.А., Вагапов Р.Р.**

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский университет  
Государственной противопожарной службы МЧС России  
e-mail: 79213258397@mail.ru

*В настоящей работе приведены сведения о предварительных результатах по оценке возможности комплексного исследования технических и взрывопожароопасных показателей и характеристик каменного угля и антрацита методами синхронного термического анализа. Техническими показателями являются зольность, аналитическая влага и выход летучих веществ. Взрывопожароопасными показателями являются температуры тления, воспламенения и самовоспламенения. Результаты обработки данных синхронного термического анализа сравнивались с результатами методик, изложенных в действующих нормативно-правовых актах.*

В настоящей работе приведены сведения о возможности комплексного исследования технических и взрывопожароопасных показателей и характеристик каменного угля и антрацита на STA 449 F3 Jupiter. Данное оборудование было выбрано на основании обзора современного оборудования, позволяющего определять технические характеристики каменных углей и антрацита, а также решать другой ряд научно-исследовательских задач. Данный комплекс фирмы NETZSCH объединяет в себе STA 449 F3 Jupiter и ИК Фурье-спектрометр фирмы Bruker Optics. По своим возможностям научные исследования, выполненные с помощью данного оборудования и прикладного программного обеспечения к нему, являются альтернативными методами определения технических показателей угля.

В соответствии с ГОСТ Р 53357, технический анализ – это определение в твердом минеральном топливе влаги, зольности, выхода летучих веществ и расчет нелетучего углерода.

Поскольку методики, приведенные в действующих нормативно-правовых документах, предписывают определять тот или иной показатель строго определенным методом и только на указанном в них оборудовании, то мы проводили определение

технических и взрывопожароопасных показателей согласно требованиям этих методик и параллельно определяли эти же параметры на STA 449 F3 Jupiter и прикладного программного обеспечения.

При отработке методики определения зольности по ГОСТ Р 55661 сжигаемую исследуемую пробу помещали в фарфоровую лодочку типа ЛЗ 4 ГОСТ 9147, так как в случае применения других емкостей при исследования угля марки Ж Печорского угольного бассейна было отмечено неполное сжигание навески в тиглях и/или лодочках другого типоразмера; происходило спекание частиц угля, мешающих процессу сгорания образцов.

В результате определения влаги в анализируемых образцах каменного угля марки Ж Печорского бассейна ш. Северная и антрацита Донецкого угольного бассейна ш. Садкинская нами было установлено, что определение влаги можно проводить по второму способу (п. 7.2 [ГОСТ Р 52917](#)), т.е. без сушки в среде азота (п. 7.1 ГОСТ Р 52917).

Выход летучих веществ определяли в соответствии с ГОСТ Р 55660 при следующих условиях: навеску исследуемого угля размещалась в высоком тигле № 3 ГОСТ 9147 с притертой согласно методике ГОСТ Р 55660 фарфоровой крышкой. В связи с тем, что зольность исследуемых образцов не превышала 10%, то, согласно ГОСТ, пробу угля не обогащали.

На рис. 1 представлена подставка с тиглями, применяемая при определении выхода летучих веществ, и для сушки образцов и определения влаги в аналитической пробе (без крышек). На рис. 2 представлена фарфоровая лодочка типа ЛЗ 4 с зольным остатком угля марки Ж.



**Рисунок 1.** Внешний вид подставки с тиглями для определения выхода летучих веществ и определения влаги в аналитической пробе (без крышек)



**Рисунок 2.** Вид фарфоровой лодочки типа ЛЗ 4 с зольным остатком угля марки Ж

Определение технических показателей, аналитическую влагу и выход летучих веществ для проб углей марок Ж и А проводили в среде аргона. Определение золы проводили путем прокаливания в токе воздуха. На рис. 3, 4 и 5 представлены ТГ-кривые проб угля марок Ж и А различной дисперсности (0–45; 45–63; 63–94; 94–125; 125–140; 140–200; 200–250 и 250–315).

После сопоставления полученных методами термогравиметрического анализа данных с результатами определения технических показателей по стандартным методикам мы установили, что расхождение между значениями не превышает 1%. Результаты обработки СТА-данных при их перекрестном сопоставлении позволяют более точно определить начало и конец того или иного периода. Так, на рис. 5 приведены результаты обработки ТГ-кривых для образцов угля марки Ж. В соответствии с ГОСТ 12.1.044 и ГОСТ IEC 61241-2-1, в нашем случае мы апробировали возможность определения температуры тления, температуры воспламенения и температуры самовоспламенения методами синхронного термического анализа.

Предварительно полученные нами результаты показали возможность определения вышеупомянутых показателей, характеризующих взрывопожароопасные свойства угля (угольной пыли). Однако однозначно сопоставлять данные по температурам с методиками, изложенными в ГОСТ 12.1.044 и ГОСТ IEC 61241-2-1, нельзя. На рис. 4 для антрацита и рис. 5 для угля марки Ж видно, что мелкие фракции (0–45 и 45–63) наиболее активны и имеют температуру тления на 50°C ниже, чем крупные фракции.

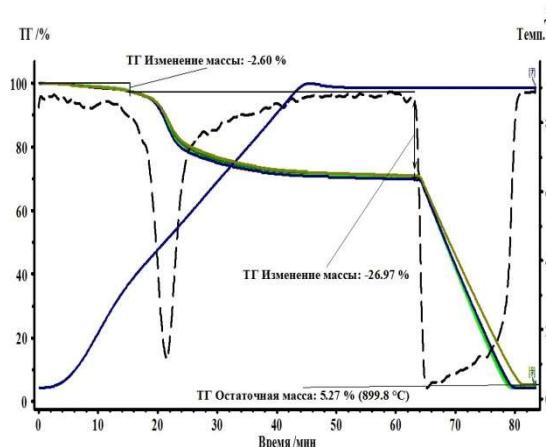


Рисунок 3. ТГ-кривые проб угля марки Ж

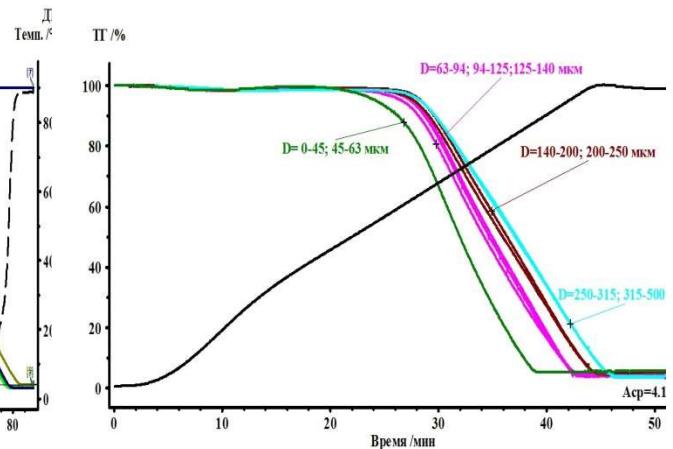


Рисунок 4. ТГ-кривые проб угля марки А различной дисперсности

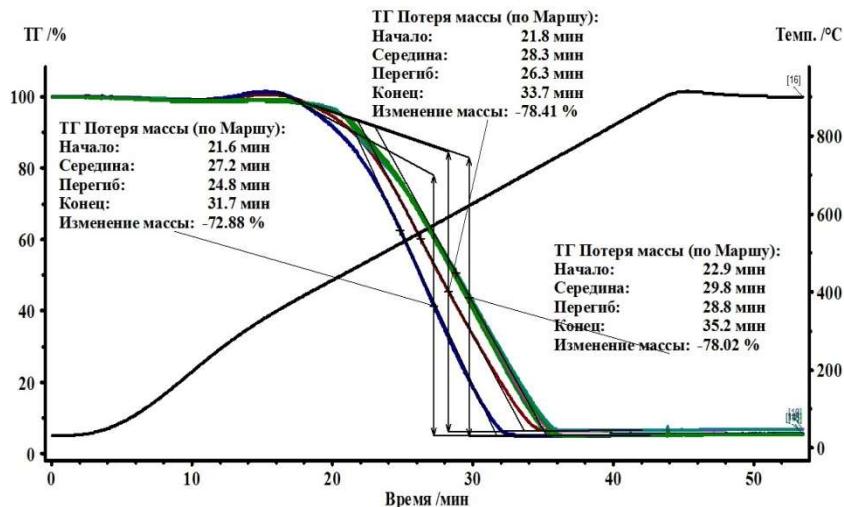


Рисунок 5. ТГ-кривые с данными программной обработки для проб угля марки Ж

Определенная в наших условиях температура тления отличалась на 20.3% от температуры тления, определенной по ГОСТ 12.1.044, и составляла 220°C. Возможно, необходимо подобрать более медленный темп нагрева и провести большее количество экспериментов.

Температуры воспламенения и самовоспламенения, определенные с помощью прикладных программ обработки данных синхронного термического анализа, показали возможность применения термогравиметрического метода; расхождение между результатами составило менее 5%. Полученные температуры соответствовали началу

процесса термической деструкции и середине, при которой наблюдался максимальный выход летучих веществ (табл. 1).

Таким образом, результаты синхронного термического анализа позволяют определить не только технические показатели углей, но и показатели взрывопожаропасности углей. В этом случае еще необходимо проработать методику их определения.

**Таблица 1.** Определенные взрывопожароопасные показатели образцов

Показатель/марка угля	Temperatura tления, °C		Temperatura воспламенения, °C		Temperatura самовоспламенения, °C	
	ГОСТ 12.1.044	СТА	ГОСТ 12.1.044	СТА	ГОСТ 12.1.044, ГОСТ IEC 61241-2-1	СТА
Каменный уголь Ж	175	220	465	490	510	573
Антрацит	280	305	494	520	550	600

- [1] ФЗ № 123. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (с изменениями на 13 июля 2015 года).
- [2] ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (с изменением № 1).
- [3] ГОСТ IEC 61241-2-1-2011. Электрооборудование, применяемое в зонах, опасных по воспламенению горючей пыли. Часть 2. Методы испытаний. Раздел 1. Методы определения температуры самовоспламенения горючей пыли.
- [4] С.А. Калякин. Критический анализ и исследование пожаровзрывоопасности угля и отложений угольной пыли. Режим доступа: <http://www.blastcraft.net/files/articles/safety7.pdf>.
- [5] ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ.
- [6] ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010). Топливо твердое минеральное. Определение зольности.
- [7] [ГОСТ Р 52917-2008](#) (ИСО 11722:1999, ИСО 5068-2:2007). Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе.
- [8] ГОСТ Р 53357-2013 (ИСО 17246:2010). Топливо твердое минеральное. Технический анализ.

## SLOBODOV A.A. DETERMINATION OF SATURATED VAPOR PRESSURE FOR LOW VOLATILE SUBSTANCES, DEPENDING ON TEMPERATURE, ON THE BASIS OF THERMOGRAVIMETRIC MEASUREMENTS OF THE EVAPORATION RATE

Ralys R.V., Uspensky A.A., Lipin V.A., Sibirtsev V.S., Plotnikova L.V., Slobodov A.A.  
Russia, St. Petersburg, ITMO University, [aslobd@gmail.com](mailto:aslobd@gmail.com)

*Experimental study of evaporation rate for di-n-butyl phthalate  $C_{16}H_{22}O_4$  (at 323.15-443.15 K), and sublimation - for benzoic acid  $C_7H_6O_2$  (at 303.15-383.15 K) based on developed diffusion-kinetic method to describe the evaporation process was carried out. Both these processes are carried out in a stream of nitrogen  $N_2$  ( $20-250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), the duration of the evaporation-sublimation (TGA experience) - 10-20 hours. Saturated vapor pressure values for the study substances were obtained, analyzes of the evaporation coefficient dependence on the thermogravimetric experiments conditions was carried out, recommendations of their choice to determine the enthalpy of evaporation and sublimation based on the evaporation rate were made.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИЗКОЛЕТУЧИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ  
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ**

Ралис Р.В., Успенский А.А., Липин В.А., Сибирцев В.С.,

Плотникова Л.В., Слободов А.А.

Россия, Санкт-Петербург, Университет ИТМО, [aslobd@gmail.com](mailto:aslobd@gmail.com)

*На основе разработанного диффузионно-кинетического метода описания процесса испарения осуществлено экспериментальное исследование скорости испарения для ди-н-бутилфталата  $C_{16}H_{22}O_4$  (при 323.15–443.15 K), и сублимации – для бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$  (при 303.15–383.15 K). Оба процесса осуществлялись в токе азота  $N_2$  (20–250 мл·мин<sup>-1</sup>), продолжительность испарения-сублимации (термогравиметрического опыта) – 10–20 час. Получены значения давления насыщенного пара для исследованных веществ, проведен анализ зависимости коэффициента испарения от условий термогравиметрического эксперимента, выработаны рекомендации по их выбору для определения энталпии испарения и сублимации по скорости испарения.*

На основе разработанного диффузионно-кинетического метода описания процесса испарения осуществлено экспериментальное исследование скорости испарения и сублимации ряда низколетучих соединений термогравиметрическим (ТГА) методом в широкой области параметров состояния и условий опытов.

В основе подхода лежит известное уравнение Лэнгмюра для скорости испарения с открытой поверхности:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha p^{(S)} S_V \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (1)$$

Разработанный метод позволяет рассчитать ключевую характеристику уравнения Лэнгмюра (1) – коэффициент испарения  $\alpha$ :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{D}{\sqrt{(DS_V/\dot{V} + x_0)^2 + 2DKt}} \quad (2)$$

Отметим, что все параметры уравнений (1)–(2) определяются из условий эксперимента. Это позволяет, проинтегрировав уравнение (1), получать искомые величины давления  $p^{(S)}$  насыщенного пара, опираясь исключительно на опытные данные о скорости испарения:

$$m(t) = m_0 - S_V p^{(S)} \left( \sqrt{(DS_V/\dot{V} + x_0)^2 + 2DKt} - (DS_V/\dot{V} + x_0) \right) \quad (3)$$

Кратко представленная физико-химическая модель (1)–(3) процесса испарения (сублимации) в сочетании с необходимыми процедурами обработки опытных данных (с целью определения корректных значений давления пара на основании измерений скорости испарения) определяет следующую процедуру организации экспериментальных исследований.

Необходимо провести серию экспериментов по изотермическому испарению (сублимации) изучаемых веществ для заданной температуры при различных расходах продувочного газа. Обработка полученных данных позволит тогда определить значения всех введенных физико-химических характеристик (параметров) модели (1)–(3) и, как результат, найти искомые значения  $p^{(S)}$  давления насыщенного пара.

Для обеспечения постоянства начального диффузионного пути  $x_0$  образцы испаряемых веществ, при различных расходах продувочного газа, загружались в тигель с

отличиями в массе, не превышавшими  $2 \cdot 10^{-8}$  кг. Для определения воспроизводимости и погрешности давления насыщенного пара каждый эксперимент повторяли не менее трех раз.

Бензойная кислота ( $C_{16}H_{22}O_4$ , CASRN 84-74-2, Флюка), чистотой не менее 99,5% была подвергнута сублимации в условиях вакуума. Чистота соединения после сублимации составила более 99,9 % по данным хроматографического анализа. Ди-*n*-бутилфталат ( $C_{16}H_{22}O_4$ , CASRN 84-74-2, Мерк), чистотой не менее 99,5% был подвергнут перегонке в ротационном испарителе в условиях вакуума. Чистота соединения после дистилляции составила более 99,9 % по данным хроматографического анализа. В качестве продувочного газа использовался сухой азот с чистотой не менее 99,999%, с давлением не более 1,5 атм. В линии прибора давление азота сравнивалось с атмосферным, расход контролировался встроеннымми диафрагменными расходомерами.

TGA эксперименты осуществлялись в приборе Netzsch TG Libra 209 F1. Калибровка термопары чувствительного датчика производилась по точкам плавления высокочистых металлов, полученных в калибровочном наборе от фирмы Netzsch – In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag, Au, с чистотой более 99,999%. Калибровка датчика термовесов была выполнена с использованием внутреннего стандарта, встроенного в прибор, с помощью программы измерения, идущей в комплекте с анализатором. После калибровки погрешность определения температуры составила менее 0,1 К, а массы – менее  $2 \cdot 10^{-10}$  кг. Дрифт сигнала массы детектирован не был. По рекомендации производителя, такая калибровка проводилась для каждого расхода сухого азота, использованного в экспериментах. Скорость нагрева при калибровке составляла  $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Использован корундовый тигель диаметром 6,8 мм и объемом 85 мкл, идущий в стандартном комплекте прибора. Тигель заполнялся до верха жидким (или твердым) образцом исследуемого вещества с помощью микролитрового шприца. Для каждого эксперимента требовалось одинаковое заполнение тигля, что контролировалось по величине массы, расхождение которой между экспериментами не превышало  $2 \cdot 10^{-8}$  кг. Тигель с испаряющимся (сублимирующимся) образцом располагается в измерительной ячейке TGA на микровесах. В процессе измерений осуществляется вертикальный (снизу вверх) обдув тигля с образцом потоком продувочного (инертного) газа с заданной скоростью.

После загрузки образцы бензойной кислоты и ди-*n*-бутилфталата нагревались при заданной скорости азота до требуемой температуры со скоростью  $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а далее оставлялись в изотермическом режиме на время не более 24 часов: при температурах менее 343,15 К – на 20 часов, при температурах от 343,15 К и выше – на 10 часов.

Далее была осуществлена экспериментальная проверка предлагаемой модели, т.е. определена зависимость коэффициента испарения от свойств низколетучих соединений и параметров эксперимента. Для этого в широком температурном диапазоне изучен как переход жидкость-пар (т.е. процесс испарения) для ди-*n*-бутилфталата  $C_{16}H_{22}O_4$  (CASRN 84-74-2), так и переход твердое тело-пар (процесс сублимации) для бензойной кислоты  $C_7H_6O_2$  (CASRN 65-85-0). Выбор этих соединений обусловлен, с одной стороны, тем, что они представляют значительный практический интерес – нередко используются как эталонные при исследовании других низколетучих веществ. С другой стороны, результаты имеющихся исследований их давления пара характеризуются заметной рассогласованностью и недостаточностью экспериментальных данных. Исходя из этого, исследование их давлений пара позволяет не только проверить корректность предложенной модели, но и улучшить качество существующих данных.

В соответствии с развивающимся подходом для каждого из гетерогенных процессов была проведена серия TGA-экспериментов, в которых в изотермическом режиме (при

нескольких температурах в изученном диапазоне) измерялась скорость испарения (сублимации) в зависимости от скорости потока продувочного газа (азота N<sub>2</sub>) и времени. Для проверки воспроизводимости результатов каждый из изотермических опытов повторялся (с практически той же массой навески вещества) не менее трех раз. Полученные зависимости коэффициента испарения от времени (при двух температурах и двух скоростях потока газа) иллюстрируются данными рис. 1, 2. Экспериментальные зависимости скорости испарения и сублимации от температуры, скорости продувки и времени обработаны в соответствии с предложенной моделью (1)–(3). Рассчитанные в итоге этого величины давления насыщенного пара как для ди-*n*-бутилфталата, так и для бензойной кислоты оказались не только хорошо согласованными с группами известных величин, но и заметно их пополняющими и уточняющими.

Отметим также, что помимо главной цели – определения давления насыщенного пара – найдены, в соответствии с расчетной моделью (3), также и другие физико-химические параметры исследуемого соединения: коэффициент диффузии *D* его паров в продувочном газе, а также плотность его конденсированной фазы (на основе значения *K* – отношения плотностей паровой и конденсированной фаз).

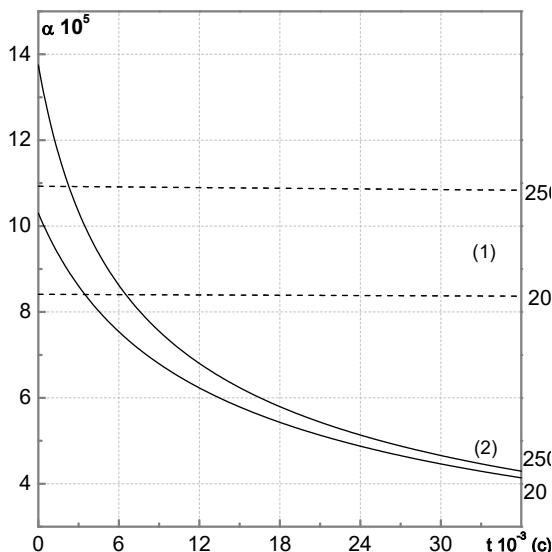


Рис. 1. Зависимости коэффициента испарения ди-*n*-бутилфталата C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> от времени испарения (в диапазоне – 0–10 ч) при температурах 343,15 К (1) и 433,15 К (2) и расходе продувочного газа азота 20 и 250 мл/мин. Все промежуточные кривые от 20 до 250 мл/мин симбатно располагаются между двумя крайними

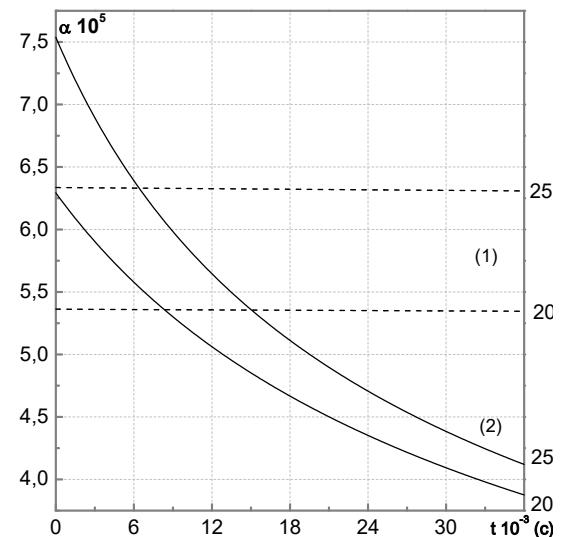


Рис. 2. Зависимости коэффициента испарения при сублимации бензойной кислоты C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> от времени испарения (в диапазоне – 0–10 ч) при температурах 313,15 К (1) и 373,15 К (2) и расходе продувочного газа азота 20 и 250 мл/мин. Все промежуточные кривые от 20 до 250 мл/мин симбатно располагаются между двумя крайними

**SOLOGUBOV S.S. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CARBOSILANE DENDRIMERS WITH THE DIFFERENT NATURE OF THE SURFACE LAYER**  
**Sologubov S.S.<sup>1</sup>, Markin A.V.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>1</sup>, Ogurtsov T.G.<sup>1</sup>, Muzafarov A.M.<sup>2,3</sup>**  
<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod  
e-mail: [s.slg90@gmail.com](mailto:s.slg90@gmail.com)

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS  
<sup>3</sup>Russian Federation, Moscow, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS  
e-mail: [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru), [aziz@ispn.ru](mailto:aziz@ispn.ru)

*In the present work, the temperature dependences of heat capacities of seven carbosilane dendrimers of the first, third and sixth generations with ethyleneoxide and phenylethyl terminal groups were determined for the first time in the temperature range from 6 to 520 K by precision adiabatic vacuum calorimetry and differential scanning calorimetry. In the above temperature interval, the low-temperature structural anomaly was detected for dendrimers of the first and third generations; the glass transition was revealed for all dendrimers under study; the high-temperature relaxation transition («nanosized effect») occurred in the case of dendrimers of the sixth generations. The nature of these transformations was investigated, and their thermodynamic characteristics were determined and analyzed using the literature data. Complex of the standard thermodynamic functions, namely, heat capacity  $C_p^\circ(T)$ , enthalpy [ $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ], entropy [ $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ ], and the Gibbs energy [ $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ ] for the range from  $T \rightarrow 0$  to 520 K was determined for different physical states of the investigated dendrimers, and the standard entropies of their formation  $\Delta_f S^\circ$  in the devitrified state at  $T = 298.15$  K were also calculated. Based on the results of calorimetric experiments, the most general qualitative and quantitative dependences of changes of thermodynamic characteristics of dendrimers under study on their composition and structure were obtained; it was established that thermodynamic properties of dendrimers mainly depend on the nature of the surface layer, than on the number of their generation.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДОЙ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ**  
**Сологубов С.С.<sup>1</sup>, Маркин А.В.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>1</sup>, Огурцов Т.Г.<sup>1</sup>, Музафаров А.М.<sup>2,3</sup>**  
<sup>1</sup>Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
e-mail: [s.slg90@gmail.com](mailto:s.slg90@gmail.com)  
<sup>2</sup>Россия, Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова РАН  
<sup>3</sup>Россия, Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН  
e-mail: [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru), [aziz@ispn.ru](mailto:aziz@ispn.ru)

*Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температурные зависимости теплоёмкостей семи карбосилановых дендримеров первой, третьей и шестой генераций с концевыми этиленоксидными и фенилэтильными группами в температурном интервале 6–520 К. В изученной температурной области для дендримеров первой и третьей генераций выявлена низкотемпературная структурная аномалия; для всех изученных дендримеров имеет место расстеклование; для дендримеров шестой генерации выявлен высокотемпературный релаксационный переход («наноразмерный эффект»). Исследована природа вышеуказанных превращений, определены и проанализированы их термодинамические характеристики с учётом имеющихся в литературе данных. Определён комплекс стандартных термодинамических функций для области от  $T \rightarrow 0$  до*

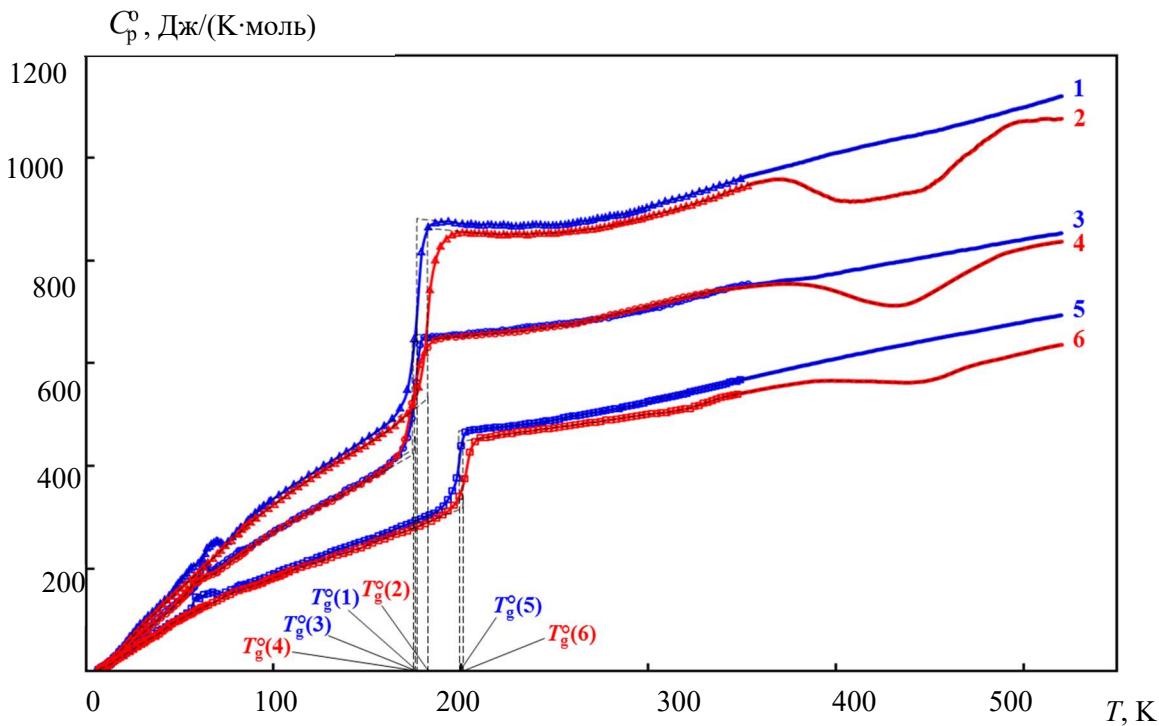
*520 K: теплоёмкость  $C_p^\circ(T)$ , энталпия [ $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ], энтропия [ $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ ] и функция Гиббса [ $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ ] для различных физических состояний изученных дендримеров, а также рассчитаны стандартные энтропии их образования  $\Delta_f S^\circ$  в расстеклованном состоянии при  $T = 298.15$  K. По результатам калориметрических исследований были получены наиболее общие качественные и количественные зависимости изменений термодинамических характеристик изученных дендримеров от их состава и структуры; установлено, что термодинамические свойства дендримеров в большей степени зависят от природы их поверхностного слоя, чем от номера их генерации.*

Дендримеры – это наноразмерные, монодисперсные, сверхразветвлённые макромолекулы, характеризующиеся уникальной древообразной трёхмерной архитектурой и функциональностью поверхностного слоя [1]. Они представляют новый класс полимерных материалов – «макромолекулярные нанообъекты» [2]. Дендримеры могут быть синтезированы дивергентным (от ядра к внешнему слою) или конвергентным способами (от внешнего слоя к ядру), а также сочетанием вышеуказанных методов, что обеспечивает контролируемое увеличение молекулярной массы дендримеров, их размера и числа функциональных концевых групп на внешнем слое. Природа этих групп играет ключевую роль в различных свойствах дендримеров. Дендримеры широко и успешно применяются в катализе химических реакций, биомедицине и нанотехнологиях [3]. Они обладают низкими температурами стеклования, высокой растворимостью и низкой вязкостью в растворах по сравнению с линейными полимерами эквивалентной молекулярной массы. Кроме того, карбосилановые дендримеры кинетически и термодинамически стабильны за счёт низкой полярности и высокой прочности связи Si–C.

Исследование стандартных термодинамических свойств карбосилановых дендримеров в широком температурном интервале методами прецизионной калориметрии является актуальной задачей в настоящее время. Это позволяет выявить и проанализировать практически важные зависимости термодинамических характеристик дендримеров от их состава и структуры.

В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены температурные зависимости теплоёмкостей семи карбосилановых дендримеров первой, третьей и шестой генераций с концевыми этиленоксидными ( $\text{GX}[(\text{OEt})_n]_z$ ) и фенилэтильными ( $\text{GX}[(\text{PhEt})]_z$ ) группами в температурном интервале 6–520 K (рисунок).

При охлаждении образцов дендримеров от комнатной температуры до температуры начала измерений ( $T \approx 6$  K) в условиях калориметрической аппаратуры они переохлаждались и стекловались. В результате последующего нагревания в процессе измерения теплоёмкостей дендримеров третьей генерации выявлены низкотемпературные структурные аномалии, выражющиеся в положительных отклонениях от нормального хода кривых  $C_p^\circ(T)$ . Аномалии воспроизводились каждый раз при охлаждении и последующих измерениях  $C_p^\circ$  соединений. По термодинамической классификации наблюдаемое превращение следует отнести к равновесному переходу типа «порядок ↔ беспорядок». Установлено, что проявление низкотемпературных структурных аномалий в дендримерах низких генераций имеет системный характер, который не зависит от природы концевых групп внешнего слоя. Дополнительные исследования дендримера третьей генерации  $\text{G3}[(\text{OEt})_1]_{32}$  методом ИК-спектроскопии показали, что низкотемпературная аномалия теплоёмкости обусловлена тонкими конформационными изменениями в макромолекуле дендримера.



**Рисунок.** Температурные зависимости теплоёмкостей карбосиленовых дендримеров третьей и шестой генераций с концевыми этиленоксидными и фенилэтильными группами:  
**1** – G3[(OEt)<sub>3</sub>]<sub>32</sub>; **2** – G6[(OEt)<sub>3</sub>]<sub>256</sub>; **3** – G3[(OEt)<sub>1</sub>]<sub>32</sub>; **4** – G6[(OEt)<sub>1</sub>]<sub>256</sub>; **5** – G3[PhEt]<sub>32</sub>;  
**6** – G6[PhEt]<sub>256</sub>;  $T_g^\circ$  – температура расстеклования

При последующем нагревании исследуемые карбосиленовые дендримеры расстекловывались. Расстеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении ниже температуры расстеклования  $T_g^\circ$  и при последующем нагревании при повторном измерении  $C_p^\circ$ . После расстеклования дендримеров их теплоёмкости плавно увеличиваются с ростом температуры до значения  $T \approx 350$  К и не имеют каких-либо особенностей, причём с увеличением температуры теплоёмкость дендримеров медленнее нарастала в расстеклованном состоянии.

Необходимо отметить, что структура, химическая природа и количество концевых групп на внешнем слое дендримера являются наиболее важными факторами при определении их  $T_g^\circ$ . На основе построенных зависимостей температур расстекловования дендримеров с различными типами концевых групп от соответствующего номера генерации выявлена тенденция к изменению температуры расстеклования дендримеров за счёт модификации их внешнего слоя концевыми группами, отличающимися полярностью и гибкостью; установлено, что  $T_g^\circ$  дендримеров в большей степени зависит от природы их поверхностного слоя, чем от их номера генерации.

Наконец, на кривых теплоёмкостей дендримеров шестой генерации выявлены высокотемпературные релаксационные переходы («наноразмерный эффект»), напоминающие по форме расстеклование. Установлено, что именно молекулярная подвижность концевых групп дендримеров оказывает очевидное влияние на этот эффект: увеличение размеров заместителей поверхностного слоя обусловливает смещение интервала перехода в область более высоких температур. Более детальные исследования

природы высокотемпературного перехода показали, что его проявление связано с плотностью молекулярной структуры внешнего слоя дендримеров.

«Наноразмерный эффект» в дендримерах высоких генераций обусловлен формированием физической сетки межмолекулярных зацеплений, аналогичной сетке зацеплений в классических полимерах. Механизм образования зацеплений связан с определённым взаимопроникновением ветвей макромолекул дендримеров друг в друга. Установлено, что никаких специфических взаимодействий (например, образования водородных связей) при формировании сетки зацеплений не происходит.

По полученным экспериментальным данным были вычислены стандартные термодинамические функции дендримеров для области от  $T \rightarrow 0$  до 520 К: теплоёмкость  $C_p^\circ(T)$ , энталпия  $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ , энтропия  $[S^\circ(T) - S^\circ(0)]$  и функция Гиббса  $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ . Используя значения абсолютных энтропий  $S^\circ(T)$  изученных дендримеров и простых веществ, были рассчитаны стандартные энтропии образования изученных соединений в расстеклованном состоянии при  $T = 298.15$  К.

Используя полученные данные для дендримеров третьей и шестой генераций, были построены линейные зависимости их термодинамических функций от молярных масс соответствующих условно выделенных структурных звеньев. В частности, были проанализированы зависимости изотерм теплоёмкостей дендримеров при  $T = 298.15$  К от молярных масс выделенных структурных звеньев и, как результат, установлена неизменность межмолекулярных взаимодействий в дендримерах при увеличении их номера генерации. Таким образом, зависимости термодинамических свойств дендримеров от строения их поверхностного слоя можно использовать для прогнозирования свойств ещё не изученных дендримеров с различными типами концевых групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГЗ № 4.1275.2014/К) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 15-03-02112 и № 16-33-00713 мол\_а).

- [1] J.M.J. Fréchet, D.A. Tomalia. *Dendrimers and other dendritic polymers*. Chichester: John Wiley & Sons, 2001. 688 p.
- [2] А.М. Музафаров, Н.Г. Василенко, Е.А. Татаринова и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217.
- [3] D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas. *Chemical Reviews*. 2010. V. 110. P. 1857.

## **YU Z.W.CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF A BINARY LIPID SYSTEM CONTAINING DPPC AND DIC8PC**

**Sun H.Y., Yu Z.W.**

Key Laboratory of Bioorganic Phosphorous Chemistry and Chemical Biology (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China,  
yuzhw@tsinghua.edu.cn

*Phase behaviors of a binary lipid system containing dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and dioctanoylphosphatidylcholine (diC8PC) were studied using DSC, SAXS/WAXS and FTIR. Two different crystallization pathways in the system were identified. One is similar with pure DPPC in excess water and the other is via a precursor phase.*

Lipid and lipid mixtures are often used to model biological membranes. We have selected various lipid species, including phospholipids, glycolipids, and sterols, and performed systematic experiments to understand the phase behaviors of lipid assemblies in either pure water or aqueous

solutions containing, for example, cryoprotective agents like dimethylsulfoxide (DMSO) and glycerol [1-13]. Some specific feature such as the nonsynchronous change of the head, tail and interfacial region of the amphiphilic lipids upon phase transition were reported by us [10-11]. Crystallization of lipids is closely related to the damage of the integrity of biomembranes and is, therefore, central in understanding the cryopreservation of tissues or organs.

In this work, by selecting a long-chain and a short-chain phospholipids, DPPC and diC8PC, we established an interesting system to study the crystallization process of lipids. The nucleation rate and the crystal growth rate of this system were found to vary in a wide range depending on the composition of the lipid mixtures. As a result, both in-situ and non in-situ techniques can be applied to study the crystallization process. Some DSC results are shown in Figure 1, and the phase states of the samples were identified with the help of small-angle (SAXS) and wide-angle X-ray scattering (WAXS) technique. Figure 1 gives thermotropic information of 7 different samples treated with 2 different protocols—protocol A: first incubated at -20°C for 24 hours and then incubated at 5°C for 4 days, also called the T-jump protocol; the other is isothermal protocol: incubated at 5°C for 30 days (15 days for DPPC). For pure DPPC in excess H<sub>2</sub>O, both protocols produced the same result, with the DSC heating curve showing sequentially the sub-, pre-, and main transitions upon heating, suggesting that after both incubations, DPPC forms a crystal phase (Lc' phase), which is in consistent with previous work. On the other hand, samples containing diC8PC have shown different thermotropic behaviors.

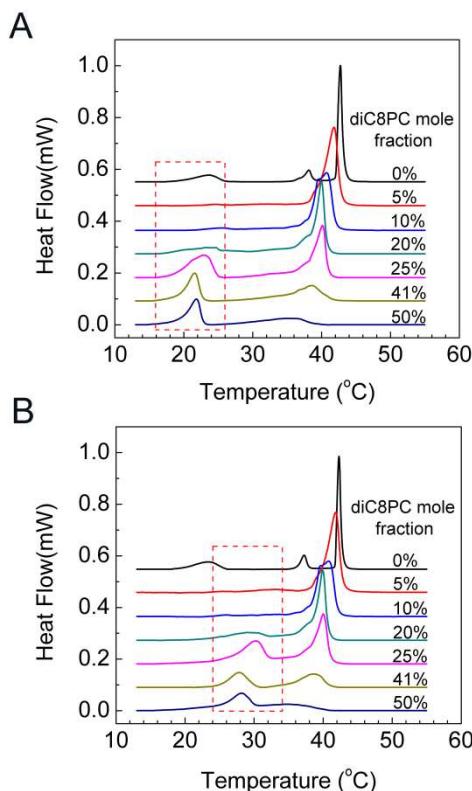


Figure 1. DSC results of DPPC–diC8PC binary mixtures dispersed in excess water (total lipid weight percentage 25%) using 2 protocols: (A) T-jump protocol, (B) isothermal protocol. Details of the protocols can be found in the text. The corresponding mole percentages of diC8PC over the total lipids are indicated in the figure.

Unambiguously, the figure shows that there are big differences among samples with different diC8PC contents. In order to make this clear, we classify these 6 samples into 2 groups according to the mole percentages of diC8PC: samples with lower diC8PC mole percentages, including 5%, 10% and 20% samples, and samples with higher diC8PC mole percentages, including 25%, 41% and 50% samples. When the samples were dealt with T-jump protocol, the DSC curves of the samples with lower diC8PC mole percentages give no or little endothermic peak in the range of 15°C to 25°C (Figure 1A), indicating that no or little Lc' was formed. But for samples with higher diC8PC mole percentages, after treated with T-jump protocol, the DSC curves give considerable endothermic peaks in the range of 15°C to 25°C, indicating that the samples form a certain amount of Lc' phase domains.

For the isothermal protocol (Figure 1B), samples with lower diC8PC mole percentages show no or small peaks except the main transition, which is the same with the situations of the T-jump protocol. Interestingly, DSC curves of samples with higher diC8PC mole percentages give peaks in a higher temperature range of 25°C-35°C instead of lower temperature range of 15°C-25°C. This strongly suggests that after dealing with different protocols, samples with higher diC8PC mole percentages show different phase behaviors. While samples with higher diC8PC mole percentages form Lc' phase after dealing with T-jump protocol, they form a different phase after treating with isothermal protocol. The new phase, which has never been reported before to the best of our knowledge, is named U phase in this work. With the help of synchrotron X-ray scattering technique, the U phase was found to be ripple-structured with a distorted hexagonal packing mode of the hydrocarbon chains.

The kinetics of the formation of Lc' phase and U phase was studied using both DSC and FTIR. For samples with lower diC8PC mole percentages, more time is needed at -20°C to form nuclei and thus diC8PC acts as an inhibitor for the crystallization process of the lipids. On the other hand, samples with higher diC8PC mole percentages showed a much faster crystallization speed, suggesting a new crystallization pathway for these samples. The coexistence of U phase and Lc' phase in the early stages during the crystallization process for 25% and 41% samples and the disappearance of U phase in the final stages of the crystallization process can be a clue that U phase acts as a precursor phase in the new crystallization pathway, which was proved using in-situ SAXS techniques.

Financial support from the Natural Science Foundation of China (NSFC) is acknowledged.

- [1] Yu ZW and Quinn PJ, *Biophysical Journal*. 69, 1456-1463 (1995)
- [2] Yu ZW and Quinn PJ, *Molecular Membrane Biology*. 15, 59-68 (1998)
- [3] Yu ZW, Jin J, and Cao Y, *Langmuir*. 18, 4530-4531 (2002)
- [4] Feng Y, Yu ZW, and Quinn PJ, *Chemistry and Physics of Lipids*. 126, 141-148 (2003)
- [5] Chen L, Xie X, Yu ZW, Quinn PJ, *Chemistry and Physics of Lipids*. 127, 153-159 (2004)
- [6] Wu RG, Chen L, Yu ZW, and Quinn PJ, *Biochim. Biophys. Acta*. 1758, 764-771 (2006)
- [7] Su YL, Li QZ, Chen L, and Yu ZW, *Colloids and Surfaces A*. 293, 123-129 (2007)
- [8] Gao WY, Chen L, Wu RG, Yu ZW, and Quinn PJ, *J. Phys. Chem. B*. 112, 8375-8382 (2008)
- [9] Wu FG, Chen L, and Yu ZW *J. Phys. Chem. B*. 113, 869-872 (2009)
- [10] Wu FG, Wang NN, Tao LF, and Yu ZW, *J. Phys. Chem. B*. 114, 12685-12691 (2010)
- [11] Wu FG, Jia Q, Wu RG, and Yu ZW, *J. Phys. Chem. B*. 115, 8559-8568 (2011)
- [12] Wu FG, Sun HY, Zhou Y, Wu RG, and Yu ZW, *RSC Advances*. 4, 51171–51179 (2014)
- [13] Wu FG, Sun HY, Zhou Y, Deng G, and Yu ZW, *RSC Advances*. 5, 726-733 (2015)

**ZHERIKOVA K.V. THERMAL PROPERTIES OF METAL COMPOUNDS WITH ORGANIC LIGANDS AS A KEY TO SUCCESSFUL CVD OF OXIDE COATINGS**

**Zherikova K.V., Vikulova E.S., Zelenina L.N., Sysoev S.V., Morozova N.B.**

Russian Federation, Novosibirsk, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS

e-mail: [ksenia@niic.nsc.ru](mailto:ksenia@niic.nsc.ru)

*Beta-diketonate derivatives of Cs(I), Mg(II), Sc(III) и Hf(IV) were obtained, their structure investigation was carried out by X-ray single diffraction, thermal behaviors of the complexes were studied by TG/DTA, DSC and a set of tensimetric methods (Knudsen effusion method, transpiration and static methods), data on compounds' vapor pressure were gotten. The research allowed us to retrace the changes in chelate thermal properties during both the metal substitute and the organic component variation. This set of fundamental researches forms the basis for the targeted choice of precursors and optimal conditions for deposition of oxide caesium, magnesium, scandium and hafnium coatings by CVD.*

**ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ  
ЛИГАНДАМИ – КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ ПОЛУЧЕНИЮ ОКСИДНЫХ  
ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ CVD**

**Жерикова К.В., Викулова Е.С., Зеленина Л.Н., Сысоев С.В., Морозова Н.Б.**

Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

e-mail: [ksenia@niic.nsc.ru](mailto:ksenia@niic.nsc.ru)

*Получены бета-дикетонатные производные Cs(I), Mg(II), Sc(III) и Hf(IV), методом РСА проведено исследование их строения, с использованием ТГ/ДТА, ДСК и набора тензиметрических методов (эффузационный метод Кнудсена, метод потока и статический метод) изучено термическое поведение комплексов, получены данные по давлению паров соединений. Исследование позволило проследить изменения термических и структурных свойств хелатов вследствие вариации центрального атома металла и органического лиганда. Этот комплекс фундаментальных исследований сформировал базу для целенаправленного выбора прекурсоров и оптимальных условий нанесения оксидных покрытий цезия, магния, скандия и гафния методом CVD.*

Термодинамика как наука, работающая с макроскопическими телами, всегда представляла собой мощный инструмент для всех ученых и инженеров, специализирующихся в области физики и химии. Однако, возникшая исторически как эмпирическая наука, термодинамика быстро проникла не только во многие разделы физики, но и нашла применение в широком круге вопросов науки и техники. На сегодняшний день без применения термодинамического анализа немыслимо развитие таких областей, как химическая технология, аэрокосмическая техника, машиностроение, клеточная биология, инженерия и материаловедение. Активное использование термодинамики для понимания молекулярных механизмов ряда биологических функций и физико-химических процессов, таких как адсорбция, формирование покрытия на поверхности, исследования необратимых процессов, неравновесных и равновесных систем, безусловно, позволяет утверждать, что именно сейчас, в 21 веке, она переживает эпоху «ренессанса», испытывая все возрастающий интерес к себе со стороны биологии и наноматериаловедения.

Одним из широко используемых в современной наноиндустрии методов получения различных функциональных материалов (с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии, high-*k* диэлектрики, высокотемпературная керамика, ТОТЭ и пр.)

является химическое осаждение из газовой фазы (CVD – Chemical Vapor Deposition) с использованием летучих веществ-предшественников (прекурсоров). CVD является сложным, многопараметрическим процессом, и одним из необходимых условий успешной реализации возможностей CVD является «правильный» подбор прекурсоров. При этом к соединению предъявляется набор требований, основными из которых являются достаточно высокое давление пара при относительно низких температурах («летучесть») и стабильность в конденсированной и газовой фазах.

В связи с тем, что в интересы материаловедения входят практически все металлы Периодической системы, а синтетическая химия способна предложить множество органических соединений, несомненный приоритет среди прекурсоров отдается летучим комплексам металлов с органическими лигандами. Именно доступность практически любых комбинаций металл-лиганд выгодно отличает их от неорганических соединений. Такое разнообразие делает возможным получение «идеального» для тех или иных задач прекурсора, удовлетворяющего требованиям как по давлению насыщенного пара, так и по термической стабильности.

Подавляющее большинство известных на сегодняшний день прекурсоров охарактеризовано только методами комплексного термического анализа (ДТА, ТГ, ДТГ). Данная информация весьма полезна при качественной оценке «летучести» предшественника и определении фазовых переходов, но малоинформативна для получения количественных характеристик процессов его парообразования. К тому же она не дает никаких сведений о термическом поведении в газовой фазе. Связанный с малой изученностью термодинамических свойств прекурсоров недостаток фундаментальных знаний о механизмах процессов их парообразования и разложения является причиной того, что в основе разработки процессов осаждения пленок лежит эмпирический подход к установлению оптимальных параметров процессов, определяющих необходимые свойства получаемых материалов.

В ходе данной работы реализован системный подход к исследованию термических свойств летучих соединений и выбору оптимальных прекурсоров для CVD процесса. Для выяснения закономерностей изменения термических свойств, связанного с вариацией, как окружения металла, так и концевых заместителей самих лигандов синтезированы координационные соединения нескольких металлов ( $\text{Cs(I)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Sc(III)}$  и  $\text{Hf(IV)}$ ) с различными бета-дикетонами (рис. 1) и N-лигандами [1]. Далее проведено комплексное термодинамическое исследование поведения хелатов в конденсированном и газообразном состояниях, изучены равновесия твердое вещество – пар, жидкость – пар. Для этого использовали набор термодинамических методов: дифференциально-сканирующую калориметрию (табл. 1) и термогравиметрический анализ (рис. 2а,б) для исследования термического поведения соединений в конденсированной фазе и определения термодинамических параметров (температура плавления, энталпия и энтропия) фазовых переходов хелатов; эфузионный метод Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы (К), метод потока (Т) и статический метод с мембранным нуль-манометром (S) для получения температурных зависимостей давления насыщенных паров соединений и термодинамических характеристик процессов парообразования (сублимации и испарения) (рис. 2в, табл. 2).

Здесь следует отметить, что, несмотря на активное развитие методов молекулярной динамики, квантовохимических расчетов и их комбинаций, в силу ограниченности данных подходов в применении к сложным системам, неизменными «фаворитами» по исследованию термического поведения соединений, позволяющими получать точные, достоверные термодинамические данные, остаются «классические» эмпирические методы термодинамики (тензиметрия, КТА, ДСК и др.). Комбинирование же этих методов не

только обеспечивает надежность получаемых результатов, но и позволяет значительно расширить диапазоны измерения необходимых величин.

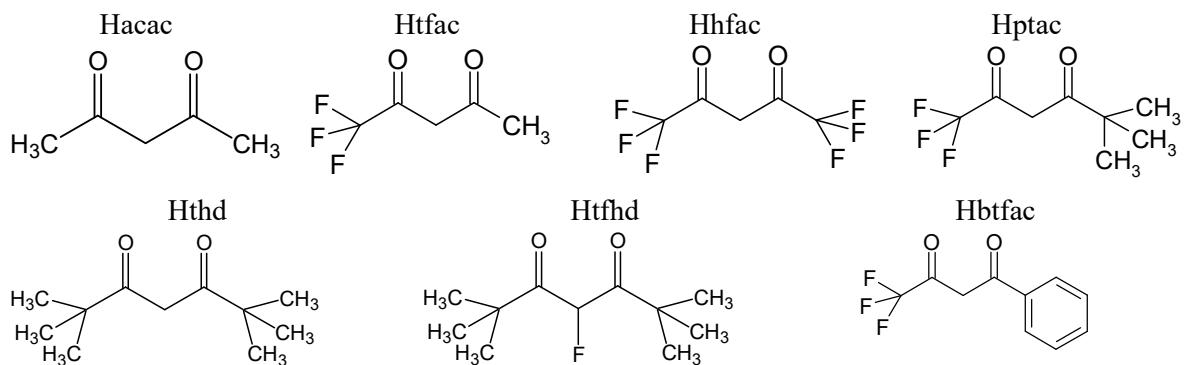


Рисунок 1. Используемые в работе бета-дикетоны

Таблица 1. Температуры, энталпии и энтропии фазовых переходов, полученные ДСК, на примере комплексов цезия [2]

Соединение	Твердое → Твердое			Твердое → Жидкое		
	$T_{tr}$ , К	$\Delta H_{tr}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{tr}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$T_{fus}$ , К	$\Delta H_{fus}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{fus}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Cs[Y(ptac) <sub>4</sub> ]	—	—	—	$488.5 \pm 1$	$22.8 \pm 0.5$	$47 \pm 2$
Cs[Y(hfac) <sub>4</sub> ]	$484.7 \pm 0.4$	$14.5 \pm 0.2$	$29.9 \pm 0.5$	$521.6 \pm 0.5$	—	—
Cs[Y(tfac) <sub>4</sub> ]	$462.1 \pm 0.5$	$18.4 \pm 0.2$	$39.8 \pm 0.5$	$486.6 \pm 0.5$	$11.6 \pm 0.2$	$23.8 \pm 0.6$
Cs[Y(btfac) <sub>4</sub> ]	$453.0 \pm 0.5$	$-24.3 \pm 2.5$	$-53.6 \pm 2.6$	$482 \pm 1$	$29.6 \pm 0.2$	$61 \pm 2$

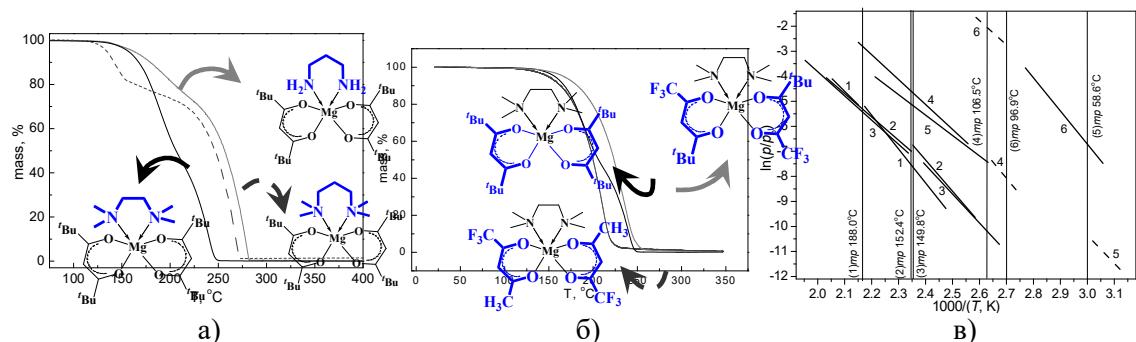


Рисунок 2. Пример влияния окружения металла (а, б) и концевых заместителей в лиганде (б, в) на летучесть и термическую устойчивость в конденсированной фазе: а, б – ТГ-кривые, Не, 10 К·мин<sup>-1</sup>, в – температурные зависимости давления насыщенных паров  $\text{Sc}(\text{acac})_3$  (1), 2 –  $\text{Sc}(\text{thd})_3$  (2),  $\text{Sc}(\text{tfhd})_3$  (3),  $\text{Sc}(\text{tfac})_3$  (4),  $\text{Sc}(\text{ptac})_3$  (5),  $\text{Sc}(\text{hfac})_3$  (6),  $p_0 = 1$  атм

Проведенное исследование позволило проследить изменения термических свойств комплексов как при замене центрального атома металла, так и при варьировании органических остатков лиганда. С опорой на полученные знания был осуществлен выбор прекурсора и определены диапазоны режимов осаждения оксидных покрытий методом CVD. Исследование функциональных свойств полученных покрытий показало

перспективность данной стратегии целенаправленного дизайна соединений для последующего их использования с целью получения покрытий необходимого состава на базе комплексного подхода к исследованию термодинамических параметров предшественников [4 – 6]. Так, например, значения коэффициентов вторичной электронной эмиссии ( $\delta = 8\text{--}9$ ) и диэлектрической проницаемости ( $k = 20$ ) полученных покрытий MgO и HfO<sub>2</sub>, соответственно, были близки и даже превышали описанные в литературе [5 – 6].

**Таблица 2.** Энталпии и энтропии процессов парообразования при средней температуре ( $T^*$ ) исследуемого интервала ( $\Delta T$ ) на примере бета-дикетонатов гафния [3]

Соединение	Метод	$\Delta T$ , К	Процесс	$\Delta H(T^*)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S(T^*)$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Hf(acac) <sub>4</sub>	T	135 – 170	субл.	$130.4 \pm 6.1$	$231 \pm 14$
Hf(tfac) <sub>4</sub>	T + S	85 – 125	субл.	$126.5 \pm 1.8$	$257.5 \pm 4.7$
		130 – 150	исп.	$83.2 \pm 2.0$	$149.5 \pm 5.0$
Hf(ptac) <sub>4</sub>	T + S	113 – 150	субл.	$121.5 \pm 0.8$	$225.3 \pm 2.0$
		151 – 199	исп.	$91.2 \pm 0.3$	$153.7 \pm 0.6$
Hf(thd) <sub>4</sub>	K	95 – 155	субл.	$136.6 \pm 4.2$	$225.0 \pm 8.5$
	T + S	180 – 330	субл.	$99.1 \pm 0.8$	$141.8 \pm 1.4$

Работа, касающаяся синтеза и исследования соединений магния и цезия, а также получения магний-содержащих оксидных покрытий, выполнена при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области, проект «Разработка процессов получения пленочных оксидных наноматериалов с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии».

- [1] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, N.V. Kuratieva, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. *J. Coord. Chem.*, 2013. V. 66. № 13. P. 2235.
- [2] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, L.N. Zelenina, Trubin S.V., S.V. Sysoev, P.P. Semyannikov, I.P. Asanov, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. *J. Chem. Therm.*, 2014. V. 69. P. 137.
- [3] K.V. Zherikova, N.B. Morozova, L.N. Zelenina, S.V. Sysoev, T.P. Chusova, I.K. Igumenov. *Therm. Anal. Calorim.*, 2008. V. 92. № 3. P. 729.
- [4] K.V. Zherikova, L.N. Zelenina, T.P. Chusova, N.B. Morozova, S.V. Trubin, E.S. Vikulova. *Physics Procedia*, 2013. V. 46C. P. 200.
- [5] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, L.N. Zelenina T.P. Chusova, S.V. Sysoev, Yu.V. Shevtsov, A.P. Zubareva, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. *Key Engineering Materials*, 2012. V. 508. P. 215.
- [6] T.P. Smirnova, M.S. Lebedev, N.B. Morozova, P.P. Semyannikov, K.V. Zherikova, V.V. Kaichev, Y.V. Dubinin.. *Chem. Vap. Deposition*, 2010. V. 16. P. 185.

**ZIGANSHIN M.A. INTERACTION OF SHORT-CHAIN OLIGOPEPTIDES WITH VAPORS: THERMAL ANALYSIS, RECEPTOR PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF SURFACES**

**Ziganшин М.А.<sup>1</sup>, Герасимов А.В.<sup>1</sup>, Горбачук В.В.<sup>1</sup>, Зиганшина С.А.<sup>2</sup>, Бухараев А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Kazan, Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga region) Federal University

<sup>2</sup>Russian Federation, Kazan, Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, RAS  
e-mail: Marat.Ziganшин@kpfu.ru

*In this work, the interaction of powders and thin films of short-chain oligopeptides with water and organic vapors was studied using simultaneous thermal analysis, atomic force microscopy, X-ray diffractometry and quartz crystal microbalance. As the result the correlations between the thermal stability of the clathrates of some oligopeptides with organic compounds and molecular size of guests were found.*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРОТКОЦЕПНЫХ ОЛИГОПЕТИДОВ С ПАРООБРАЗНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ**

**Зиганшин М.А.<sup>1</sup>, Герасимов А.В.,<sup>1</sup> Горбачук В.В.<sup>1</sup>, Зиганшина С.А.<sup>2</sup>, Бухараев А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Казань, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

<sup>2</sup>Россия, Казань, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН  
e-mail: Marat.Ziganшин@kpfu.ru

*В работе методами совмещенного термического анализа, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и гравиметрического сенсорного анализа изучено взаимодействие порошков и тонких пленок короткоцепных олигопептидов с парами воды и органических соединений. В результате проведенных исследований обнаружены корреляции между термической стабильностью клатратов некоторых олигопептидов с органическими соединениями и размерами молекул этих гостей.*

Наноструктурированные материалы вызывают значительный интерес и активно исследуются, благодаря их огромному потенциалу для практического применения [1, 2]. Одной из основных проблем при разработке новых наноматериалов с использованием технологии «снизу-вверх» (bottom-up) является поиск строительных блоков, способных к самоорганизации с образованием упорядоченных структур [3]. Весьма перспективными для этих целей считаются короткоцепные олигопептиды, способные к самоорганизации с образованием различныхnanoструктур в зависимости от условий формирования [4]. Полученные на основе олигопептидов наноматериалы имеют большое практическое значение: фибриллы могут быть использованы при восстановлении нервных тканей [5], нанотрубки проявляют полупроводниковые и фотолюминесцентные свойства [6] и используются при разработке экспресс-тестов для обнаружения следовых количеств нейротоксинов [7]. Нанотрубки из дифенилаланина используются для получения нанопроводов [8] и наноконденсаторов с повышенной емкостью [9]. Наносферы на основе олигопептида обладают уникальной жесткостью, превосходящей жесткость стали [10], при этом такие материалы биосовместимы и проявляют антибактериальные свойства [4].

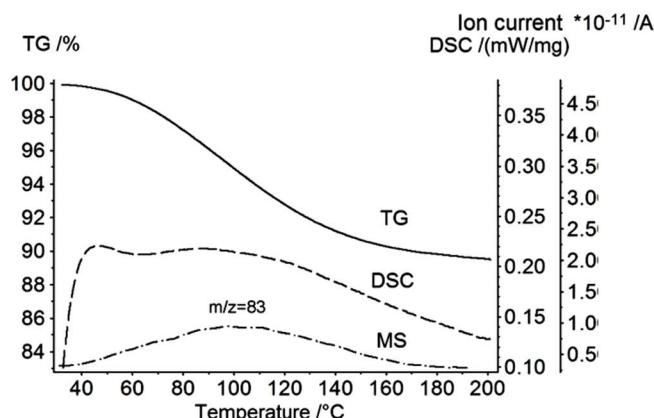
Особенностью олигопептидов является «мягкий характер» взаимодействия между молекулами (soft materials) [11], что дает возможность изменения их взаимного

расположения в твердой фазе под действием внешних факторов [12]. Это свойство олигопептидов используют для получения наноструктур различного типа.

В литературе описаны два основных способа получения наноматериалов на основе олигопептидов: кристаллизация из растворов в различных растворителях [13, 14] и насыщение аморфных пленок олигопептидов парообразными органическими соединениями при повышенной температуре [15]. Последний способ позволяет для одного и того же олигопептида формировать разные наноструктуры при использовании различных паров [16]. При этом следует отметить, что большинство исследователей не уделяют внимания возможности протекание химических реакций в фазе олигопептидов при нагревании, в результате чего полученные наноструктуры имеют совершенно другой химический состав и свойства.

Еще одной особенностью олигопептидов является их способность кристаллизоваться из растворов с образованием пористых кристаллов, содержащих гидрофильные или гидрофобные спиралевидные пористые каналы, или образовывать слоистые кристаллы с дву- или трехмерной сеткой водородных связей [17]. Известно, что такие кристаллы способны эффективно связывать газы [18]. Вместе с тем рецепторные свойства олигопептидов, а также термическая стабильность их клатратов с парообразными соединениями к настоящему времени остаются практически не изученными.

В настоящей работе изучена термическая стабильность продуктов насыщения порошков ряда короткоцепных олигопептидоварами воды или органических соединений (рис. 1).



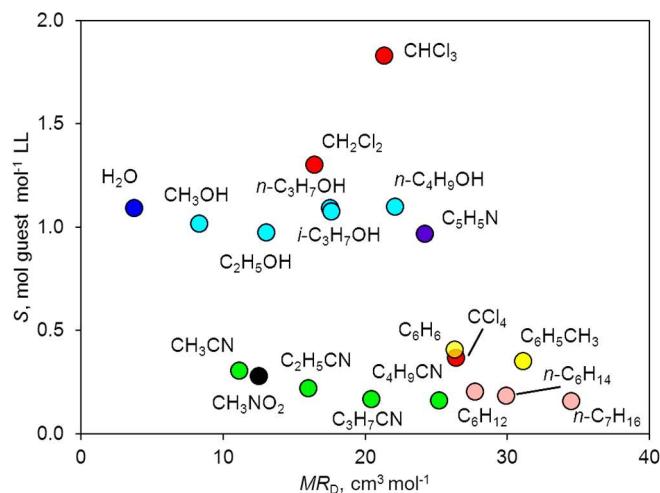
**Рисунок 1.** Результаты термического анализа (скорость нагрева  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) продукта насыщения L-аланил-L-валина парами хлороформа ( $m/z = 83$ )

Установлено, что между термической стабильностью таких продуктов насыщения и размером молекулы гостя существует корреляция, а отклонения от этой корреляции могут быть результатом специфических взаимодействий между олигопептидом и гостем.

В результате изучения рецепторных свойств тонких пленок олигопептидов по отношению к парообразным соединениям было обнаружено, что не все короткоцепные олигопептиды проявляют «эффект исключения по объему», характерный для цеолитов (рис. 2).

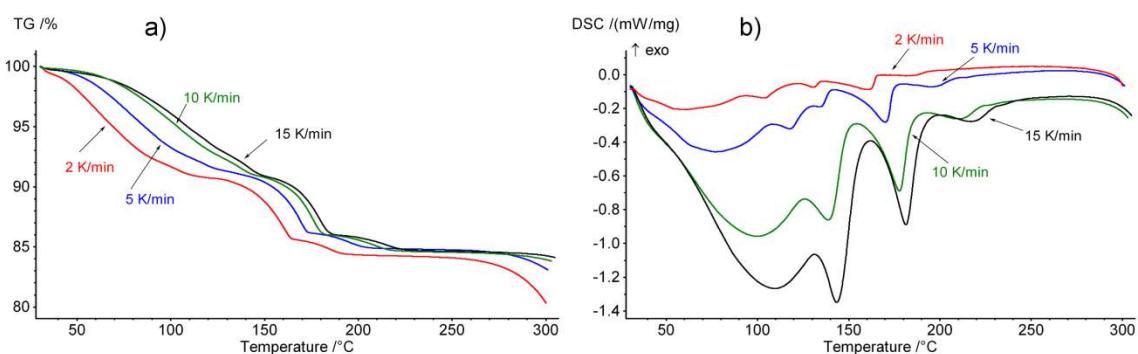
Для объяснения аномальных сорбционных свойств дилейцина были привлечены методы термического анализа, рентгеновской дифрактометрии и атомно-силовой микроскопии. В результате было установлено, что связывание сильных протонодоноров и протоноакцепторов с размером молекул более  $18\text{--}20 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$  приводит к переходу канального типа упаковки дипептида в слоистую. В случае дихлорометана, не способного к образованию водородной связи, зафиксирована самоорганизация дипептида с

образованием фибриллярной структуры. Полученные результаты сенсорного анализа позволяют предсказывать влияние паров на морфологию пленки олигопептида.



**Рисунок 2.** Зависимость сорбционной емкости дилейцина от мольной рефракции органических «гостей»

Для дифенилаланина установлено, что нагревание выше 147°C инициирует твердофазную реакцию циклизации с образованием циклодифенилаланина (рис. 3). Полученные данные объясняют, например, потерю пьезоэлектрических свойств нанотрубкой на основе дифенилаланина при нагревании до 150°C [19].



**Рисунок 3.** ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) дифенилаланина при различных скоростях нагрева

Таким образом, в результате исследования установлен характер влияния молекулярных размеров органических соединений на сорбционные свойства олигопептидов и термическую стабильность продуктов насыщения порошков олигопептидов парообразными соединениями. Обнаружена корреляция между термической стабильностью клатратов некоторых олигопептидов с органическими соединениями и размерами молекул этих гостей, а также корреляция между результатами сенсорного анализа и изменением морфологии тонких пленок олигопептидов.

- [1] P.S. Goh, A.F. Ismail. *Desalination*, 2015. V. 356. P. 115.
- [2] Z. Fan, X. Huang, C. Tan, H. Zhang. *Chem. Sci.*, 2015. V. 6. P. 95.
- [3] E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone. *Nanoscale*, 2013. V. 5. P. 7098.
- [4] E. Gazit. *Chem. Soc. Rev.*, 2007. V. 36. P. 1263.
- [5] R.G. Ellis-Behnke, Y.-X. Liang, S.-W. You, D.K.C. Tay, S. Zhang, K.-F. So, G.E. Schneider. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2006. V. 103. P. 5054.
- [6] J.S. Lee, I. Yoon, J. Kim, H. Ihhee, B. Kim, C.B. Park. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011. V. 50. P. 1164.
- [7] J.H. Kim, J. Ryu, C.B. Park. *Small*, 2011. V. 7. P. 718.
- [8] M. Reches, E. Gazit. *Science*, 2003. V. 300. P. 625.
- [9] J. Ryu, S.-W. Kim, K. Kang, C.B. Park. *ACS Nano*, 2010. V. 4. P. 159.
- [10] L. Adler-Abramovich, N. Kol, I. Yanai, D. Barlam, R.Z. Shneck, E. Gazit, I. Rousso. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010. V. 49. P. 9939.
- [11] W. Hamley. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003. V. 42. P. 1692.
- [12] P.A. Wright. *Science*, 2010. V. 329. P. 1025.
- [13] C.H. Görbitz. *Chem. Eur. J.*, 2007. V. 13. P. 1022.
- [14] C.H. Görbitz, F. Rise. *J. Pept. Sci.*, 2008. V. 14. P. 210.
- [15] J.S. Lee, J. Ryu, C.B. Park. *Soft Matter*, 2009. V. 5. P. 2717.
- [16] J. Ryu, C.B. Park. *Biotechnol. Bioeng.*, 2010. V. 105. P. 221.
- [17] C.H. Görbitz. *Chem. Eur. J.*, 2007. V. 13. P. 1022.
- [18] D.V. Soldatov, I.L. Moudrakovski, J.A. Ripmeester. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004. V. 43. P. 6308.
- [19] A. Heredia, I. Bdikin, S. Kopyl, E. Mishina, S. Semin, A. Sigov, K. German, V. Bystrov, J. Gracio, A.L. Kholkin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010. V. 43. P. 462001.

## **ZUBKOVA V. THE INFLUENCE OF SOFTENING POINT TEMPERATURE OF COAL TAR PITCH ON THERMAL BEHAVIOUR OF ITS BLENDS WITH A POLISH LOWER RANK COAL**

**Zubkova V., Strojwas A., Karys E., Madej A.**  
 Poland, Kielce, Jan Kochanowski University in Kielce,  
 e-mail: [zubkova@ujk.edu.pl](mailto:zubkova@ujk.edu.pl)

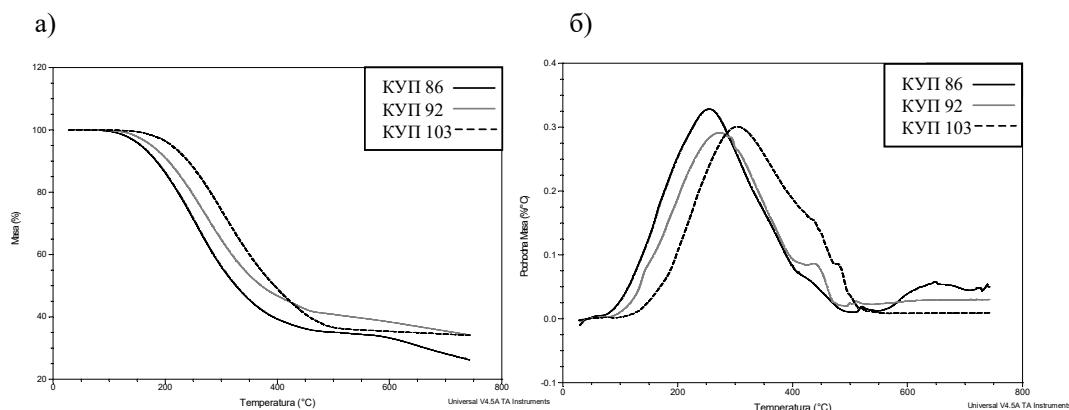
*The research focused on a Polish lower rank coal and coal tar pitches with the temperature of softening of 86, 92 and 103°C. The pitches were added to the coal in the amount of 2%. The influence of the pitches on the mass loss of their blends with coal, mass loss rate, and composition of volatile products of destruction was studied by the TG/FT-IR method. It was established that the addition of the pitch with  $T_p = 92^\circ\text{C}$  leads to a greater mass loss than it could be expected according to the additivity rule. The addition of the pitch with  $T_p = 86^\circ\text{C}$  decreases the mass loss, and the addition of the pitch with  $T_p = 103^\circ\text{C}$  does not practically change it. A probable reason for thermal behaviour of the blends is the change in composition of volatile products of destruction that leads to formation of nanomaterials on the surface of coal grains.*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛЬСКИМ БОЛЕЕ НИЗКОМЕТАМОРФИЗИРОВАННЫМ УГЛЕМ**

**Зубкова В., Страйвас А., Карыс Е., Мадей А.**  
 Польша, Кельце, Университет Яна Кохановского в Кельцах,  
 e-mail: [zubkova@ujk.edu.pl](mailto:zubkova@ujk.edu.pl)

Объектом исследования был польский газово-коксовый уголь и каменноугольные пеки с температурами размягчения 86, 92 и 103°C. Пеки добавлялись к углю в количестве 2%. С помощью метода TG/FT-IR исследовано влияние пеков на потерю массы их смесей с углем, скорость потери массы, а также состав летучих продуктов деструкции. Установлено, что добавка пека с  $T_p = 92^\circ\text{C}$  приводит к большей потери массы смеси, чем следовало ожидать на основании правила аддитивности. Добавка пека с  $T_p = 86^\circ\text{C}$  снижает потерю массы, а с  $T_p = 103^\circ\text{C}$  практически её не изменяет. Правдоподобной причиной термического поведения смесей является изменение состава летучих продуктов деструкции, которое приводит к формированию наноматериалов на поверхности угольных зерен.

Предметом исследования были смеси торговой пробы польского газово-коксового угля (тип 34.2 в соответствии с польской классификацией углей) и трёх каменноугольных пеков (КУП) различного происхождения, имеющих температуры размягчения ( $T_p$ ) 86, 92 и 103°C. Пеки были добавлены к углю в количестве 2%. Кривые потери массы и скорости потери массы пеков во время их пиролиза представлены на рис. 1.



**Рисунок 1.** Зависимость потери массы (а) и скорости потери массы (б) пеков от температуры пиролиза

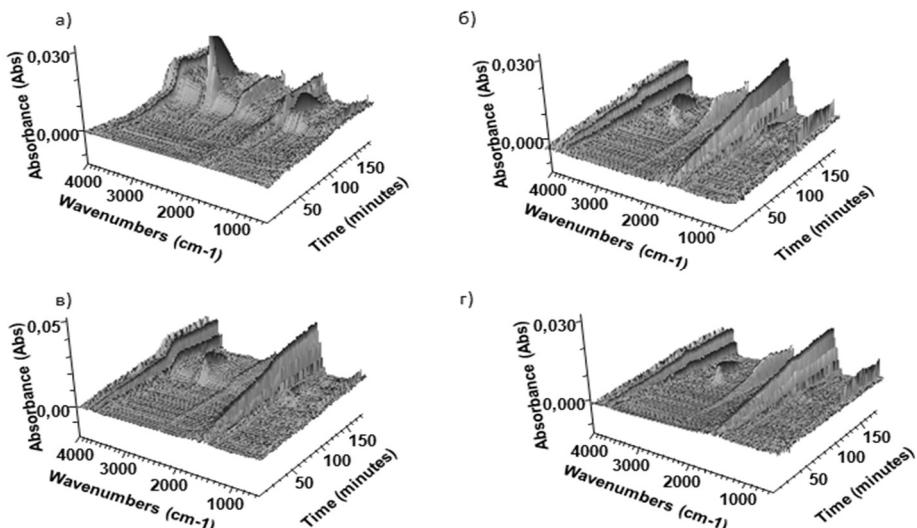
Как следует из рис. 1, потеря массы пеков во время пиролиза до 400°C (температуры соответствующей максимальному набуханию угольных зерен) изменялась пропорционально в соответствии с температурой размягчения пеков. Более низкую потерю массы имел КУП с  $T_p = 103^\circ\text{C}$ . В области температур выше 500°C более низкий выход летучих продуктов имел КУП с  $T_p = 92^\circ\text{C}$ . По данным спектров FT-IR все пеки имели аналогичный состав основных функциональных групп. Характеристика исследуемого угля представлена в табл. 1.

**Таблица 1.** Данные технического, петрографического и пластометрического анализа угля

Технический анализ				Петрографический анализ					Пластометрия Гизелера				
$W^a, \%$	$V^{\text{daf}}, \%$	$A^d, \%$	FSI	RI	$R_o, \%$	$V, \%$	$E, \%$	$I, \%$	$M, \%$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$F_{\max}, \text{ddpm}$
8.5	33.0	7.0	7.0	77	0.9	59	8	26	7	416	445	464	70

Из табл. 1 следует, что исследования проведены на спекающемся угле, используемом в шихтах для коксования, который характеризуется более низкой степенью метаморфизма по сравнению с коксующимися углами хорошего качества. В стадии максимальной пластичности показатель степени вязкости пластической массы угля

составляет 70 ddpm. С целью улучшения пластических свойств углей к угольной загрузке добавляют пеки. Однако добавки пеков, как правило, приводят к изменению строения угольного пластического слоя и к повышению потери массы угольной загрузки во время пиролиза вследствие модификации поверхности угольных зерен [1, 2]. На основании анализа кривых изменения потери массы и скорости потери массы в зависимости от температуры был определен выход летучих продуктов деструкции из смесей угля с пеками. При нагреве смеси угля с 2% КУП, имеющим  $T_p = 92^\circ\text{C}$ , общая потеря массы при температуре  $750^\circ\text{C}$  составляла 31.3%. При этом при нагреве угля без добавки выход летучих продуктов был равен 27.65%. Потеря массы во время пиролиза смеси угля с аналогичным количеством КУП, имеющим  $T_p = 86^\circ\text{C}$ , снизилась до 26.27%, а с КУП, который характеризуется  $T_p = 103^\circ\text{C}$ , составила 28.2%. Представленные данные показывают, что во время пиролиза смесей имеет место взаимодействие материала пеков, имеющих  $T_p$  86 и  $103^\circ\text{C}$ , с органической массой углей, которое значительно снижает, либо не влияет на выход летучих продуктов. На рис. 2 приведены графики 3D выделения летучих продуктов деструкции смесей угля с пеками. Анализ спектров FT-IR, соответствующих температуре максимальной текучести пластической массы, показал, что летучие продукты из смеси угля с КУП, с  $T_p$  равным 86 и  $103^\circ\text{C}$ , имеют идентичный состав, который отличается от состава летучих продуктов смеси угля с КУП, с  $T_p = 92^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 2.** Графики 3D выхода летучих продуктов во время пиролиза угольных смесей  
а) уголь без добавки КУП; б) смесь угля с КУП с  $T_p = 86^\circ\text{C}$ ; в) смесь угля с КУП с  $T_p = 92^\circ\text{C}$ ;  
г) смесь угля с КУП с  $T_p = 103^\circ\text{C}$

Принимая во внимание, что во время слоевого коксования летучие продукты могут конденсироваться на поверхности более холодных зерен загрузки, был дополнительно проведен пиролиз 0.5 кг смеси угля с пеками в соответствии с методикой, представленной в работе [3]. Продукты, которые конденсировались на поверхности зёрен, были растворены смесью хлороформа и метанола в ультразвуковой ванне. После удаления растворителя конденсат был исследован методами FT-IR (применена техника ATR с использованием монокристалла алмаза) и UV-VIS. Данные, полученные с использованием этих методов, подтвердили результаты TG/FT-IR. Набухшие зерна из загрузок угля с пеками были исследованы с применением сканирующей электронной микроскопии. Был использован микроскоп Quantum 3D FEG, с помощью которого удалось обнаружить на поверхности набухших зерен пленочные материалы и трубчатые структуры размерами менее 100 нм. На

поверхности зерен из загрузки угля без добавки пека и с добавкой КУП с температурой размягчения 92°C такие объекты не обнаружены.

Таким образом, можно заключить, что под влиянием добавок КУП с температурами размягчения 86 и 103°C происходит изменение состава летучих продуктов, способствующее их отложению на поверхности пиролизированных зерен в качестве наноматериалов. Благодаря этому выход твердого остатка пиролиза смесей угля с пеками не снижается.

- [1] V. Zubkova, V. Prezhdo. *Composite Interfaces*, 2005. V. 6. P. 523.
- [2] V. Zubkova, A. Strojwas, M. Jarzab. *Fuel*, 2014. V. 117A. P. 776.
- [3] V. Zubkova. *Fuel*, 2004. V. 83. P. 1205.

# POSTER PRESENTATIONS

## ALEKSEEVA O.M. ENDOTERMIC TRANSITIONS AT BILAYERS OF ERYTHROCYTES GHOST O.M. Alekseeva, Fatkullina L.D.

Russia, Moscow, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS,  
e-mail: [olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

*The phase state of proteins microdomains at bilayers of erythrocytes ghost has been examined by means of differential adiabatic scanning microcalorimetry (DSC) under biologically active substances. Changing of thermodynamic parameters was registered, and was compared with parameters of microviscosity.*

## ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ БЕЛКОВЫХ МИКРОДОМЕНОВ В БИСЛОЯХ ТЕНЕЙ ЭРИТРОЦИТОВ

Алексеева О.М., Фаткуллина Л.Д.

Россия, Москва, Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эммануэля,  
e-mail: [olgavek@yandex.ru](mailto:olgavek@yandex.ru)

С помощью ДСК исследовалось изменение фазового состояния белковых микродоменов в мембранах теней эритроцитов. Зарегистрированы изменения параметров эндотермических фазовых переходов белковых микродоменов при варьировании концентрации добавляемых биологически активных веществ. Оценивалось также влияние биологически активных веществ на параметры микровязкости мембран.

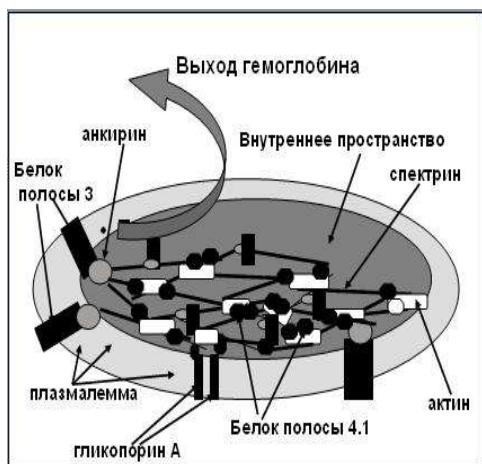
Методами ДСК и ЭПР-спектроскопии изучалась структурирующая роль регулятора роста растений мелафена – производного меламина и бисфосфиновой кислоты, в биомембранах. В качестве белок-липидных моделей были получены препараты мембран теней эритроцитов и целые эритроциты. В зависимости от концентрации биологически активного вещества меняется механизм и направленность его эффектов. Поэтому исследовали действие водных растворов, содержащих мелафен, в широком диапазоне разведений от  $10^{-13}$  до  $10^{-3}$  М. Методом ДСК в тенях эритроцитов тестировали действие на микродоменную организацию белков цитоскелета. Мелафен ( $10^{-5}$  М и более) не влияет на белковые микродомены теней эритроцитов.

Тени эритроцитов, представляют собой плазматические мембранны эритроцитов с элементами цитоскелета, полностью освобожденные от гемоглобина с помощью гипоосмотического гемолиза. На рис. 1 представлена схема, показывающее превращение эритроцита в тень при выходе гемоглобина. Указаны основные белковые элементы цитоскелета эритроцита и внешняя оболочка. Основные компоненты характерны для большинства клеток животного организма.

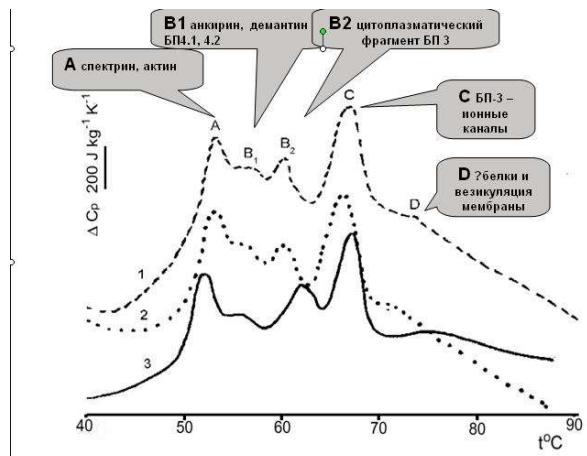
Применили метод адиабатной дифференциальной сканирующей микрокалориметрии с помощью высокочувствительного калориметра ДАСМ-4 [1].

Структура теней, как выявилось на ДСК-кривых, при хранении меняется, но добавление раствора мелафена  $10^{-8}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$  М перед сканированием не влияет на вид кривых. Сдвиги пиков перехода по температуре и изменений амплитуды не происходит. Это свидетельствует о том, что водный раствор мелафена не воздействует непосредственно на структурную организацию белковых компонентов мембранны. Как на свежевыделенных

препаратах, так и при старении, перестройку белковых микродоменов водный раствор мелафена не вызывает.



**Рисунок 1.** Схема структуры тени эритроцита после высвобождения гемоглобина в результате гипоосмотического гемолиза



**Рисунок 2.** Зарегистрированные с помощью ДАСМ-4 термограммы теней эритроцитов. Отмечены пять идентифицированных эндотермических фазовых переходов белковых микродоменов в тенях эритроцитов при плавлении методом ДСК

Как видно из табл. 1, водные растворы мелафена ( $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$  М) значительных изменений в  $\Delta C_p$  (интенсивность *A*-перехода) не вызывают (3 – 9%). *A*-переход – это характеристика индуцированной эндотермической денатурации двух важнейших белковых компонентов цитоскелета практически любой клетки животного происхождения – спектрина и связанного с ним актина (рис. 1 и 2). Остальные переходы, являющиеся характеристиками также компонентов цитоскелета и канальных фрагментов, практически не меняют своей амплитуды. Такие же данные были получены и для термограмм, зарегистрированных во второй день после выделения, то есть на «состаренных» тенях. Экспериментальные результаты указывают на то, что в присутствии водных растворов мелафена высоких и средних концентраций микродоменная организация белков цитоскелета и плазматической мембранны не претерпевает существенных изменений.

**Таблица 1.** Влияние мелафена на температурную зависимость избыточного удельного теплопоглощения (термограммы – пик *A*) супензии мембран теней эритроцитов в первый день после получения теней эритроцитов<sup>a</sup>

Проба	$\Delta C_p$ , Дж· $\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , $\pm 0.01$	$\Delta$ , %
Контроль – тени эритроцитов	17.1	–
тени эритроцитов + $10^{-5}$ М мелафен	17.6	3
тени эритроцитов + $10^{-3}$ М мелафен	18.6	9

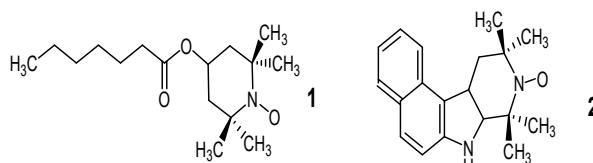
<sup>a</sup> $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости при температуре, соответствующей максимуму теплопоглощения,  $\Delta$  (%) – разница, где 100% – величина контрольного ответа.

Таким образом, как это установлено в рамках чувствительности метода ДСК, белковая структура плазматической мембранны (и каналов в ее составе), а также элементы

цитоскелета в присутствии водных растворов мелафена в высоких концентрациях не претерпевают существенных изменений. Это свидетельствует о том, что мелафен не оказывает значительного воздействия непосредственно на белковые компоненты мембранны. Изменений, ведущих к потере белков, или к перестройке белковых доменов мелафен не вызывает [2].

Структурное исследование воздействия водных растворов высокой концентрации на клеточные мембранны животного происхождения продолжили на изолированных целых эритроцитах методом измерения микровязкости с помощью ЭПР-спектроскопии. Липиды, окружающие белки, играют важнейшую роль в организации структуры и в проявлении активностей белковых компонентов мембранны. Поэтому микровязкость липидов в областях липид-липидных и липид-белковых взаимодействий в мембране имеет большое значение. Микровязкость мембран эритроцитов оценивали по времени вращательной корреляции включенных в липидную фазу мембран двух спиновых зондов: 2,2,6,6-тетраметил-4-каприлоил-оксипиридин-1-оксила (зонд 1) и 5,6-бензо-2,2,6,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро- $\gamma$ -карболин-3-оксила (зонд 2). Два спиновых зонда различаются по своим гидрофобным свойствам. Структурные формулы спиновых зондов представлены на рис. 3. Известно, что зонд 1 преимущественно локализуется в поверхностных областях липидной мембраны в области липидов ( $\tau_{\text{Cl}}$ ) на расстоянии 2 – 4 $\text{\AA}$ , а зонд 2 – в зоне прибелковых аннулярных липидов ( $\tau_{\text{CII}}$ ) на глубине 6 – 8 $\text{\AA}$  от поверхности. Зонды вводили в 5%-ную суспензию мембран эритроцитов в виде спиртового раствора за 30 мин до измерения образцов на ЭПР-спектрометре ER-200D SRC (Bruker, Германия). По полученным спектрам ЭПР, используя формулы для быстровращающихся зондов, рассчитывали время вращательной корреляции зонда  $\tau_c \cdot 10^{-10}$  с, которое представляет собой время переориентации зонда на угол  $\sim \pi/2$  и характеризует микровязкость липидов в мембране. Результаты выражали в относительных единицах.

Микровязкость мембран изолированных эритроцитов измеряли в присутствии водных растворов мелафена с применением двух вышеуказанных спин меченых зондов. Полученные данные представлены в табл. 2.



**Рисунок 3.** Структурные формулы 2-х нитроксильных радикалов (спиновых зондов 1 и 2)

**Таблица 2.** Влияние мелафена на относительное изменение микровязкости мембран эритроцитов

Концентрация мелафена, $M$	Зонд 1, отн. ед.	Зонд 2, отн. ед.
Без мелафена	1.0	1.0
$4 \cdot 10^{-5}$	0.98	0.93
$4 \cdot 10^{-3}$	0.74	0.9

Большие дозы мелафена уменьшают микровязкость обеих областей бислоя и в поверхностной липидной области на глубине 2 – 4 $\text{\AA}$ , и в области прибелковых липидов – 6 – 8 $\text{\AA}$ . Микровязкость обеих областей мембранны эритроцитов в водных растворах мелафена при большой концентрации  $10^{-3} M$  снижалась. В липидной области на глубине 2 – 4 $\text{\AA}$  снижалась максимально до 25%. В водных растворах мелафена малых концентраций ( $10^{-7}$  –  $10^{-10} M$ ) показано [3] изменение микровязкости мембран эритроцитов в прибелковых

областях на 7%, а в липидных – поверхностных областях нет изменения микровязкости бислоя. По-видимому, водные растворы мелафена очень больших концентраций существенно (до 25%) действуют на липид-липидные взаимодействия в поверхностных областях мембран, а на липид-белковые взаимодействия в более глубоких областях мембран целых эритроцитов малые незначительно (до 10%) влияют как очень большие, так и малые концентрации мелафена.

При тестировании действия водных растворов мелафена на функционирование клеточной мембранны также не было выявлено значительных изменений в проницаемости мембран в присутствии мелафена в изолированных целых эритроцитах. Гемолиз проводился в течение 45 мин при комнатной температуре. Устойчивость эритроцитов к спонтанному гемолизу изучали по методу Ягера, основанном на фотометрическом определении ( $\lambda = 540$  нм) внеэритроцитарного гемоглобина, поступающего в среду вследствие спонтанного лизиса мембран эритроцитов, индуцированного окислением липидов кислородом воздуха. Гемолиз при непосредственном добавлении к суспензии эритроцитов малых количеств водных растворов мелафена разных концентраций характеризует меру повреждения плазмолеммы исследуемым препаратом. Для работы использовали 5%-ную суспензию эритроцитов в среде, содержащей 0.1 М трис-HCl буфера и физиологический раствор в соотношении 1:1. Все исследования проводили со свежими, только что отмытыми эритроцитами. Мелафен во всем диапазоне концентраций ( $10^{-13}$  –  $10^{-3}$  М) не вызывает дополнительного гемолиза и не защищает от спонтанного. 100% гемолиз – при добавлении тритона X-100, 3% – спонтанный гемолиз и (3.0 ± 0.3)% в присутствии мелафена.

- [1] В.Р. Акоев, С.П. Щербинина, А.В. Матвеев, Ю.С. Тараховский, А.А. Деев, В.Л. Шныров. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 1997. Т. 123. № 3. С. 279.
- [2] О.М. Алексеева, Л.Д. Фаткуллина, Ю.А. Ким, Е.Б. Бурлакова, С.Г. Фаттахов, А.Н. Голощапов, А.И. Коновалов. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, 2009. Т. 147. № 6. С. 684.
- [3] И.В. Жигачева, Л.Д. Фаткуллина, Е.Б. Бурлакова, А.Г. Шугаев, С.Г. Фаттахов, А.И. Коновалов. *ДАН*, 2006. Т. 409. № 4. С. 547.

**ALENOVA S.M. RESEARCH OF PHASE EQUILIBRIUMS IN BINARY SYSTEMS  
CONTAINING ADIPIC, GLUTARIC, AZELAIC, SEBACIC ACID**

**Kolyado A.V., Alenova S.M., Garkushin I.K.**

Russian Federation, Samara, Samara State Technical University

e-mail: saule-alenova@mail.ru

*We present the results of the study of phase transitions in two-component systems of organic dibasic acids: adipic, glutaric, azelaic, sebacic by differential thermal analysis. The eutectic search in these systems was conducted using the method of projection-thermographic analysis by examining polytermic cuts in the system. The eutectic compositions were identified in two-component systems, and temperatures, enthalpies and entropies of the alloys fusion were defined.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ АДИПИНОВУЮ, ГЛУТАРОВУЮ, АЗЕЛАИНОВУЮ,  
СЕБАЦИНОВУЮ КИСЛОТЫ**

**Колядо А.В., Алёнова С.М., Гаркушин И.К.**

*Приведены результаты исследования фазовых превращений в двухкомпонентных системах из органических двухосновных кислот: адипиновой, глутаровой, азелаиновой, себациновой методом дифференциального термического анализа. Поиск эвтектики в системах проводился с применением проекционно-термографического метода анализа путем исследования полигермических разрезов в системе. Выявлены эвтектические составы в двухкомпонентных системах и определены температуры, удельные, мольные энталпии и энтропии плавления сплавов.*

Исследование фазовых равновесий в двухкомпонентных системах проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием установки на базе среднетемпературного сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр ДСК-500) [1].

Скорость нагревания образцов составляла  $8 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Температуры измерены с точностью  $\pm 0.25^\circ\text{C}$ . В качестве индифферентного вещества использован  $\text{Al}_2\text{O}_3$  квалификации «чда». Концентрации всех компонентов выражены в массовых процентах, температуры фазовых превращений – в градусах Цельсия. Для приготовления составов использовали вещества заводского изготовления, приведенные в табл. 1 [2–4].

**Таблица 1.** Физико-химические свойства двухосновных органических кислот

Кислота, молярная масса, г/моль	Химическая формула, квалификация	Температура плавления, $^\circ\text{C}/\text{К}$	$\Delta_{fus}H_{\text{эксп}}$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{fus}H_{\text{эксп}}$ , $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$\Delta_{fus}S_{\text{эксп}}$ , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
Адипиновая (146.21)	$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ «чда»	153.0/426.2	16.7	114.3	39.21
Азелаиновая (188.32)	$(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$ «ч»	106.5/379.7	18.0	95.3	47.29
Глутаровая (132.17)	$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ «ч»	97.5/370.7	12.4	93.5	33.34
Себациновая (202.36)	$(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$ «ч»	134.5/407.7	21.8	107.7	53.46

Энтропии плавления сплавов эвтектических составов исследуемых систем определены по уравнению (1):

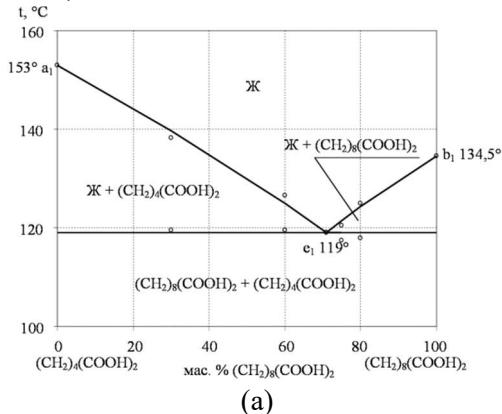
$$\Delta_{fus}S_{\text{эксп}} = \sum_i \frac{x_i \times \Delta_{fus}H_i}{T_i}, \quad (1)$$

где  $\Delta_{fus}S_{\text{эксп}}$  – энтропия плавления сплава эвтектического состава,  $T_i$  – температура плавления вещества,  $\Delta_{fus}H_i$  – энталпия плавления вещества.

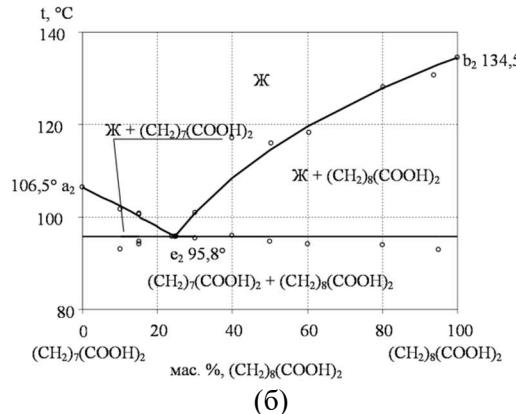
Удельные энталпии плавления эвтектического состава определяли с помощью ДСК. Для расчета статистических параметров кривые нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонных веществ снимали по пять раз. В качестве эталонных веществ применяли нитрат аммония («хх»), нитрат калия («хх»), бензойную кислоту («чда»), адипиновую кислоту («чда»). Площади пиков дифференциальных кривых ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе. Окончательное значение энталпии находили как среднее пяти измерений [5].

Анализ открытых источников информации показал, что двухкомпонентные системы ранее не были исследованы. Авторами экспериментально было установлено, что все пять двухкомпонентные системы относятся к системам эвтектического типа. На установке ДСК определены температуры плавления и содержание компонентов в сплавах эвтектического состава следующих систем:

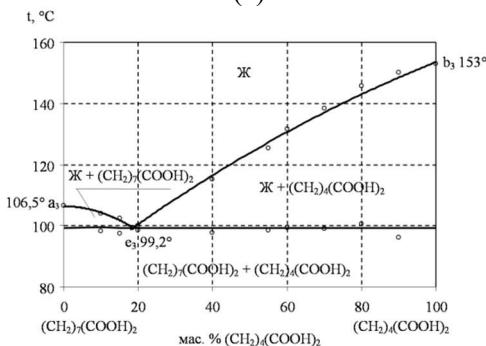
1. Себациновая кислота – адипиновая кислота: сплав содержит 29.0 мас.% адипиновой кислоты, 71.0 мас.% себациновой кислоты и плавится при температуре 119°C (рис.1 а);



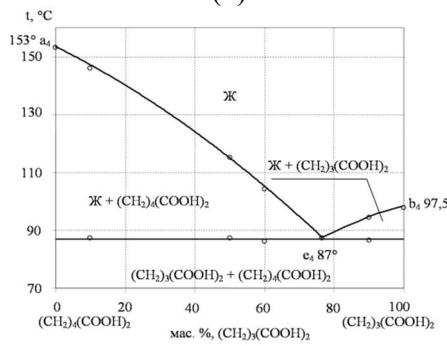
(а)



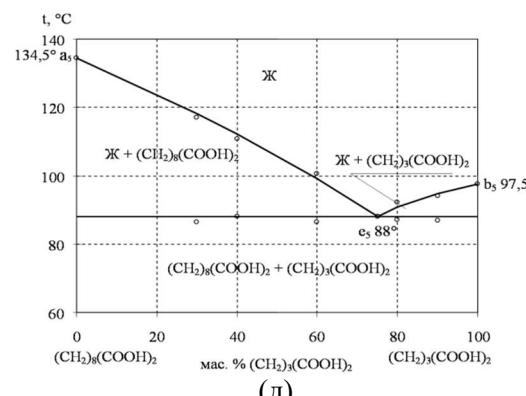
(б)



(в)



(г)



(д)

**Рисунок 1.** Т-х диаграммы двухкомпонентных систем из двухосновных органических кислот: (а) себациновая кислота – адипиновая кислота; (б) себациновая кислота – азелаиновая кислота; (в) азелаиновая кислота – адипиновая кислота; (г) глутаровая кислота – адипиновая кислота; (д) себациновая кислота – глутаровая кислота

2. Себациновая кислота – азелаиновая кислота: сплав содержит 75.3 мас.% азелаиновой кислоты – 24.7 мас.% себациновой кислоты и плавится при температуре 95.8°C (рис.1 б);

3. Азелаиновая кислота – адипиновая кислота: сплав содержит – 18.5 мас.% адипиновой кислоты, 81.5 мас.% азелаиновой кислоты и плавится при температуре 99.2°C (рис. 1 в);

4. Глутаровая кислота – адипиновая кислота: сплав содержит 23.5 мас.% адипиновой кислоты, 76.5 мас.% глутаровой кислоты и плавится при температуре 87°C (рис.1 г);

5. Себациновая кислота – глутаровая кислота: сплав содержит 75.0 мас.% глутаровой кислоты, 25.0 мас.% себациновой кислоты и плавится при температуре 88°C (рис. 1 д).

В табл. 2 приведены значения энталпий плавления эвтектических составов исследуемых систем, полученные экспериментально и путем расчета по методу аддитивности:

$$\Delta_{fus}H_{meop} = \sum x_i \Delta_{fus}H_i, \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля вещества,  $\Delta_{fus}H_i$  – энталпия плавления вещества.

**Таблица 2.** Значения энталпий плавления эвтектических составов исследуемых систем, полученные экспериментально и путем расчета по методу аддитивности

Система	$\Delta_{fus}H_{эксп}$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}H_{эксп}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}H_{теор}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}H_{теор}^*$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}S_{эксп}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}S_{теор}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
АдК – ГлК	90	12.2	13.4	13.4	33.7	37.0
АдК – АзК	81	14.5	17.7	17.7	38.9	47.5
СебК – ГлК	90	13.0	14.1	14.1	36.1	38.9
СебК – АзК	96	18.4	18.9	18.9	49.9	51.1
СебК – АдК	109	19.3	19.4	19.4	49.2	49.4

\*  $\Delta_{fus}H_{теор}$  была рассчитана по формуле:  $\Delta_{fus}H_{теор} = T_{fus} \cdot \Delta_{fus}S_{эксп}$ .

Выявленные низкоплавкие составы могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих тел в тепловых аккумуляторах.

- [1] Ю.В. Мощенский. *Приборы и техника эксперимента*, 2003. № 6. С. 143.
- [2] Краткая химическая энциклопедия / Ред.-кол.: Кнусянц И.Л. и др. Т. 1. А - Е. М.: Советская Энциклопедия, 1961. 977 с.
- [3] Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П.. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНИТИ, 1981. 441 с.
- [4] Химическая энциклопедия в 5 т. Т. 1 А – Дарзана / Ред. кол.: Кнусянц И.Л. и др. М.: «Советская Энциклопедия», 1988. С. 46, 64.
- [5] G. Lombardi For better thermal analysis – International Confederation for Thermal Analysis, Rome, 1980. 46 p.

**APHONIN P.D. THE DEPENDENCE OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CARBON MONOXIDE COPOLYMERS WITH ETHYLENE AND 1-BUTENE FROM CONTENT OF BUTANE FRAGMENTS**

**Aphonin P.D.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>1</sup>, Markin A.V.<sup>1</sup>, Golodkov O.N.<sup>2</sup>, Belov G.P.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,

e-mail: pavel\_aphonin@live.ru

<sup>2</sup>Russia, Chernogolovka, Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS,

e-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

*The heat capacity temperature dependence of the number carbon monoxide with ethylene and butene-1 alternating copolymers was studied by adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry, the physical transformations were revealed on the curves  $C_p^0 = f(T)$  and their thermodynamic parameters were determined. Standard thermodynamic functions were calculated by obtained data in the studied temperature ranges. The combustion energy of copolymer samples were determined by improved combustion calorimeter, standard enthalpies of combustion and thermodynamic parameters of formation were calculated at  $T = 298.15$  K, which allowing to determine the standard thermodynamic parameters of copolymers synthesis in a wide range of temperatures. The regularities of change the thermodynamic properties copolymers and thermodynamic parameters of synthesis depending on the content of butane fragments that allows to predict properties of unexplored compounds of this class copolymers.*

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ И БУТЕНОМ-1 ОТ СОДЕРЖАНИЯ БУТАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ**

**Афонин П.Д.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>1</sup>, Маркин А.В.<sup>1</sup>, Белов Г.П.<sup>2</sup>, Голодков О.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: pavel\_aphonin@live.ru

<sup>2</sup>Россия, Черноголовка, Институт проблем химической физики РАН

e-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

*Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоёмкости трёх образцов тройных сополимеров монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 в области от 6 до 520 К. На кривых  $C_p^0 = f(T)$  выявлены физические превращения и определены их термодинамические параметры. На основании полученных данных были рассчитаны стандартные термодинамические функции сополимеров для области температур от  $T \rightarrow 0$  до 400 К. В усовершенствованном калориметре сгорания В-08 были определены энергии сгорания и рассчитаны энталпии сгорания и стандартные термодинамические параметры образования сополимеров при  $T = 298.15$  К, что в свою очередь позволило определить стандартные термодинамические параметры их синтеза в широком интервале температур. Установлены закономерности изменения термодинамических свойств сополимеров и термодинамических параметров их синтеза в зависимости от содержания в них бутановых фрагментов, что позволяет прогнозировать свойства ещё не изученных соединений этого класса.*

Сополимеры монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 имеют ряд ценных свойств, таких, как хорошая химическая стойкость к растворителям, кислотам и щелочам,

непроницаемость для углеводородов, высокая жёсткость и ударопрочность, и, следовательно, имеют широкий диапазон возможных применений. Использование монооксида углерода в качестве сомономера при полимеризации его с различными олефинами привлекательно не только потому, что эти компоненты легкодоступны, а также тем, что, изменения последовательность присоединения СО-групп в полимерную цепь, можно получать полимеры с совершенно различными свойствами.

В данной работе были изучены три образца сополимера монооксида углерода с этиленом и бутеном-1. Все образцы были синтезированы в Институте проблем химической физики РАН, характеристики которых представлены в таблице.

**Таблица.** Характеристики исследованных образцов

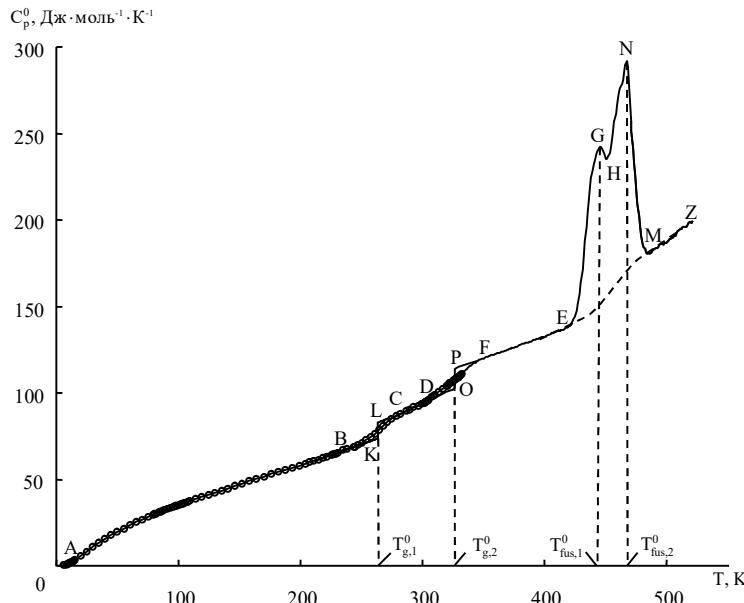
Сополимер	Содержание бутановых звеньев, мол.%	Повторяющееся звено		$M_w \cdot 10^3$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\alpha, \%$	$T_{decom}^0, K$
		Молекулярная масса, г·моль <sup>-1</sup>	Брутто-формула				
СОЭБ-1	10.7	59.0659	$C_{3.21}H_{4.43}O$	8.3	1.5	50	520
СОЭБ-2	14.6	60.1205	$C_{3.29}H_{4.58}O$	8.0	1.4	25	520
СОЭБ-3	46.0	68.9695	$C_{3.92}H_{5.84}O$	8.0	1.4	0	500

Образцы охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии на <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Было установлено, что в структуре каждого из изученных образцов присутствуют протяжённые фрагменты –(этан–СО)<sub>н</sub>–, в которых имеются менее протяжённые –(бутан–СО)<sub>м</sub>– фрагменты, небольшая часть бутена-1 встраивается путём 1,3- и 1,4-внедрения. Вероятно, фрагменты –(бутан–СО)<sub>м</sub>– любого типа внедрения играют роль дефектов в макромолекулах –(этан–СО)<sub>н</sub>–, причем дефекты расположены статистически равномерно. По калориметрическим данным и рентгенофазового анализа образец СОЭБ-3 был аморфным, а СОЭБ-1 и СОЭБ-2 – частично кристаллическими. Изучение биоразлагаемости исследуемых сополимеров показало, что они активно разрушаются грибами *Trichoderma viride* и *Penicillium chrysogenum*. Температуру начала термической деструкции сополимеров изучали при помощи термомикровесов TG 209 F1 фирмы Netzsch Gerätebau (Германия). Установлено, что образцы сополимеров СОЭБ-1 и СОЭБ-2 термически устойчивы до 520 К, а СОЭБ-3 – до 500 К.

Температурная зависимость теплоёмкости сополимеров изучена с использованием адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 в области от 6 до 350 К (погрешность измерений теплоемкости не превышала  $\pm 2\%$  вблизи 10 К,  $\pm 0.5\%$  в интервале 15 – 40 К и  $\pm 0.2\%$  в области 40 – 350 К), в области от 350 и до температуры начала термической деструкции теплоёмкость изучали с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия (погрешность определения температуры фазовых превращений  $\pm 0.5$  К, энтальпий переходов –  $\pm 1\%$ ). На рисунке представлена температурная зависимость теплоёмкости

СОЭБ-1. В интервале 260 – 330 К на кривых  $C_p^0 = f(T)$  были обнаружены две области аномального изменения теплоёмкости, связанные с расстеклованием аморфных частей образцов. При этом первое расстеклование соответствует переходу фрагментов макромолекул с большим содержанием бутановых дефектов из стеклообразного состояния в высокоэластическое, второе – фрагментов с меньшим содержанием бутановых дефектов [1, 2]. Были определены термодинамические параметры этих аномалий: температурный

интервал стеклования, температуры стеклования  $T_{g,1}^0$  и  $T_{g,2}^0$ , увеличение теплоёмкости при температурах стеклования  $\Delta C_p(T_{g,1}^0)$  и  $\Delta C_p(T_{g,2}^0)$ , нулевая  $S^0(0)$  и конфигурационная  $S_{conf}^0$  энтропии. Для СОЭБ-1 и СОЭБ-2 при температуре выше 415 К наблюдается плавление их кристаллической части. Наличие двух пиков при плавлении объясняется двумя видами кристаллов с разной степенью дефектности [3]. Были определены температура  $T_{fus}^0$  и энタルпия  $\Delta H_{fus}^0$  плавления. Для изученных образцов сополимеров были рассчитаны стандартные термодинамические функции ( $C_p^0(T)$ ,  $H^0(T) - H^0(0)$ ,  $S^0(T) - S^0(0)$  и  $G^0(T) - H^0(0)$ ).



**Рисунок.** Теплоемкость СОЭБ-1: АВ – смеси кристаллической и стеклообразной частей сополимера; МZ – жидкого; BLC – теплоемкость в интервале расстеклования участков макроцепей чередующегося сополимера этилена и СО с дефектами, обусловленными относительно большим содержанием бутановых фрагментов; DFН – теплоемкость в интервале расстеклования участков макроцепей с дефектами, обусловленными небольшим содержанием бутановых звеньев; EGHNM – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления кристаллической части сополимера

В усовершенствованном калориметре сгорания В-08 со статической бомбой и изотермической оболочкой определены энергии сгорания  $\Delta U_c^0$  в шести опытах для всех образцов сополимеров. Полученные данные об энергиях сгорания позволили рассчитать энталпию сгорания  $\Delta H_c^0$  и стандартные термодинамические параметры образования при  $T = 298.15$  К (энталпию  $\Delta H_f^0$ , энтропию  $\Delta S_f^0$ , энергию Гиббса  $\Delta G_f^0$ ). Исходя из полученных и литературных данных, были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики синтеза образцов сополимеров в широком температурном интервале. Функция Гиббса сополимеризации для всех образцов сополимеров при  $T < 400$  К отрицательна, что говорит о том, что направление реакции сдвинуто в сторону образования сополимеров.

Представленные в настоящей работе и литературные данные позволили получить изотермы зависимости теплоёмкости, энталпии сгорания, энталпии и энтропии образования, а также энталпии и энтропии синтеза в зависимости от мольной доли бутановых фрагментов. Эти зависимости дают возможность прогнозировать термодинамические свойства ещё не изученных сополимеров с другим содержанием бутановых фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 4.1275.2014/К).

- [1] W.E. Huhn, F. Hollmann, S. Hild, T. Kriewall, B. Rieger. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. V. 283. P. 115.
- [2] B.J. Lommerts, E.A. Klop, J. Aerts. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993. V. 31. P. 1319.
- [3] A.J. Waddon, N.R. Karttunen. *Macromolecules*, 2002. V. 35. P. 4003.

## **APRYATINA K.V. INFLUENCE OF DIFFERENT NATURE NANOPARTICLES ON THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS**

**Апрятина К.В., Сологубов С.С., Саломатина Е.В., Маркин А.В., Смирнова Л.А.**

Russian Federation, Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod State University,  
e-mail: apryatina\_kv@mail.ru

*The thermophysical properties of polymer compositions containing nanoparticles of different nature (silver, gold, fullerene C<sub>60</sub>) were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. It was found that the small amounts of nanoparticles significant influence on the thermodynamic characteristics of the polymers of different nature while their physico-mechanical indicators importance from a practical point of view almost unchanged.*

## **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

**Апрятина К.В., Сологубов С.С., Саломатина Е.В., Маркин А.В., Смирнова Л.А.**

Россия, Нижний Новгород, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
e-mail: apryatina\_kv@mail.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии изучены теплофизические свойства полимерных композиций, содержащих наночастицы различной природы (серебра, золота, фуллерена C<sub>60</sub>). Выявлено существенное влияние малых количеств наночастиц на термодинамические характеристики полимеров различной природы с сохранением практически важных их физико-механических показателей.*

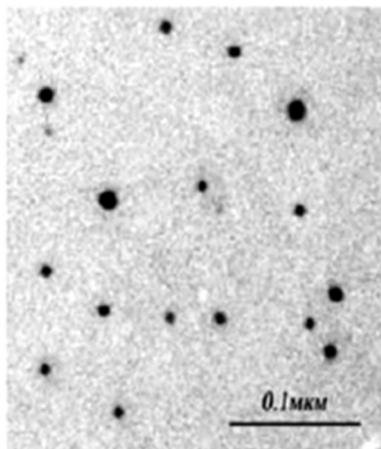
Многочисленные исследования разнообразных композиций, содержащих наночастицы серебра, золота или фуллерена, в подавляющем большинстве случаев направлены на изучение их оптических, каталитических, фармакологических и токсических свойств. Практически неизученными остаются теплофизические и термогравиметрические свойства композиций, которые являются необходимыми в свете практического приложения последних, определяющие границы рабочего температурного

интервала эксплуатации, физико-механические свойства, переработку и термостабильность композитов.

Целью данной работы явилось исследование влияния наночастиц различной природы – серебра, золота и фуллерена – на теплофизические свойства полимеров, отличающихся химическим составом.

Изучены свойства композиционных материалов на основе природного полимера хитозана, комплексносвязанного с наночастицами серебра или золота, сополимеров полититаноксида и акрилатов, легированных наночастицами серебра (золота), и полиметилметакрилата, содержащего наночастицы фуллерена  $C_{60}$ .

Наночастицы серебра и золота в растворе полимера-стабилизатора хитозана формировали при УФ-индуцированном восстановлении ионов металла из соответствующего допанта –  $AgNO_3$  или  $HAuCl_4$ . Получение нанокомпозитов на основе органо-неорганических сополимеров, содержащих  $AgNO_3$  или  $HAuCl_4$ , проводили *in one pot reaction* с последующим восстановлением прекурсоров, как и в случае хитозана, методом УФ-облучения. Формирование наночастиц металлов контролировали по изменению УФ-спектров, в которых наблюдается появление и нарастание полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра в области 390 – 430 нм или золота при  $\lambda = 500 – 570$  нм, а также методами электронной микроскопии (рис. 1) и малоуглового рентгеновского рассеяния. Средний размер наночастиц составлял 8 – 12 нм (Ag) и 2-10 нм (Au).

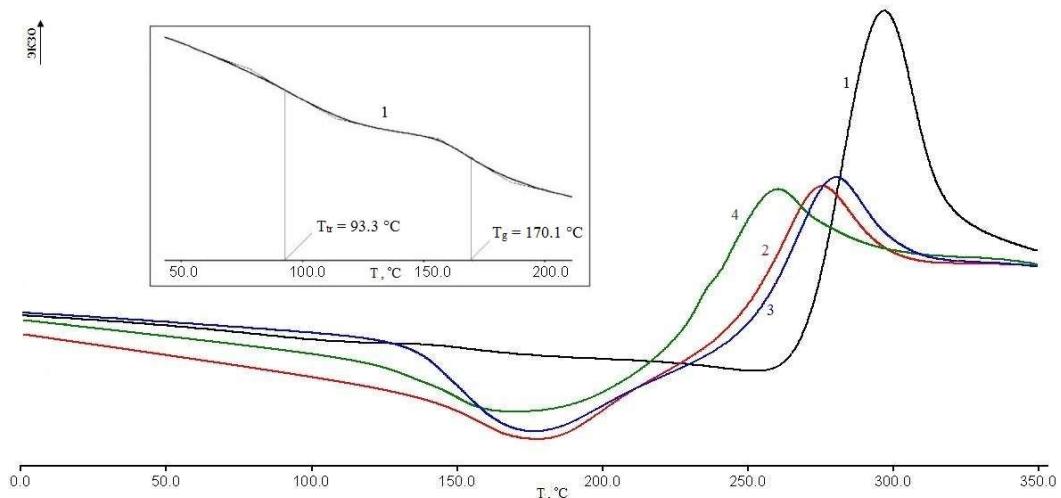


**Рисунок 1.** ТЭМ изображения наночастиц золота, полученных в пленке хитозана

Исследование теплофизических свойств образцов проводили по стандартной методике, а именно, образцы перед каждым экспериментом прогревали в инертной среде при 120°C в течение 30 мин, после охлаждали до комнатной температуры и затем проводили их ДСК-исследование. На рис. 2 приведены кривые ДСК исходного хитозана и его композитов, содержащих незначительные концентрации наночастиц серебра. Соответствующие температуры расстеклования ( $T_g$ ) и начала термической деструкции ( $T_{tr}$ ) приведены в табл. 1.

Для хитозана (*кривая I*) проявляется  $\beta$ -переход в области 70 – 110°C и расстеклование в области 160 – 180°C. Первый переход обусловлен вибрацией пиранозного кольца вокруг глюкозидной связи. Расстеклование происходит из-за неоднородной структуры хитозана, состоящей из аморфных и высоко упорядоченных частей. Для композитов хитозана, содержащих наночастицы серебра отчетливо наблюдается смещение

температур расстеклования и начала термической деструкции в сторону меньших значений (кривые 2-4). Значения  $T_g$  и  $T_{tr}$  композитов, содержащих незначительные количества наночастиц серебра, уменьшаются на 20 и 38°C соответственно. По-видимому, это связано с участием функциональных групп хитозана в стабилизации наночастиц серебра, что препятствует образованию водородных связей между его цепями и, соответственно, формированию упорядоченных структур.



**Рисунок 2.** ДСК-кривые хитозана (кривая 1) и его композитов, содержащих наночастицы серебра в концентрациях (кривые 2-4): 2 –  $8.8 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>, 3 –  $1.8 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>, 4 –  $1.8 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

**Таблица 1.** Термофизические характеристики образцов

№ образца	Концентрация наночастиц серебра в композите, моль·л <sup>-1</sup>	$T_g$ , °C	$T_{tr}$ , °C
1	0	170.1	298.6
2	$8.8 \cdot 10^{-5}$	161.3	275.5
3	$1.8 \cdot 10^{-4}$	150.2	280.4
4	$8.8 \cdot 10^{-3}$	150.1	260.5

Еще более существенное изменение теплофизических свойств наблюдается для органо-неорганических композитов, содержащих незначительные количества Au (Ag) (табл. 2).

Выявлено, что даже малые количества наночастиц (до 0.1 масс.%) в обоих случаях понижает температуру стеклования полимеров на 60 – 70°C и несущественно изменяет (в пределах 10 – 20°C) температуры разложения. Отсутствие температуры плавления на ДСК-кривых свидетельствует о трехмерной структуре полимерных композитов.

**Таблица 2.** Зависимость температуры стеклования композита от концентрации наночастиц серебра

ω(Ag) относительно массы полимерного материала, масс.%	Температура стеклования полимерного композита, °C
0	143.0
0.008	88.5
0.016	76.0
0.040	70.0
0.080	69.0
0.160	65.0
0.480	66.0

## **ARAPOVA A.V.THERMODYNAMICS OF SOLID SOLUTIONS OF REDOX-ISOMERIC O-SEMIQUINONIC COBALT COMPLEXES**

**Arapova A.V.<sup>1</sup>, Bubnov M.P.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>2</sup>, Skorodumova N.A.<sup>1</sup>, Abakumov G.A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Razuvayev Institute of Organometallic Chemistry RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

e-mail: av\_arapova@iomc.ras.ru

*Redox-isomerism phenomenon is of great interest due to possible application in molecular devices. o-Semiquinonic complexes of cobalt exhibit a redox-isomerism, i.e. the ability to exist in two forms differing by valent and spin state of metal and ligands. It was shown that the conversion of redox isomers is accompanied by phase transition. Phase transition of o-semiquinonic cobalt complexes with 2,2'-dipyridil (2,2'-bpy)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**1**) and 1,10-phenanthroline (1,10-phen)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**2**) were quantitatively characterized. Complexes **1** and **2** are isomorphous and form solid solutions one in another with any ratio. Each solid solution reveals phase transition which follows redox-isomeric transformation upon temperature change. Thermodynamic parameters of phase transitions depend on the composition of solid solution.*

## **ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ O-СЕМИХИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, ОБЛАДАЮЩИХ СВОЙСТВОМ РЕДОКС-ИЗОМЕРИИ**

**Арапова А.В.<sup>1</sup>, Бубнов М.П.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>2</sup>, Скородумова Н.А.<sup>1</sup>, Абакумов Г.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Нижний Новгород, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

<sup>2</sup>Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И.

Лобачевского

e-mail: av\_arapova@iomc.ras.ru

*o-Семихиноновые комплексы кобальта проявляют явление редокс-изомерии, которое сопровождается фазовым переходом. Фазовые переходы в семихиноновых комплексах кобальта с 2,2'-дипиридилем (2,2'-bpy)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**1**) и 1,10-фенантролином (1,10-phen)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**2**) были количественно охарактеризованы. Комплексы **1** и **2** изоморфны и образуют твердые растворы. В каждом из изученных твердых растворов был обнаружен фазовый переход, термодинамические параметры которого зависят от состава твердого раствора.*

Явление редокс-изомерии привлекает большой интерес исследователей в связи с возможностью создания на его основе молекулярных устройств. *o*-Семихиноновые комплексы кобальта проявляют явление редокс-изомерии, т.е. возможность существования в двух формах, отличающихся валентным состоянием металла и лигандов. Было показано, что редокс-изомерное превращение сопровождается фазовым переходом. Фазовые переходы в семихиноновых комплексах с 2,2'-дипиридилином (*2,2'*-bpy)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**1**) и 1,10-фенантролином (1,10-phen)Co(3,6-DBSQ)<sub>2</sub> (**2**) были изучены методом адиабатической вакуумной калориметрии и количественно охарактеризованы [1, 2]. На рис. 1 приведена теплоемкость для интервала 150–350 К. Комплексы **1** и **2** изоморфны и образуют твердые растворы один в другом в любых соотношениях. В каждом из изученных твердых растворов был обнаружен фазовый переход, соответствующий редокс-изомерии.

Термодинамические параметры фазового перехода зависят от состава твердого раствора. Теплоемкость твердого раствора (1:1) была изучена методом адиабатической вакуумной калориметрии в температурном интервале 7–350 К (рис. 1), а остальных растворов – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2).

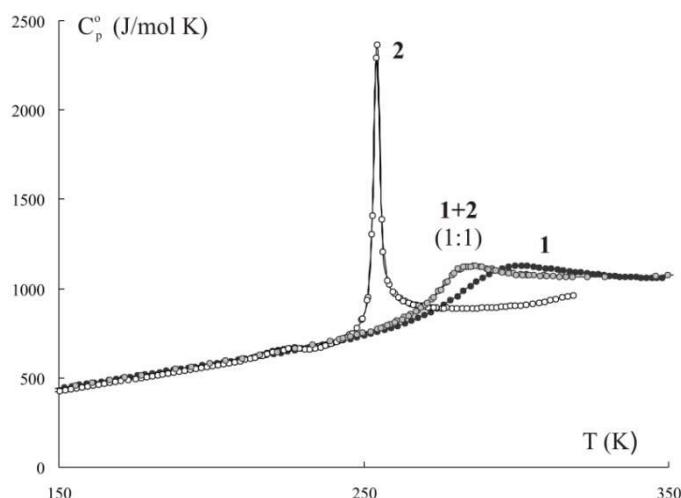


Рисунок 1. Теплоемкость комплексов **1**, **2** и их твердого раствора (1:1)

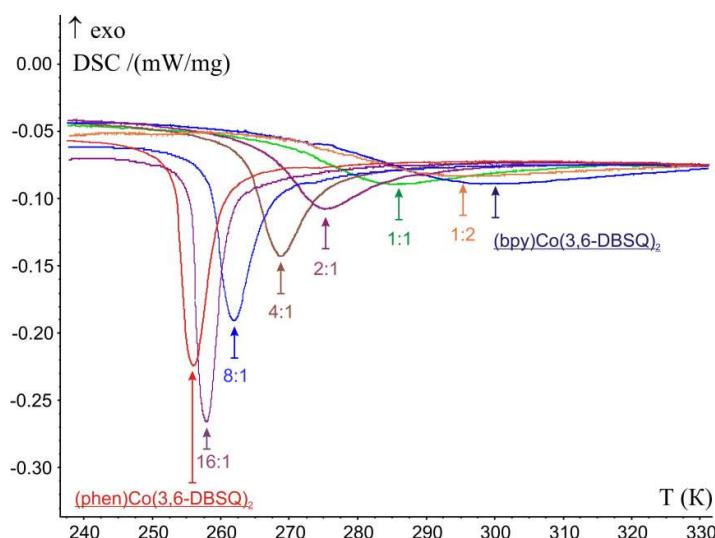


Рисунок 2. ДСК-кривые изученных твердых растворов комплексов **1** и **2**

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-00700-а).

[1] B. Lebedev, N. Smirnova, G. Abakumov et al. *J. Chem. Thermodynamics*, 2002. V. 34. P. 2093.

[2] M. Bubnov, N. Skorodumova, A. Bogomyakov et al. *Russ.Chem. Bull. Int. Ed.*, 2011. V. 60. P. 440.

## **BARANOVSKIY N. V. MATHEMATICAL SIMULATION OF MOISTURE EVAPORATION FROM FOREST FUEL BASED ON CONDUCTIVE MODEL WITH MOVABLE FRONT OF PHASE TRANSITION**

**Nikolay V. Baranovskiy**

Russia, Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University,  
e-mail: firedanger@tpu.ru

*Basic mathematical model of forest fuel layer drying taking into account dynamics of movement of moisture evaporation front movement in vertical direction of surface ground cover is presented. Mathematically forest fuel layer drying process is described by system of the non-stationary partial differential equation of parabolic type with corresponding initial and boundary conditions. Results of numerical research of forest fuel layer drying under the influence of radiant thermal flux from forest fire front are presented. The analysis of the mechanism and laws of moisture evaporation from surface ground cover is carried out.*

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ВЛАГИ ИЗ ЛЕСНОГО ГОРЮЧЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОНДУКТИВНОЙ МОДЕЛИ С ПОДВИЖНЫМ ФРОНТОМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА**

**Барановский Н.В.**

Россия, Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
e-mail: firedanger@tpu.ru

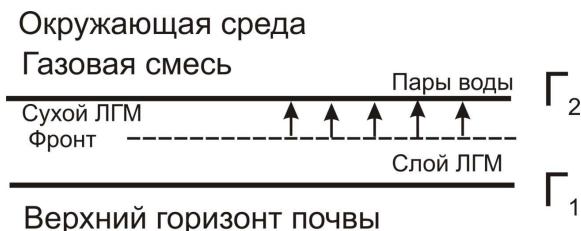
*Представлена базовая математическая модель процесса сушки слоя лесного горючего материала с учетом динамики движения фронта испарения влаги по вертикали слоя напочвенного покрова. Математически процесс сушки слоя лесного горючего материала описывается системой нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных параболического типа с соответствующими начальными и граничными условиями. Представлены результаты численного исследования сушки слоя лесного горючего материала под воздействием лучистого теплового потока от фронта лесного пожара. Проведен анализ механизма и закономерностей испарения влаги из слоя напочвенного покрова.*

Прогнозирование лесной пожарной опасности невозможно без учета и анализа процессов испарения влаги в слое лесного горючего материала (ЛГМ) под воздействием внешних условий [1], например, метеорологических. В данной предметной области широкое применение нашел подход математического моделирования сушки слоя ЛГМ, предложенный профессором Томского государственного университета А.М. Гришиным [2]. Однако, он не отражает физику процессов испарения влаги в слое ЛГМ и базируется на экспериментах с навесками малого размера.

Цель настоящей работы – разработка базовой математической модели для исследования сушки слоя ЛГМ с учетом продвижения фронта испарения влаги вглубь слоя под воздействием внешних условий, а именно лучистого теплового потока от фронта лесного пожара.

Основные допущения, принятые при построении настоящей модели, могут быть сформулированы следующим образом. Слой лесного горючего материала рассматривается в составе двух зон: сухой ЛГМ (по которому уже прошел фронт испарения влаги) и влажный (расположен ниже фронта испарения влаги). Во фронте испарение происходит по закону Кнудсена-Ленгмюра [3]. В качестве типового фактора внешнего воздействия рассматривается лучистый тепловой поток. Следует отметить, что могут быть выделены два режима сушки слоя лесных горючих материалов. Низкотемпературный режим характерен для условий воздействия естественного солнечного излучения и окружающей среды [1]. Высокотемпературный режим соответствует условиям воздействия лучистого теплового пожара от фронта лесного пожара или солнечной радиации, прошедшей через концентратор [4]. Теплофизические свойства лесного горючего материала считаются независимыми от температуры. В структуре ЛГМ выделяют костяк, состоящий из сухого органического вещества, влагу и воздух в порах между морфологическими элементами слоя ЛГМ.

Математически процесс испарения влаги из слоя ЛГМ описывается системой нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных (уравнений теплопроводности) с соответствующими начальными и граничными условиями. На границе раздела сухого и влажного слоя лесного горючего материала выставляются модифицированные граничные условия четвертого рода. Ниже представлена геометрия расчетной области решения (рисунок).



**Рисунок.** Геометрия области решения

Рассматриваемая система дифференциальных уравнений с соответствующими начальными и граничными условиями решена методом конечных разностей. Для решения разностных аналогов дифференциальных уравнений использован метод прогонки в сочетании с методом простой итерации [5].

Анализ температурных распределений позволяет говорить о следующем механизме испарения влаги в напочвенном покрове при воздействии лучистого теплового потока от фронта лесного пожара. Первоначально происходит инертный прогрев слоя лесного горючего материала. Затем на поверхности слоя лесного горючего материала формируется фронт испарения влаги, содержащейся в слое напочвенного покрова. С течением времени фронт испарения начинает продвигаться вглубь слоя лесного горючего материала. Формируется двухслойная структура слоя напочвенного покрова – верхний сухой слой и нижний влажный слой разделены фронтом, в котором происходит испарение влаги.

Разработана базовая одномерная математическая модель испарения влаги в слое лесного горючего материала под воздействием лучистого теплового потока от фронта лесного пожара. Проведено исследование основных закономерностей теплопереноса в слое

напочвенного покрова при воздействии излучения от фронта лесного пожара. Разработка такой математической модели открывает перспективы создания нового поколения информационно-вычислительных систем прогнозирования лесной пожарной опасности [6] на основе детерминированных математических моделей сушки и зажигания слоя лесного горючего материала [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-41-700831).

- [1] A.M. Grishin, N.V. Baranovskii *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2003. V. 76 N 5. P. 166.
- [2] A.M. Grishin, A.N. Golovanov, L.Yu. Kataeva, E.L. Loboda *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2001. V. 37. P. 57.
- [3] Б.М. Панкратов, Ю.В. Полежаев, А.К. Рудько Взаимодействие материалов с газовыми потоками / Под ред. В.С. Зуева. М.: Машиностроение, 1975. 224 с.
- [4] N.V. Baranovskiy Mathematical modeling for the forest fuel layer ignition caused by focused solar radiation flux // Proceedings of SPIE. 2015. V. 9680. Paper 96805L. 1 – 6 p.
- [5] Finite Difference Methods, Theory and Applications // 6th International Conference, FDM 2014, Lozenetz, Bulgaria, June 18-23, 2014, Revised Selected Papers. Lecture Notes in Computer Science / Eds. Dimov I., Farago I., Vulcov L. 2015. V. 9045. 434 P.
- [6] N.V. Baranovskiy, E.P. Yankovich *Journal of Automation and Information Sciences*, 2015. V. 47. N 8. P. 11.
- [7] N.V. Baranovskiy, A.V. Zakharevich, D.S. Osotova *EPJ Web of Conferences*, 2015. V. 82 Paper 01020. P. 1.

## **BEKETOVA A.I. ENTHALPY OF ADHESION OF EPOXY RESIN KDA WITH SURFACE OF NANOPARTICLES FE AND NI**

**Beketova A.I., Safronov A.P., Krechno R.V., Beketov I.V.**

Russian Federation, Ekaterinburg, Ural Federal University

named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

e-mail: ann794@mail.ru

*Interfacial adhesion of Fe and Ni nanoparticles to the epoxy resin KDA in the entire composition range was studied by Calvet microcalorimetry. It was done using the thermochemical cycle which included the measurements of the enthalpy of the dissolution of the epoxy resin, of the enthalpy of wetting of Fe and Ni nanopowders, and of the enthalpy of dissolution of filled epoxy composites in a common solvent – toluene at 25°C. It was shown that in both systems the enthalpy of mixing was negative; in other words, the mixing of composites was strongly exothermic. The results indicate the evidence of strong interfacial adhesion between the epoxy resin and the surface of Fe and Ni nanoparticles.*

## **ЭНТАЛЬПИЯ АДГЕЗИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ КДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ**

**Бекетова А.И., Сафонов А.П., Крехно Р.В., Бекетов И.В.**

Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет

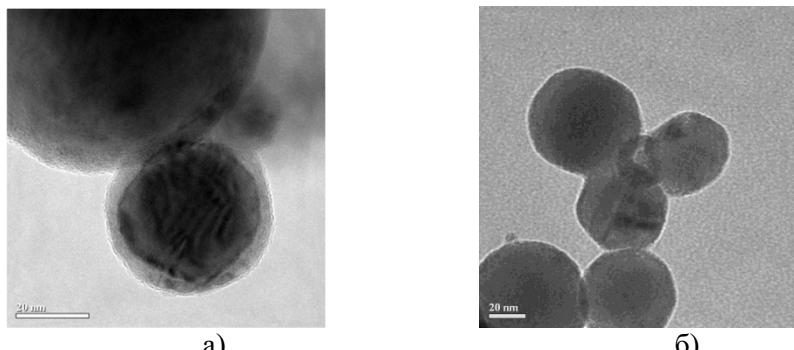
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

e-mail: ann794@mail.ru

*Методом микрокалориметрии Кальве исследовано межфазное взаимодействие наночастиц Fe и Ni с эпоксидной смолой КДА во всей области составов наполненных композитов. Использовали термохимический цикл, включающий измерение энталпии растворения смолы КДА, энталпии смачивания нанопорошков и энталпии растворения наполненных композитов в толуоле при 25°C. Показано, что в обеих системах во всей области наполнения энталпия смешения принимает отрицательные значения, то есть смешение композитов носит ярко выраженный экзотермический характер, что говорит о сильном межфазном взаимодействии наночастиц Fe и Ni с эпоксидной смолой.*

Магнитонаполненные полимерные композиты, содержащие магнитомягкие частицы, широко применяются в производстве экранов для абсорбции электромагнитного излучения различной частоты и покрытий для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению. В качестве полимерной матрицы таких композитов широко используются термореактивные смолы, в частности, эпоксидная смола. Между тем, взаимодействие эпоксидной смолы с магнитными наполнителями практически не изучено.

Целью данной работы было измерение энталпии смешения эпоксидных композитов, наполненных наночастицами железа и никеля. В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола КДА. Данная смола представляет собой эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 на основе дифенилолпропана, смешанную с алифатической эпоксидной смолой ДЭГ-1 – продуктом конденсации диэтиленгликоля с эпихлоргидрином. В качестве наполнителей использовали нанопорошки металлических железа и никеля (рис. 1) со средним размером частиц 90 и 94 нм, соответственно, полученные в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом электрического взрыва.



**Рисунок 1.** Электронные микрофотографии частиц Fe (а) и Ni (б)

Изучение энталпии смешения в данной системе было проведено методом изотермической калориметрии с помощью микрокалориметра Кальве с использованием термохимического цикла, включающего измерение энталпии растворения смолы КДА, энталпии смачивания нанопорошков и энталпии растворения наполненных композитов в толуоле при 25°C. На основании этих данных были рассчитаны значения энталпии смешения в системах Fe-КДА и Ni-КДА во всем диапазоне содержания наполнителей. В обеих системах прослеживается одинаковая тенденция: во всей области наполнения энталпия смешения принимает отрицательные значения, то есть смешение композитов носит ярко выраженный экзотермический характер, что говорит о сильном межфазном взаимодействии порошков Fe и Ni с эпоксидной смолой (рис. 2).

Также для композиций Fe-КДА и Ni-КДА были построены зависимости энталпии адгезии от содержания смолы КДА в адсорбционном слое, которые хорошо описывались уравнением Ленгмюра, характеризующим адгезионное взаимодействие с поверхностью (рис. 3).

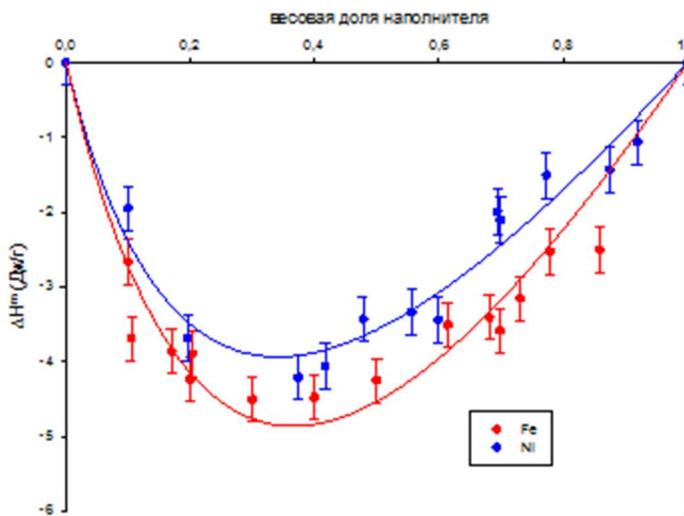


Рисунок 2. Зависимость энталпии смешения от массовой доли наполнителя в композите

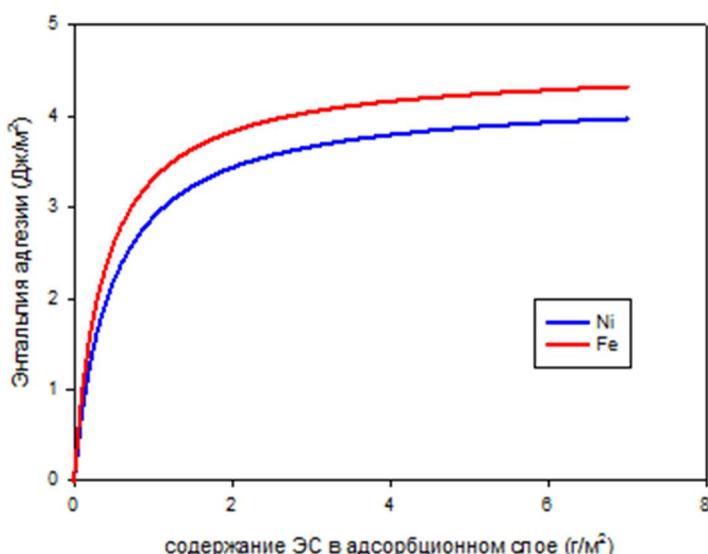


Рисунок 3. Зависимость энталпии адгезии от содержания ЭС в адсорбционном слое

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-9-2-32 и темы ГЗ № 0389-2014-0002.

**BONDAREV A.A. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE THERMAL STABILITY OF THE TRIFLATE, TOSYLATE AND TETRAFLUOROBORATE DIAZONIUM SALTS**  
**Bondarev A.A.,<sup>1</sup> Naumov E.V.,<sup>1</sup> Kassanova A.Zh.<sup>2</sup>, Krasnokutskaya E.A.<sup>2</sup>, Filimonov V.D.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Barnaul, Altai State University

e-mail: alex\_root@mail.ru

<sup>2</sup>Russia, Tomsk, Tomsk Polytechnic University

*They were synthesized tosylate, triflate, tetrafluoroborate 4-nitrophenildiazonium and 4-methoxyphenyldiazonium triflate. Thermal decomposition of the salts was studied by TGA/DSC. Autocatalytic kinetic parameters of the decomposition reaction in isothermal conditions were identified. Storage safety assessment is produced using STANAG procedures. The study methoxy derivatives safer to store than nitro compounds but the heat flow for diazonium salts exceed the allowable values.*

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ТРИФЛАТНЫХ, ТОЗИЛАТНЫХ И ТЕТРАФТОРБОРАТНЫХ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ**  
**Бондарев А.А.,<sup>1</sup> Наумов Е.В.,<sup>1</sup> Касанова А.Ж.<sup>2</sup>, Краснокутская Е.А.<sup>2</sup>, Филимонов В.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Барнаул, Алтайский государственный университет,

e-mail: alex\_root@mail.ru

<sup>2</sup>Россия, Томск, Томский политехнический университет

*Синтезированы тозилат, трифлат, тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония и 4-метоксифенилдиазоний трифлат. Исследовано термическое разложение солей с помощью ТГ/ДСК. Определены кинетические параметры автокатализической реакции разложения в изотермических условиях. Произведена оценка безопасности хранения с помощью STANAG процедуры. Установлено, что метоксипроизводные хранятся относительно нитропроизводных более безопасно. Однако, тепловой поток для диазониевых солей превышает допустимые значения.*

Диазониевые соли – важные и широко используемые реагенты для получения азокрасителей, модификации полимеров, поверхностей и наночастиц. Однако, их использование связано с риском, так как большинство диазониевых солей подвергается самопроизвольному разложению с выделением энергии. В литературе описаны результаты исследований чувствительности диазониевых солей к удару, воздействию пламени и света [1, 2]. Однако мы не нашли данных по изучению кинетики разложения диазониевых солей в изотермических условиях. Для оценки безопасности хранения полученных соединений мы использовали стандартную процедуру для оценки стабильности взрывчатых веществ и порохов – STANAG, применяемую в странах НАТО [3, 4].

Синтез 4-нитрофенилдиазоний тозилата проводили при температурах 0–5°C. В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворили 0.928 г *n*-толуолсульфокислоты и к полученному раствору добавили 0.553 г *n*-нитроанилина. Затем при охлаждении по каплям прибавляли 0,6 мл бутилнитрита. Реакцию проводили до исчезновения аминов, контролируя по ТСХ с реагентом Эрлиха. Продукт проверяли качественной реакцией с β-нафтолом. После исчезновения аминов (спустя 5–10 мин) полученную соль диазония осаждали холодным дистилловым эфиром и фильтровали. Продукт сушили в вакуум-эксикаторе 48 ч.

Синтез трифлатов осуществляли при температурах 0–5°C. В 5 мл ледяной уксусной кислоты растворили 0.5 мл трифторметансульфокислоты и к полученному раствору добавляли 0.553 г *n*-нитроанилина. Затем при охлаждении по каплям прибавляли 0.6 мл бутилнитрита. Реакцию проводили до исчезновения аминов, контролируя по ТСХ с

реактивом Эрлиха. Продукт проверяли качественной реакцией с  $\beta$ -нафтолом. После исчезновения аминов (спустя 5–10 мин) полученную соль диазония осаждали холодным диэтиловым эфиром и фильтровали. Продукт сушили в вакуум-экскаторе 48 ч.

Синтез тетрафторборатов проводили при температурах 0–5°C. Сначала готовили раствор 0.555 г нитрита натрия в 3 мл воды. Отдельно растворяли 1.025 г *n*-нитроанилина в 5 мл 40% тетрафторборной кислоты. Затем при охлаждении добавляли по каплям раствор нитрита натрия. Спустя 10 мин выпавший осадок фильтровали и промывали холодным диэтиловым эфиром.

Переосаждение проводили из растворов диазониевых солей в ледяной уксусной кислоте с последующим осаждением холодным диэтиловым эфиром. Затем полученные осадки фильтровали и сушили под вакуумом в течение 48 ч согласно [1].

Исследования ТГ/ДСК проводили на приборе Q600 SDT фирмы TA Instruments в атмосфере аргона. Метод, лежащий в основе STANAG процедуры, основан на измерении максимального теплового потока в течение определенного времени при заданной температуре [1, 2]. Измерение теплового потока в изотермических условиях выполняли на микрокалориметре ТАМП фирмы TA Instruments в атмосфере азота.

Перед началом исследования стоял вопрос о воспроизводимости результатов в зависимости от способа синтеза, партии и пробоподготовки. Устойчивость диазониевых солей очень сильно связана с наличием примесей, поэтому были проведены предварительные исследования по воспроизводимости результатов от партии и числа переосаждений. При переосаждении наблюдается тенденция уменьшения величины максимального теплового эффекта, но статистически достоверных различий не выявлено. Очевидно, очистку необходимо проводить до тех пор, пока величина максимальных тепловых потоков не перестанет уменьшаться. Кроме этого, важно удаление остатков уксусной кислоты и диэтилового эфира. Поэтому полученные осадки сушили в экскаторе под вакуумом в течение 48 ч.

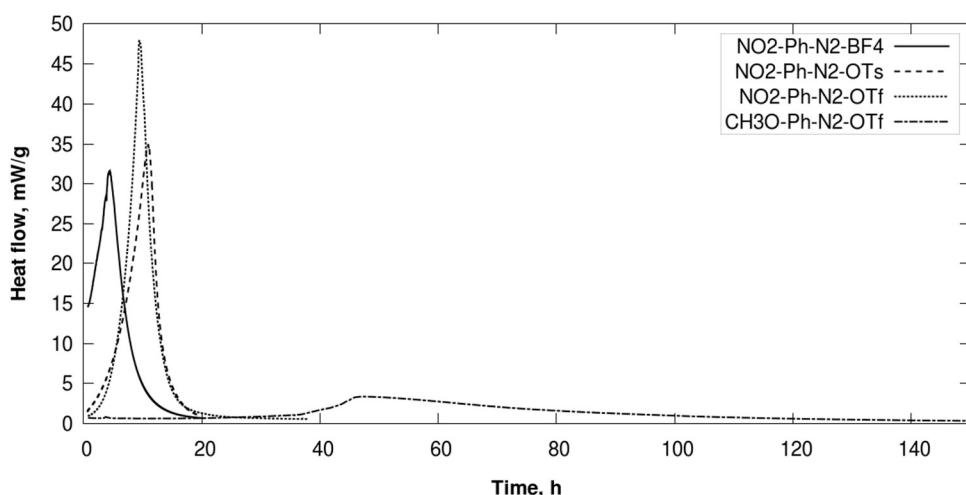
ТГ/ДСК исследуемых образцов солей показали, что они разлагаются с выделением теплоты и потерей массы. Для 4-нитрофенилдиазоний тозилата наблюдается экзотермический пик при 137.3°C с энタルпией  $-340 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , для 4-нитрофенилдиазоний трифлата – при 117.8°C и энталпией  $-140 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ; для 4-метоксифенилдиазоний тозилата наблюдаются два пика, переходящих друг в друга: эндотермический при 88.4°C с энталпией 102  $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  и экзотермический при 136.6°C с энталпией  $-329 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Результаты изотермического разложения при 75, 80 и 90°C представлены в табл. 1 и на рис. 1, согласно которым значения максимального теплового потока для 4-нитрофенилдиазониевых солей практически не зависят от аниона и значительно превышают допустимый уровень STANAG процедуры для условий безопасного хранения. Вещество является стабильным при хранении, если при температуре 75°C в течение 19 дней тепловой поток не превысит  $63.1 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$ , при 80°C  $114 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$  в течение 10.6 дней и при 85°C измерения проводят 6 дней и тепловой поток должен быть меньше  $201 \text{ мкВт}\cdot\text{г}^{-1}$ . 4-метоксифенил диазониевая соль также не удовлетворяет критерию STANAG процедуры и является нестабильной при хранении, но имеет значительно меньшие показатели максимального теплового потока.

Было установлено, что тетрафторбораты разлагаются быстрее, чем тозилаты и трифлаты при всех трех температурах. Время разложения 4-нитрофенилдиазоний трифлата значительно меньше, чем метоксипроизводного.

**Таблица 1.** Интегральная энталпия и величина максимального теплового потока при разложении солей

Вещество	$\Delta H$ , кДж·моль $^{-1}$			$P_{max}$ , мВт·г $^{-1}$		
	75°C	80°C	85°C	75°C	80°C	85°C
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$	173.0	156.0	147.0	20.02	31.63	66.87
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^-$	253.0	232.4	231.0	21.10	34.82	64.60
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	200.0	235.1	250.0	20.12	47.89	101.50
$\text{CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	183.1	183.2	-	1.34	2.97	5.37



**Рис. 1.** Изотермическое разложение при температуре 80°C

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакций разложения диазониевых солей

Вещество	$P_0$ , мкВт			$k$ , г·моль $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$		
	75°C	80°C	85°C	75°C	80°C	85°C
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{BF}_4^-$	39.241	89.598	180.42	0.0186	0.0344	0.0721
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TsO}^-$	1.957	2.745	4.152	0.0289	0.0539	0.1030
$\text{NO}_2\text{-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	0.900	1.311	7.952	0.0316	0.0630	0.1168
$\text{CH}_3\text{O-Ph-N}_2^+ \text{TfO}^-$	1.477	3.200	11.379	0.0021	0.0044	0.0128

Кроме этого, был проведен кинетический анализ кривых изотермического разложения и определены основные параметры аппроксимирующих уравнений. Наблюдаемые зависимости тепловых потоков лучше всего описываются с помощью кинетического уравнения для автокаталитических реакций:

$$\frac{d[C]}{dt} = k([A]_0 - \frac{a}{c}([C] - [C]_0)) [C]_0$$

Кинетические параметры представлены в табл. 2.

- [1] R. Ullrich, Th. Grewer. *Thermochimica Acta*, 1993. V. 225. P. 201.
- [2] J. Chen, Ch. Zhao, R. Wang, Sh. Cao, W. Cao. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999. V. 125. P. 73.
- [3] U. Ticmanis, S. Wilker, G. Pantel, P. Guillaume, C. Balès, N. van der Meer. *Proc. Int. Ann. Conf. ICT 31*, 2000. P. 2.
- [4] P. Guillaume, M. Rat, S. Wilker, G. Pantel. *Proc. Int. Ann. Conf. ICT 29*, 1998. P. 133.

**CHIBUNOVA E.S. THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF COMPLEX FORMATION OF CYCLODEXTRINS WITH 1,2,4-THIADIAZOLE DERIVATIVES**  
**Chibunova E.S.<sup>1</sup>, Silyukov O.I.<sup>1</sup>, Kuranov D.Yu.<sup>1,2</sup>, Volkova T.V.<sup>1</sup>, Proshin A.N.<sup>3</sup>, Terekhova I.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

<sup>3</sup>Russian Federation, Chernogolovka, Institute of Physiologically Active Compounds RAS

[e-mail:](mailto:ivt@isc-ras.ru) ivt@isc-ras.ru

*Complex formation of native and modified cyclodextrins with 1,2,4-thiadiazole derivatives in phosphate buffer (pH = 7.4) and temperature of 298.15 K was studied by means calorimetry, <sup>1</sup>H NMR and phase solubility methods. The obtained results are discussed in terms of influence of the reagents structure on thermodynamic characteristics and mechanism of complex formation.*

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ  
1,2,4-ТИАДИАЗОЛА**  
**Чибунова Е.С.<sup>1</sup>, Силюков О.И.<sup>1</sup>, Куранов Д.Ю.<sup>1,2</sup>, Волкова Т.В.<sup>1</sup>, Прошин А.Н.<sup>3</sup>,  
Терехова И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>2</sup>Россия, Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет

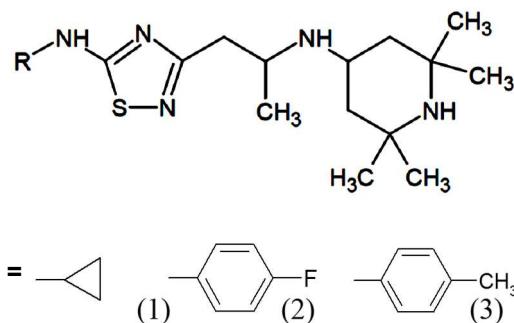
<sup>3</sup>Россия, Черноголовка, Институт физиологически активных веществ РАН

[e-mail:](mailto:ivt@isc-ras.ru) ivt@isc-ras.ru

*Комплексообразование природных и модифицированных циклодекстринов с производными 1,2,4-тиадиазола было исследовано в буферном растворе (pH = 7.4) при температуре 298.15 К методами калориметрии, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и изотермического насыщения. Полученные данные обсуждаются с точки зрения влияния строения реагентов на термодинамические характеристики комплексообразования и структуру образующихся комплексов.*

Клатратные комплексы циклодекстринов, циклических олигосахаридов природного происхождения, с лекарственными соединениями становятся все более популярными в фармацевтике, поскольку многие свойства фармакологически активного вещества (например, растворимость, стабильность, мембранныя проницаемость) могут быть значительно улучшены в результате капсулирования макроциклом. В связи с этим, процессы комплексообразования циклодекстринов с различными лекарственными соединениями активно исследуются.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны вновь синтезированные производные 1,2,4-тиадиазола (рисунок), которые обладают нейропротекторными и когнитивно-стимулирующими свойствами и могут быть предложены для терапии различных форм деменции, например, болезни Альцгеймера.



**Рисунок.** Синтезированные производные 1,2,4-тиадиазола:

(1) – {2-[5-циклогексиламино]-1,2,4-тиадиазол-3-ил}-1-метил-этил-(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-амин; (2) – {2-[5-(4-фтор-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-1-метил-этил}-(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-амин; (3) – {2-[5-(4-метил-фениламино)-1,2,4-тиадиазол-3-ил]-1-метил-этил}-(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-амин

Предварительно проведенное исследование физико-химических свойств рассматриваемых производных 1,2,4-тиадиазола показало, что эти соединения ограниченно растворимы в воде, и это влечет за собой низкие показатели их биодоступности. Для повышения растворимости нами было предложено капсулирование молекул тиадиазолов циклодекстринами. В связи с этим, комплексообразование производных 1,2,4-тиадиазола с  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -циклодекстринами, а также с модифицированными  $\beta$ -циклодекстринами было исследовано в фосфатном буфере ( $\text{pH} = 7.4$ ) при температуре 298.15 К с привлечением методов  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и калориметрии.

На основе полученных данных  $^1\text{H}$  ЯМР было установлено, что включение фрагмента R в полость циклодекстринов является более предпочтительным по сравнению с пиперидиновым кольцом. Пиперидиновое кольцо протонировано по  $-\text{NH}$  группе в растворе ( $\text{pH} = 7.4$ ), поэтому его проникновение в относительно неполярную макроциклическую полость неблагоприятно. В результате этого, оно располагается снаружи и может взаимодействовать с гидроксильными группами, окружающими полость циклодекстринов. Во всех системах преимущественно образуются комплексы стехиометрического состава 1:1.

Сравнительный анализ рассчитанных термодинамических параметров комплексообразования показал, что в фосфатном буфере ( $\text{pH} = 7.4$ ) циклодекстринны образуют наиболее устойчивые комплексы включения с соединениями (2) и (3). Вероятно, расположение ароматического кольца этих производных 1,2,4-тиадиазола в макроциклической полости энергетически и геометрически благоприятно по сравнению с

циклогептановым фрагментом. По сравнению с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами,  $\beta$ -циклодекстрины являются наиболее эффективными комплексообразователями, и образуемые ими комплексы с производными 1,2,4-тиадиазола стабилизированы энタルпийным и энтропийным вкладами в энергию Гиббса. Обнаружено, что введение гидроксиэтильных и гидроксипропильных групп во внешнюю поверхность молекулы  $\beta$ -циклодекстрина приводит к возрастанию изменений энталпии и энтропии комплексообразования, которое обусловлено дегидратацией и усилением гидрофобных взаимодействий. Наиболее экзотермичное связывание, сопровождающееся формированием устойчивых комплексов, происходит с карбоксиметил- $\beta$ -циклодекстрином, у которого карбоксильные группы ионизированы и могут участвовать в электростатических взаимодействиях с положительно заряженным кольцом пиперицина молекулы производного 1,2,4-тиадиазола.

Выявлено, что комплексообразование производных 1,2,4-тиадиазола с циклодекстринами приводит к повышению их растворимости в водной среде. В соответствии с подходом Хигучи и Коннорса, были построены и проанализированы диаграммы растворимости тиадиазолов в присутствии циклодекстринов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 15-13-10017).

## **DANILOVA-TRETIAK S. THERMAL ANALYSIS OF CARBON BLACK AS A COMPONENT OF RUBBER COMPOSITE**

**Danilova-Tretiak S., Evseeva L.**

Republic of Belarus, Minsk, A.V. Luikov Heat&Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus  
e-mail: [dts@hmti.ac.by](mailto:dts@hmti.ac.by)

*This work presents the results of thermogravimetric analysis of various samples of technical carbon and measuring its heat capacity. On the one hand, the thermal analysis can serve as a tool to study the purity of the material. On the other hand, the obtained data allow to evaluate the features of carbon black and its influence on properties of rubber mixtures.*

## **ТЕРМОАНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА КАК КОМПОНЕНТА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

**Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е.**

Республика Беларусь, Минск, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН  
Беларусь  
e-mail: [dts@hmti.ac.by](mailto:dts@hmti.ac.by)

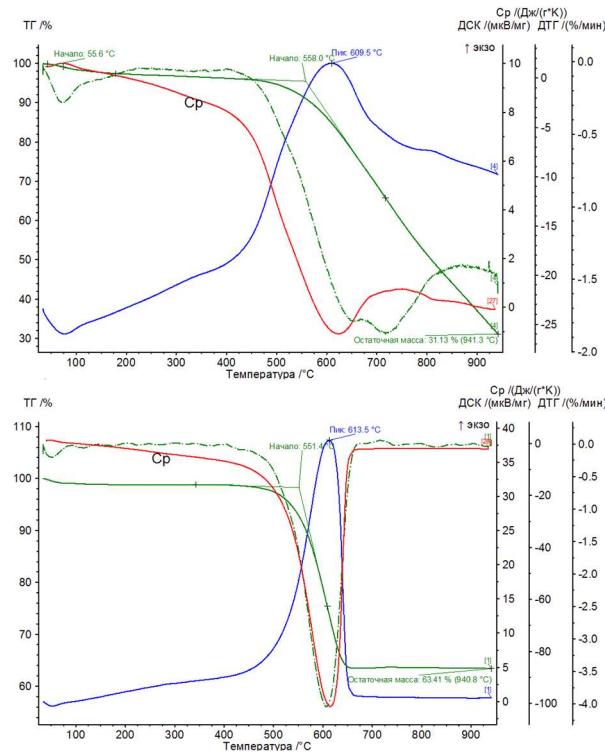
*В работе представлены результаты термогравиметрического анализа различных образцов технического углерода и измерения его удельной теплоемкости. С одной стороны, термоанализ может служить инструментом для исследования чистоты материала. С другой стороны, полученные данные позволяют оценить особенности технического углерода и его влияние на свойства резиновых смесей.*

Технический углерод является одной из основных компонент резиновых смесей, используемых при производстве шин. От его свойств зависит скорость вулканизации резин, что, в свою очередь, определяет качество и эксплуатационный ресурс конечного изделия. Использование технического углерода приводит к значительному росту

прочности при раздире и разрывной прочности резин (наблюдается десятикратное увеличение этих параметров при добавлении 40 мас.% его в смесь).

Термогравиметрический анализ проводили в неизотермическом режиме в воздушной атмосфере при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  для 7 образцов технического углерода различных производителей: N115 (производство США), N121, N220, N234, N326, N330, N339 (производство Россия). Термогравиметрический анализ образцов резин осуществляли на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 (Netzsch, Германия).

На рисунке приведены кривые термоанализа одного из образцов технического углерода (N115).



а – первичный нагрев, б – повторный нагрев.

**Рисунок.** Термоаналитические кривые образцов технического углерода

В низкотемпературной области ( $50$ – $200^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается отчетливый пик небольшой интенсивности на ДТГ-кривой. Он соответствует дегидратации материала, удалению физически и химически связанный воды. Присутствие этого пика на повторной кривой свидетельствует о высокой способности исследуемого материала адсорбировать влагу из воздуха (для повторного взвешивания тигль с образцом извлекался из ячейки прибора и помешался на электронные весы). В повторном эксперименте имеет место процесс удаления только физически связанный воды, для которого характерно завершение процесса до  $100$ – $120^{\circ}\text{C}$ . Поскольку в диапазоне рабочих температур шины ( $20$ – $120^{\circ}\text{C}$ ) других эффектов не обнаруживается, а для решаемой задачи эффект дегидратации в процессе эксплуатации не будет иметь значения, будем считать, что вызванные этим процессом изменения теплоемкости технического углерода в указанном температурном диапазоне не влияют на тепловое поведение резиновой смеси в целом.

В связи с вышесказанным, исследование теплового поведения дисперсных наполнителей для резины может рассматриваться как метод анализа чистоты и других

характеристик материала, а также может быть полезным для прогнозирования термостабильности самих резиновых смесей. При температурах 520–550°C начинается значительная убыль массы образца, связанная с процессом выгорания определенных компонент. В идеальном случае технический углерод на 95–100% состоит из чистого углерода, может содержать незначительные примеси серы. Однако, он может содержать и примеси других веществ, в том числе сконденсировавшиеся углеводороды, что определяется способом получения, условиями хранения и др. При первичном нагреве образцов технического углерода происходит своеобразная очистка углерода от примесей, что отображается экзотермическим пиком на ДСК-кривой, в то же время термическое окисление технического углерода при оптимальных параметрах приводит к развитию кислотных поверхностных групп и повышению концентрации поверхностных оксидных образований, что улучшает его электрохимические характеристики, имеющие значение при взаимодействии со связующим агентом, обеспечивающим дополнительную связь технического углерода с эластомерной матрицей. При повторном нагреве также наблюдается интенсивный экзотермический пик на ДСК-кривой, соответствующий горению углеродсодержащей компоненты. Замечено, что степень выгорания углерода зависит от удельной поверхности частиц. Большая удельная поверхность характерна для дисперсных систем с более мелкими частицами, которые образуют при засыпке более плотную упаковку. В этом случае наблюдается «поверхностное» горение системы частиц углерода, когда доступ кислорода к внутренним частичкам системы затруднен.

Оценка удельной теплоемкости образцов технического углерода при температуре 100°C (после испарения физически связанной воды) показала, что мелкодисперсные образцы характеризуются более высокими значениями теплоемкости. Это может обуславливать аккумуляцию тепла кластерами мелкодисперсного наполнителя вследствие его неидеальной диспергации и повышение теплообразования в резиновых смесях. Кроме этого, увеличение удельной поверхности технического углерода обуславливает тенденцию к формированию вторичной сетевой структуры в эластомерной матрице. Эта структура достаточно хрупкая и при постоянном механическом нагружении разрушается тем легче, чем выше удельная поверхность. Как результат, возрастают гистерезисные потери, приводя к более интенсивной генерации тепла в резиновом компаунде.

Предметом дальнейших обсуждений может стать специальная подготовка технического углерода для его применения в производстве резиновых смесей. Известны способы химической активации поверхности частиц технического углерода для управления физико-механическими свойствами резиновых смесей, применяемых в шинной промышленности. Способ термической активации мог бы служить альтернативой, однако этот вопрос требует тщательных исследований, прежде всего, изучения адсорбционной способности технического углерода с различной степенью функционализации поверхности по отношению к натуральному каучуку, используемому в производстве крупногабаритных шин.

**DENISOVA YU.I. THERMAL FRACTIONATION OF NEW MULTIBLOCK  
COPOLYMERS NORBORNENE-CYCLOOCTENE BY THE DSC TECHNIQUE**  
**Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., Krentsel L.B., Litmanovich A.D., Gringoltz M.L.,  
Finkelshtein E.Sh., Kudryavtsev Ya.V.**

Russian Federation, Moscow, Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS  
e-mail: denisova@ips.ac.ru

*Thermal fractionation of samples in a DSC cell via the method of successive self-nucleation and annealing was applied to studying crystallinity of polyoctenamer and multiblock copolymers of norbornene and cyclooctene. The copolymers that were synthesized for the first time in the course of the cross-metathesis reaction of polyoctenamer with polynorbornene possess close compositions but different blockiness. The data obtained make it possible to establish an interrelation between the length distribution of crystallizable trans-sequences of octenamer units and the thickness distribution of crystalline lamellae.*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НОВЫХ МУЛЬТИБЛОК-  
СОПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕН-ЦИКЛООКТЕН МЕТОДОМ ДСК**

**Денисова Ю.И., Шандрюк Г.А., Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Грингольц М.Л.,  
Финкельштейн Е.Ш., Кудрявцев Я.В.**

Россия, Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva РАН  
e-mail: denisova@ips.ac.ru

*С помощью термического фракционирования образцов в ячейке ДСК по методике последовательной самонуклеации и отжига исследована кристалличность полиоктенамера и мультиблок-сополимеров норборнен-циклооктен. Сополимеры впервые синтезированы в ходе реакции кросс-метатезиса между полиоктенамером и полинорборненом и обладают близким составом, но разной блочностью. Полученные данные позволяют установить взаимосвязь между распределением по длине кристаллизующихся транс-последовательностей звеньев октенамера и распределением по толщине кристаллических ламелей.*

В последние годы интенсивно развивается метод термического фракционирования сополимеров с применением ДСК [1]. Широкое распространение получила методика последовательной самонуклеации и отжига (ТФСО) [2], согласно которой образец подвергается многократному циклу нагрев – отжиг – охлаждение. Ступенчатое снижение температуры отжига приводит к формированию набора кристаллических ламелей различной средней толщины. Хотя такой процесс не позволяет выделить разные фракции, финальная термограмма плавления представляет собой совокупность пиков, содержащих информацию о температуре и энталпии плавления этих фракций, давая возможность рассчитать распределение по толщине ламелей в кристаллической части образца. Как было недавно показано на примере сополимеров винилацетата и винилового спирта [3], это распределение определяется строением цепи сополимера, а, значит, и условиями его синтеза, изменения которые, можно направленно регулировать кристалличность сополимеров.

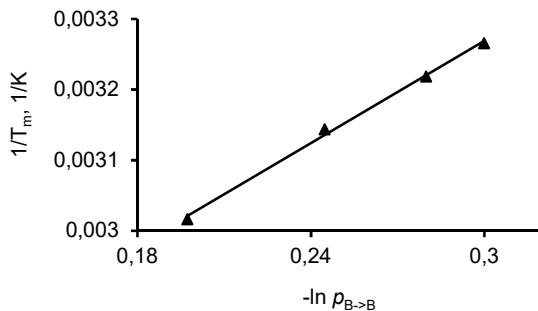
В данной работе мы применили методику ТФСО к мультиблок-сополимерам норборнена и циклооктена, полученным по реакции кросс-метатезиса между полинорборненом (ПНБ,  $M_w = 452 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 2.8$ ,  $T_g = 39^\circ\text{C}$ ) и полиоктенамером (ПО,  $M_w = 314 \text{ кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 2.5$ ,  $T_g = -79^\circ\text{C}$ ,  $T_{fus} = 35^\circ\text{C}$ ) в присутствии катализатора Граббса I поколения (0.3 мол.%) [4]. Кристалличностью в исследуемой системе обладают

только транс-последовательности звеньев октенамера, поэтому даже полиоктенамер можно рассматривать как псевдодибуарный сополимер, состоящий из аморфных цис- и кристаллических транс-блоков. Строение цепи сополимеров было установлено методом  $^1\text{H}$  ЯМР.

**Таблица 1.** Характеристики сополимеров – продуктов реакции кросс-метатезиса

Образец	$T_g$ , °C	$T_{fus}$ , °C	НБ/О	Длина блока $L_{\text{НБ}}$	Длина блока $L_O$	% C=C в ПО, транс/цис	Длина транс-блока $L_O$
Сополимер 1	-35	45	0.48	23.7	21.7	82/18	4.6
Сополимер 2	-36	38	0.48	13.2	12.4	82/18	4.1
Сополимер 3	-45	34	0.49	9.7	9.4	83/17	3.9

Для полученных сополимеров справедлива закономерность, предсказанная Флори [5] (рис. 1).



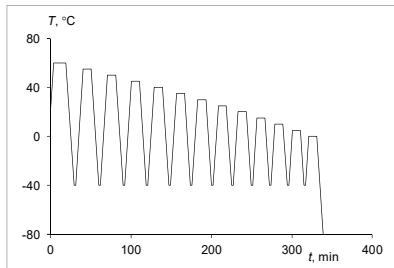
**Рисунок 1.** Зависимость обратной температуры  $1/T_m$  пика плавления сополимера от логарифма  $p_{B \rightarrow B}$  условной вероятности встретить рядом в цепи две транс-диады октенамира

Использованный нами режим термического фракционирования представлен на рис. 2. Значение максимальной температуры отжига обеспечивает термическую стабильность полимеров с двойной C=C связью в основной цепи.

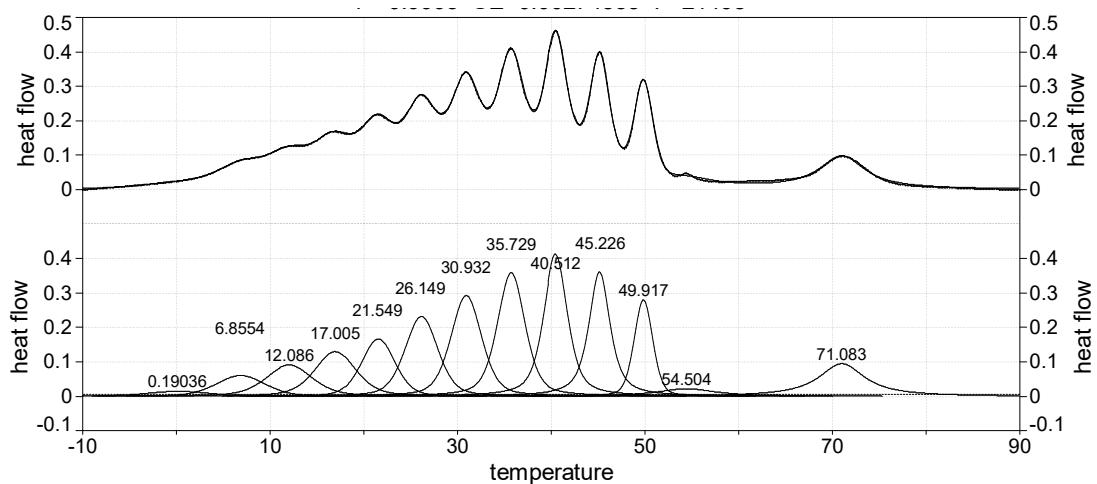
ДСК-кривая одного из сополимеров показана на рис. 3. Высокотемпературный пик при 71°C присутствует с разной интенсивностью для всех сополимеров и отсутствует для гомополимера ПО и предположительно описывает процесс смешения звеньев октенамира и норборнена при нагревании сополимера.

Данные ТФСО были обработаны с помощью уравнения Томсона-Гиббса с учетом значений ряда термических характеристик полиоктенамира, взятых из литературы. Распределение по длине транс-последовательностей в ПО и сополимерах было рассчитано по данным ЯМР в предположении о характерной для реакций межцепного обмена марковской статистике распределения звеньев норборнена и октенамира и случайному распределению транс- и цис-последовательностей октенамира. Приняв, что длина звена ПО равна 1 нм и что в кристаллиты могут входить последовательности из двух и более транс-диад, это распределение нетрудно пересчитать в распределение по толщине ламелей и сопоставить с данными ТФСО. Из рис. 4 видна хорошая согласованность данных ТФСО и расчетов, основанных на данных ЯМР о распределении звеньев. Расхождение при больших  $L$  может быть вызвано складыванием цепей, препятствующим образованию очень толстых ламелей.

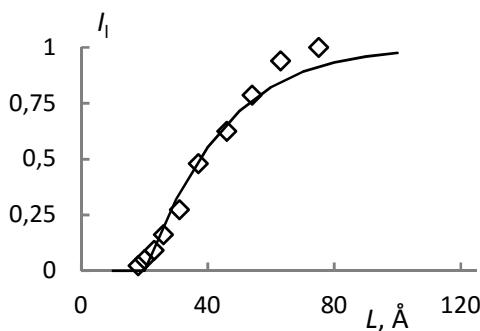
Таким образом, ТФСО оказывается полезным методом для установления взаимосвязи строения и кристаллических свойств исследованных сополимеров.



**Рисунок 2.** Режим термического фракционирования ПО и сополимеров норборнен-циклооктен



**Рисунок 3.** ДСК-кривая сополимера 2 (вверху) и результат ее деконволюции на отдельные пики (внизу)



**Рисунок 4.** Интегральное распределение по толщине ламелей  $I_{\text{lam}}(L)$  в полиоктенамере по данным ТФСО (точки) и из распределения по длине транс-последовательностей (кривая)

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-7525.2015.3).

1. A.J. Müller, M.L. Arnal. *Prog. Polym. Sci.*, 2005. V. 30. № 5. P. 559.
2. A.J. Müller, R.M. Michell, R.A. Perez, A.T. Lorenzo. *Eur. Polym. J.*, 2015. V. 65. № 4. P. 132.
3. Ю.И. Денисова, Г.А. Шандрюк, Л.Б. Кренцель, И.В. Благодатских, А.С. Перегудов, А.Д. Литманович, Я.В. Кудрявцев. *Высокомолек. соед. Сер. А*, 2013. Т. 55. № 6. С. 661.
4. Ю.И. Денисова, М.Л. Грингольц, Л.Б. Кренцель, Г.А. Шандрюк, А.Д. Литманович, Е.Ш. Финкельштейн, Я.В. Кудрявцев. *Высокомолек. соед. Сер. В*, 2016. Т. 58. № 3. С. 292.
5. P.J. Flory. *Trans. Faraday Soc.*, 1955. V. 51. № 6. P. 848.

## **DRUZHININA A.I. LOW TEMPERATURE CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 4-NITRO-4'-TRET-BUTYL-DITHENIL OXIDE**

**Druzhinina A.I., Pimenova S.M., Lukyanova V.A.**

Russia, Moscow, Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University,  
e-mail: [druzhinina@thermo.chem.msu.ru](mailto:druzhinina@thermo.chem.msu.ru)

*The low-temperature heat capacities of 4-nitro-4'-tert-butyl-diphenyl oxide [4-N-4'-tBDPhO; (NO<sub>2</sub>)((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] was measured by vacuum adiabatic calorimetry in the temperature range (7 to 372) K. The temperature, the enthalpy and the entropy of fusion and the temperature of glass-transition were determined. The main thermodynamic functions (changes of the entropy, enthalpy, and Gibbs energy) and standard entropy of formation of 4-N-4'-tBDPhO in condensed state were computed on the basis of the obtained experimental data.*

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-НИТРО-4'-*трет*-БУТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

**Дружинина А.И., Пименова С.М., Лукьяннова В.А.**

Россия, Москва, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
e-mail: [druzhinina@thermo.chem.msu.ru](mailto:druzhinina@thermo.chem.msu.ru)

*Методом вакуумной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость 4-нитро-4'-*трет*-бутилдифенилового эфира [4-N-4'-tBDPhO; (NO<sub>2</sub>)((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] в области температур 7 – 372 К, изучены фазовые переходы. Определены температуры расстеклования и плавления, энталпия и энтропия плавления. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции (изменения энтропии, энталпии и энергии Гиббса) и стандартная энтропия образования в конденсированном состоянии.*

Производные дифенилоксида находят широкое применение в различных областях науки и технологии. Используются в электронной промышленности при изготовлении сенсорной техники. На их основе производятся полимеры с уникальными механическими и оптическими свойствами. Производные дифенилоксида являются также биологически активными веществами: используются как компоненты химических средств защиты растений и лекарственные препараты.

Литературные сведения о термодинамических свойствах производных дифенилоксида малочисленны: имеются для первого представителя ряда, дифенилоксида, и для некоторых его производных.

Настоящая работа посвящена термодинамическим свойствам 4-нитро-4'-*трет*-бутилдифенилового эфира (4-N-4'-tBDPhO). Образец 4-N-4'-tBDPhO синтезирован и

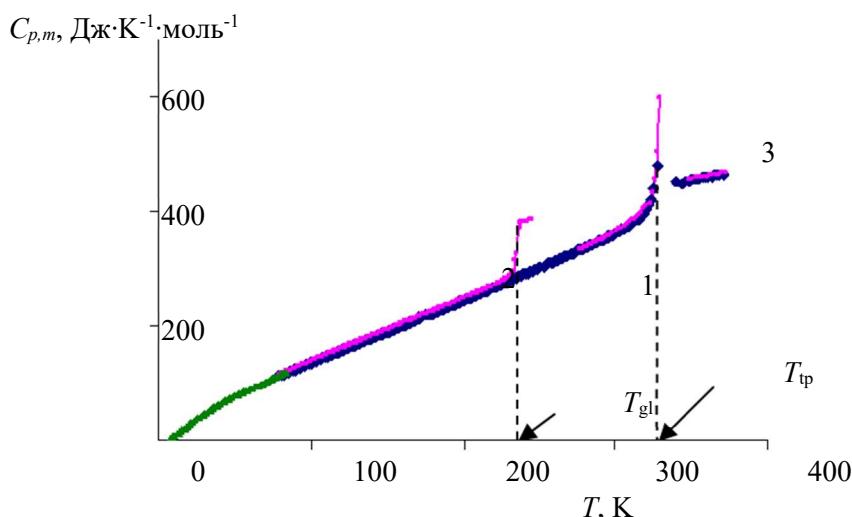
очищен на кафедре технологии органического и нефтехимического синтеза Самарского государственного технологического университета. По данным ГЖХ анализа чистота образца составляла 99.98 масс.%.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии на полностью автоматизированной установке [1] измерена теплоемкость,  $C_{p,m}$ , этого образца в области температур 7 – 372 К, изучены фазовые переходы. Погрешность определения теплоемкости составляет в среднем 0.3%.

На кривой теплоемкости обнаружены: аномалия, которая относится к  $G$ -типу (расстеклованию вещества), и плавление. Определены температуры расстеклования,  $T_{gl}$ , и плавления,  $T_{tp}$ , энталпия,  $\Delta_{fus}H_m$ , и энтропия,  $\Delta_{fus}S_m$ , плавления и чистота вещества по депрессии точки плавления,  $\Delta T_{tp}$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики 4-N-4'-*t*BDPhO

Чистота по $\Delta T_{tp}$ , мол.%	$T_{gl}$ , К	$T_{tp}$ , К	$\Delta_{fus}H_m$ , кДж·моль $^{-1}$	$\Delta_{fus}S_m$ , Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$
$99.24 \pm 0.08$	$235.5 \pm 0.5$	$334.80 \pm 0.07$	$20.09 \pm 0.17$	$60.01 \pm 0.52$



**Рисунок.** Молярная теплоемкость,  $C_{p,m}$ , кристаллического (1), стеклообразного (2) и жидкого (3) 4-нитро-4'-*t*-бутилдифенилового эфира в зависимости от температуры

По данным о теплоемкостях рассчитаны основные термодинамические функции (энталпия,  $H_m^0(T) - H_m^0(0)$ , абсолютная энтропия,  $S_m^0(T)$ , и свободная энергия Гиббса,  $-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}$ ) в конденсированном состоянии (табл. 2).

Для анализа полученных для 4-N-4'-*t*BDPhO данных, аддитивным методом оценена его абсолютная энтропия,  $S_m^0(T)$  (расч.), в конденсированном состоянии при  $T = 298.15$  К. Для расчета использовали групповые вклады, приведенные в работе [2] и вклады на группы  $[C-(C_b)(C_b)] = 9.66$  Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$  и  $[NO_2-(C_b)] = -24.75$  Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ , найденные нами на основании данных для производных дифенила [3, 4]. Расчет проведен с учетом поправок на симметрию и оптические изомеры молекул. Полученное значение,  $S_m^0(T)$  (расч.) = 394.43 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ , согласуется с приведенной в табл. 2 величиной,  $S_m^0(T)$ , в пределах 4.3%.

**Таблица 2.** Термодинамические функции 4-N-4'-*t*BDPhO в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К

$C_{p,m}$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$H_m^0(T) - H_m^0(0)$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_m^0(T)$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
$359.5 \pm 1.1$	$55.65 \pm 0.28$	$377.64 \pm 2.00$	$56.95 \pm 0.66$

На основании абсолютной энтропии,  $S_m^0(T)$ , (табл. 2) и литературных данных [5] об энтропиях углерода в форме графита, газообразных водорода и кислорода рассчитана стандартная энтропия образования,  $\Delta_f S^\circ$ , 4-N-4'-*t*BDPhO в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К, которая составляет  $\Delta_f S^\circ = -2454 \pm 12$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.

Выражаем благодарность профессору Т.Н. Нестеровой и аспиранту С.В. Таразанову за предоставленный для исследования образец.

- [1] Р.М. Варущенко, А.И. Дружинина. *Теплофизика высоких температур*, 2010. Т. 48. №3. С. 348-355.
- [2] E.S. Domalski, E.D. Hearing J. Phys. Chem. Ref. Data, 1993. V. 22. P. 816-829.
- [3] A.I. Druzhinina, S.M. Pimenova, S.V. Tarazanov, T.N. Nesterova, R.M. Varushchenko. *J. Chem. Thermodyn.*, 2015. V. 87. P. 69-77.
- [4] E.S. Tkachenko, A.I. Druzhinina, N.V. Avramenko, R.M. Varushchenko, A.L. Emelina, I.A. Nesterov, T.N. Nesterova. *Mos. Univer. Chem. Bull.*, 2011. V. 66. P. 341-351.
- [5] J.D. Cox, D.D. Wagman, and V.A. Medvedev, CODATA. Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, NY: London, 1989.

## **EGOROV V.M. A STUDY OF LONG-CHAIN CRYSTALS OF DSC TECHNIQUE**

**Egorov V.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P.**

Russian Federation, St. Petersburg, Ioffe Physical Technical Institute RAS

e-mail: victor\_egorov1@inbox.ru

*A comparative analysis of phase transitions of the crystals of n-paraffins with the various length of a molecular chain, alcohols, alkanediols and mono- and dicarboxylic acids is performed with the help of DSC. It is shown that the phase transitions can be analyzed on the base of a model systems, containing kinetic units made-up from methylene and end groups.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ДСК**

**Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.**

Россия, С.-Петербург, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

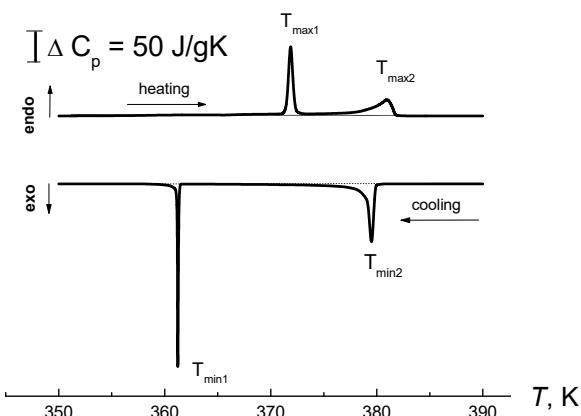
e-mail: victor\_egorov1@inbox.ru

*Проведен сравнительный анализ фазовых переходов кристаллов с разной длиной цепи нормальных парафинов, спиртов, алканодиолов,mono- и дикарбоновых кислот с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что фазовые переходы могут анализироваться на основе модельной системы, включающей кинетические единицы из метиленовых и концевых групп.*

Методом ДСК исследованы фазовые переходы в гомологических рядах кристаллов нормальных парафинов, спиртов, алканодиолов, моно- и дикарбоновых кислот [1-4]. Как

следует из литературных данных, переход молекулярных кристаллов из кристаллического состояния в расплав представляет собой во многих случаях двухэтапный процесс, включающий твердофазный структурный переход и непосредственно плавление. На ДСК-кривых образцов молекулярных кристаллов обычно проявляются два эндотермических пика, обусловленные этими процессами.

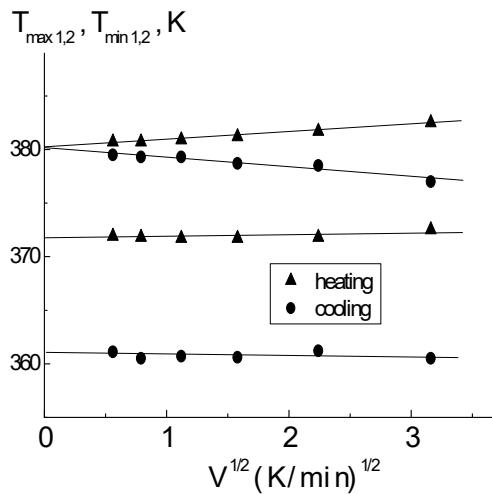
На рис. 1 в качестве примера приведены ДСК-кривые образцов диола  $(\text{CH}_2)_{22}(\text{OH})_2$ , на которых видны эндо- и экзотермические эффекты, обусловленные плавлением и кристаллизацией соответственно. Видно, что процесс изменения фазового состояния кристалл – расплав – кристалл происходит в два этапа. При этом, для каждого пика наблюдаются относительные смещения – несовпадения по температуре пиков при нагревании и охлаждении, то есть гистерезис. Как оказалось, гистерезис имеет для каждого из пиков дублета свою природу.



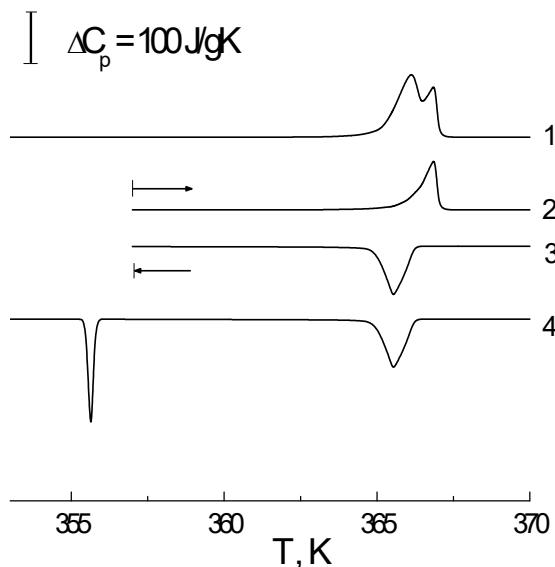
**Рисунок 1.** ДСК-кривые, полученные при нагревании и охлаждении образца 1,22-докосандиола

Известно [5], что при использовании метода ДСК возникают ошибки  $\Delta T$  в определении температур  $T_{\max,\min}$ , связанные с наличием термосопротивления испытываемого образца и калориметрической ячейки. Величины  $\Delta T$  существенно зависят от массы образца и скорости сканирования. В работе [6] показано, что эти ошибки могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования  $V$  (нагревания или охлаждения) строятся зависимости  $T_{\max,\min} = f(V^{1/2})$ , которые при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к  $V \rightarrow 0$  позволяет получить истинные значения температур переходов (рис. 2).

На рис. 2 представлены подобные зависимости для исследованных образцов диола  $(\text{CH}_2)_{22}(\text{OH})_2$  в циклах нагревание – охлаждение. Из этих данных можно заключить, что в действительности для вторых максимумов температурный гистерезис в циклах нагревание – охлаждение отсутствует, а наблюданная на экспериментальных ДСК-кривых разница  $T_{\max} - T_{\min}$  обусловлена ошибкой  $\Delta T$ . В то же время, учет  $\Delta T$  с помощью экстраполяционных зависимостей позволил выявить для низкотемпературного перехода в этих образцах наличие гистерезиса. Отсутствие температурного гистерезиса и  $\lambda$ -образная форма высокотемпературного пика являются специфическими признаками перехода второго рода. Оказалось, что температурная зависимость теплопроводности действительно описывается предложенной для переходов второго рода степенной функцией типа  $C_p(T) = A + B(T_0 - T)^{-0.5}$ , где  $A, B$  – константы;  $T_0$  – температура фазового перехода [7].



**Рисунок 2.** Зависимость температур фазового перехода от скорости сканирования для 1,22-докосандиола



Наличие гистерезиса для твердофазельного перехода позволило экспериментально разделить пики в случае их частичного наложения. На рис. 3 представлены для примера ДСК-кривые диола  $(\text{CH}_2)_{16}(\text{OH})_2$ , полученные при проведении следующей процедуры – образец нагревался до жидкого состояния (кривая 1), после чего охлаждался (кривая 3), минуя первый экзотермический пик, но, не опускаясь до температуры второго пика. Таким образом, в кристалле фиксировалось промежуточное фазовое состояние, при котором в цикле охлаждения твердофазальный переход первого рода еще не произошел, а упорядочение, связанное с переходом второго рода, уже осуществилось.

**Рисунок 3.** ДСК-кривые диола  $(\text{CH}_2)_{16}(\text{OH})_2$ , полученные при нагревании (1, 2) и охлаждении (3, 4)

Повторный нагрев до температуры жидкого состояния (рис. 3, кривая 2) в этом случае показывает «чистый» переход второго рода, и, таким образом, пик теплоемкости связан только с фазовым переходом типа «порядок – беспорядок». Таким образом, по разнице между пиками на первичных и повторных кривых нагревания были выделены эндотермические эффекты, по форме напоминающие Л-образные пики.

Разделение пиков позволило выяснить соотношение энергетических вкладов двух составляющих в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) при фазовом переходе. Оказалось, что фазовые переходы могут анализироваться на основе структурной модельной системы, включающей кинетические единицы из метиленовых и концевых групп. Количественной мерой ММВ является энергия когезии  $E_c$ , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение же энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E_{\text{ММВ}}$  происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии  $\Delta E_c$  при переходе из твердого состояния в расплав. Изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде  $\Delta E_{\text{ММВ}} = \Delta E_1 + \Delta E_2 = n_1 \Delta E_{c1} + n_2 \Delta E_{c2} = (N_1/M) \Delta E_{c1} + (N_2/M) \Delta E_{c2}$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – относительные доли каждой из компонент;  $N_1$  – число молей  $\text{CH}_2$ -групп;  $N_2$  – число молей концевых групп.

Экспериментально определить уменьшение энергии когезии для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно.  $\square E_c$  можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет величину  $\sim 0.4E_c$  [7].

Результаты расчета общего изменения при фазовом переходе энергии межмолекулярного взаимодействия и отдельных вкладов от универсального и специфического ММВ для диолов практически совпали с экспериментальными данными такой двухкомпонентной системы. Таким образом, по энергетическим параметрам предлагаемая модель хорошо соответствует экспериментальным данным и позволяет оценить относительный вклад в общее изменение энергии перехода от метиленовых и концевых групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-00493).

- [1] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, N. Nakamura. *ФТТ*, 2009. Т. 51. № 10. С. 2006.
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *ФТТ*, 2011. Т. 53. С. 2010.
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомол. соед.*, 53, 2011. Т. 10. С. 1722.
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *ФТТ*, 2013. Т. 55. С. 975.
- [5] K. Illers. *Eur. Polym. J.*, 1974. V. 10. P. 911.
- [6] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. NY: Ellis Horwood, 1994. 253 с.
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.

## FEDOROVA Z.D. INVESTIGATION OF LOW MOLECULAR POLYETHYLENS BY THE DSC

**Fedorova Z.D., Kiryukhin A.M.**

Russian Federation, Salavat, LLC «STC Salavatnefteorgsintez»  
e-mail: ntc@snos.ru

*Achieving the design capacity of high density polyethylene require study of physical and chemical characteristics of the by-products – polyethylene waxes. The most effective methods of investigations are methods of thermal analysis, especially DSC. The modulated DSC method*

*allows the identification of thermal processes occurring in the sample, and to provide guidance for selecting the optimal flowsheet.*

## ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ МЕТОДОМ ДСК

Федорова З.Д., Кирюхин А.М.

Россия, Салават, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

e-mail: ntc@snos.ru

*Достижение проектной производительности производства полиэтилена высокой плотности потребовало исследования физико-химических характеристик побочных продуктов – полиэтиленовых восков. При этом эффективны методы термического анализа, особенно ДСК. Метод модулированной ДСК позволяет идентифицировать тепловые процессы, протекающие в образце, и дать рекомендации для выбора оптимальной технологической схемы.*

Особенностью производства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) по технологии «Хостален» является наработка значительного количества побочных низкомолекулярных продуктов – полиэтиленовых восков (ПВ). В табл. 1 представлены типичные характеристики восков, получаемых при супензионной полимеризации этилена.

**Таблица 1. Характеристики полиэтиленовых восков**

Наименование показателя	Значение
Температура расплава	80–110°C
Плотность при 20°C	960–980 кг·(м <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>
Максимальная длина цепи	35–45 атомов С
Индекс полидисперсности $M_w/M_n$	~1.5
Динамическая вязкость при 140	50–2000 мПа·с
Температура каплепадения	103–135°C

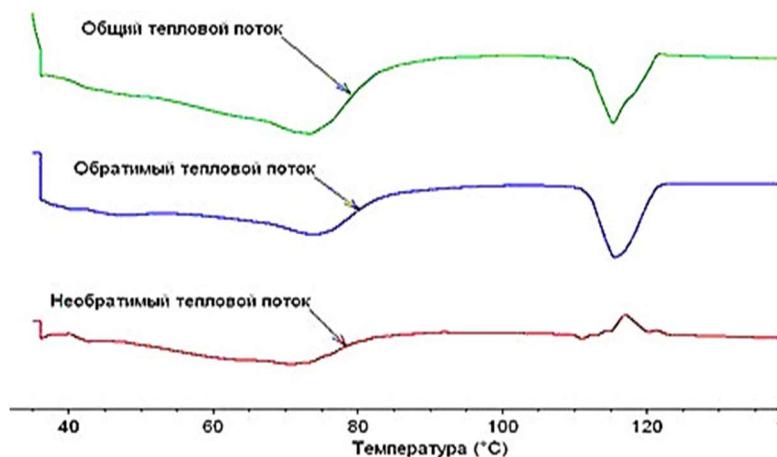
Промышленные партии ПВ обычно представляют собой аморфную белую массу, содержащую до 5–6% остатков гексанового растворителя и до 1.5–2.5% высокомолекулярной кристаллической фазы.

При достижении проектной мощности установки обострилась проблема выделения ПВ, что потребовало необходимости усовершенствования технологической схемы. После реконструкции был проведен фиксированный пробег, во время которого изучалось влияние изменения схемы выделения воска на его свойства и структуру.

Детальные исследования свойств ПВ в ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» проводились методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ. Однако наиболее оптимальным методом изучения физико-химических характеристик ПВ является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Исследования проводились на приборе DSC Q2000 фирмы TA Instruments. При этом необходима правильная интерпретация тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании воска, поскольку в широком температурном диапазоне происходят процессы испарения многокомпонентного алифатического растворителя и плавления парафинов различной молекулярной массы. Для решения этой задачи нами был использован метод модулированной ДСК (рисунок).

Было установлено, что в диапазоне от 60 до 100°C в воске в основном протекают процессы плавления низкомолекулярной фракции. Плавление высокомолекулярной составляющей (фракции полиэтилена) проходило при температуре не менее 110°C. Содержание высокомолекулярной фракции в ПВ обычно определяют по степени

кристалличности. Этот показатель рассчитывается как отношение энталпии плавления высокомолекулярной части к энталпии плавления 100%-го полиэтилена, принимаемой за 293 Дж·г<sup>-1</sup>. Степень кристалличности и температура плавления высокомолекулярной фракции определяют легкость выгрузки ПВ из технологической линии.



**Рисунок.** Кривые модулированной ДСК воска

При выпуске различных марок ПЭВП отмечается существенное изменение температур плавления и характеристик молекулярно-массового распределения ПВ. Например, производство бимодальной трубной марки ПЭВП сопровождается постепенным увеличением температуры плавления (до 116°C) и доли высокомолекулярной фракции в воске (до 4%). У низкомолекулярной фракции ПВ на ДСК-кривых наблюдаются три эндоэффекта, отвечающие плавлению в интервале 60–100°C. При выпуске же мономодальных литьевых марок ПЭВП содержание полимерной фракции в воске минимально (не более 0.5%), а плавление ПВ наблюдается в диапазоне 60–80°C. Результаты исследований характеристик ПВ, наработанного в ходе пробега, приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Результаты исследований свойств полиэтиленовых восков

Наименование образца	Температура плавления, °C		Степень кристалличности, %	
	до пробега	после пробега	до пробега	после пробега
Воск на трубной марке	до 129	111.8–118.0	до 35	0.3–10.4
Воск на литьевой марке	до 120	до 114.8	до 5	До 0.9

Полученные результаты позволили выбрать оптимальную схему выгрузки побочных продуктов ПЭВП.

Наибольшие объемы ПВ используются в парафиново-восковых композициях, смазках, защитных покрытиях для каучуков и РТИ, рулонно-кровельных материалах и битумных композициях. Весьма эффективно его применение в качестве агента внешней смазки при производстве ПВХ-пластификаторов. Этот побочный продукт производства ОАО «Газпром нефтехим Салават» является полноценным заменителем таких импортных восков как RL-105 (Италия), Coschem (Корея), Wax PE (Польша), Vestowax (Evonik, Германия), Licowax PE (Clariant, Швейцария), PEWAX (Deurex, Германия) и т.п.

# **GUBANOVA G.N. THERMAL ANALYSIS OF MULTILAYER COMPOSITES BASED ON CHITOSAN**

**Gubanova G.N., Petrova V.A., Popova E.N., Smirnova V.E., Kononova S.V., Skorik Y.A.**

Russian Federation, Saint Petersburg, Institute of Macromolecular Compounds RAS

e-mail: gubanovagn@yandex.ru

*Multilayer composite films based on chitosan/sulphoethylcellulose and chitosan/sodium alginate were prepared using layer-by-layer method. Their thermal properties were studied by differential scanning calorimetry, thermogravimetric and dynamic mechanical analysis. The formation of the polyelectrolyte complexes in composite films was confirmed by TGA and DMA.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА**

**Губанова Г.Н., Петрова В.А., Попова Е.Н., Смирнова В.Е., Кононова С.В., Скорик  
Ю.А.**

Россия, Санкт-Петербург, Институт высокомолекулярных соединений РАН

e-mail: gubanovagn@yandex.ru

*Путем послойного нанесения растворов полионов сформированы мультислойные композитные пленки на основе хитозана с сульфоэтилцеллюлозой и хитозана с альгинатом натрия. Методами термогравиметрии, динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены их теплофизические свойства. Образование полиэлектролитных комплексов в композитных пленках подтверждено указанными методами.*

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе хитозана (ХАН), обладающего уникальными биологическими и физико-химическими свойствами, широко используются в медицине, фармацевтической, пищевой промышленности и мембранных технологиях [1]. Процесс комплексообразования ХАН с сульфоэтилцеллюлозой (СЭЦ) при получении симплексных мембран методом послойного нанесения раствора одного полииона на гелеподобную пленку другого исследовался ранее [2]. Было установлено, что в процессе формирования ПЭК, вследствие электростатического взаимодействия, образуются «узлы» полимерной сетки, инициирующие кристаллизацию ХАН. Методом сканирующей электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного микроанализа был определен элементный состав и толщины слоев мультислойных композитных мембран, в том числе и толщина слоя ПЭК. Для изучения процесса комплексообразования и физико-химических свойств ПЭК широко используются методы термического анализа [3].

В данной работе исследуются теплофизические свойства композитных пленок на основе ХАН и СЭЦ, а также ХАН и альгината натрия (АЛГ), полученные методом послойного нанесения [2]. Изучение теплофизических свойств этих полиэлектролитных пар представляет интерес с точки зрения влияния функциональности и строения поликислоты на свойства композитов.

Композитные пленки получали методом послойного нанесения растворов полионов. На уравновешенную стеклянную подложку наносили 2% раствор ХАН в 2% растворе уксусной кислоты, сушили до гелеобразного состояния и затем наносили 2% раствор поликислоты в воде, пленки сушили при комнатной температуре. Получаемые таким образом плёнки (толщина 25–30 мкм) представляли собой трёхслойную систему и

содержали ХАН, поликислоту и нерастворимый слой ПЭК, образующийся на границе раздела фаз двух полионов. Использовали трехслойные композитные пленки с хитозановым слоем в солевой форме ХАН(с). Обработка такой пленки 2% спиртовым раствором аммиака способствует переводу хитозана в нерастворимое в воде состояние - основная форма хитозана ХАН(о), что позволяет удалить водорастворимый слой поликислоты путем исчерпывающей экстракции водой, получить бислойную пленку и проанализировать структуру ПЭК-слоя. Образование ПЭК во всех рассматриваемых случаях подтверждалось наличием нерастворимого в воде слоя.

Испытания образцов проводили методами термического анализа на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока приборе Netzsch DSC 204 F1 в диапазоне температур от 30 до 250°C при скорости нагрева 10°C·мин<sup>-1</sup> в атмосфере аргона. ТГА проводили на приборе Netzsch TG 209 F1 в диапазоне температур от 30 до 600°C при той же скорости нагрева в среде аргона. Масса образцов составляла 2–3 мг.

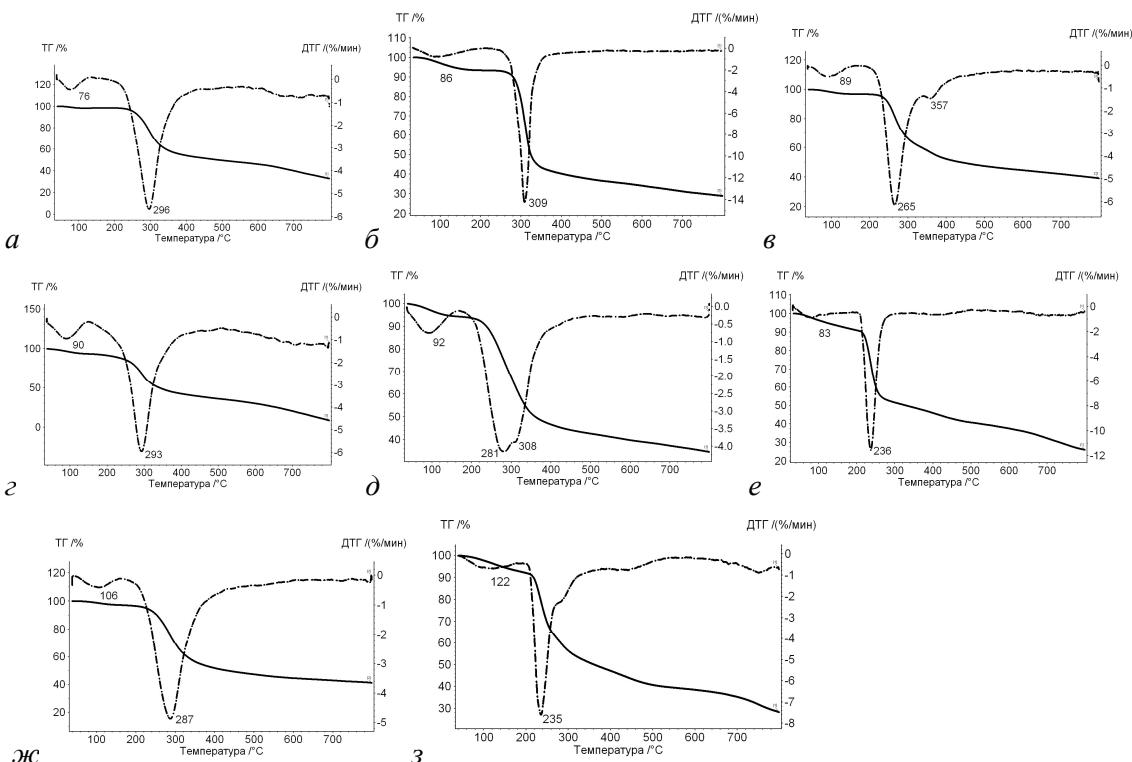
На установке Netzsch DMA 242 C измерены температурные зависимости динамических механических характеристик пленочных образцов при растяжении: модуля упругости  $E'$ , модуля потерь  $E''$  и тангенса угла механических потерь  $\tan\delta$ . Измерения проводились на частоте 1 Гц, скорость подъема температуры составляла 5 град·мин<sup>-1</sup>. Температуры релаксационных переходов определяли по температурам максимумов или перегибов динамических характеристик.

На рис. 1 представлены данные термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) образцов ХАН(о), СЭЦ и мультислойной пленки ХАН(о)-ПЭК-СЭЦ. Процесс терморазложения ХАН(о) (рис. 1а, кривая ДТГ) и СЭЦ (рис. 1б, кривая ДТГ) одностадийный с максимальной скоростью потери массы при 296.2 и 308.9°C соответственно. Терморазложение композита протекает в два этапа (рис. 1в) с максимальной скоростью потери массы при 265.3 и 357.5°C. Поскольку первый пик на кривой ДТГ (рис. 1в) имеет значительно более высокую интенсивность и его температура не совпадает с температурами разложения исходных полиэлектролитов, то можно заключить, что образовался ПЭК с температурой разложения 265.3°C. Во всех обсуждаемых случаях на кривых ДТГ до начала терморазложения наблюдается потеря массы с максимумами при температурах ниже 100°C, которую можно отнести к выделению воды, связанной с полисахаридами посредством водородных связей [4, 5]. Вода в свободном состоянии должна удаляться в области температур 40–60°C. Согласно тому же источнику [4], наиболее сильно связанная посредством карбоксильных групп вода выделяется при температурах 160°C и выше.

Композитные пленки на основе ХАН и СЭЦ, а также ХАН и альгината натрия (АЛГ), исследовали методом ДСК в области температур –80–250°C. При первом сканировании регистрировался широкий эндотермический пик (отсутствующий при втором сканировании) с максимумом, не превышающим 100°C, связанный с дегидратацией исследуемых образцов. Были определены значения тепловых эффектов данного процесса. Следует отметить, что температура стеклования ( $T_g$ ) методом ДСК не была зарегистрирована, вероятно, вследствие того, что расстеклование имеет место в интервале разложения [6], либо незначительной величины ступеньки стеклования ( $\Delta C_3$ ).

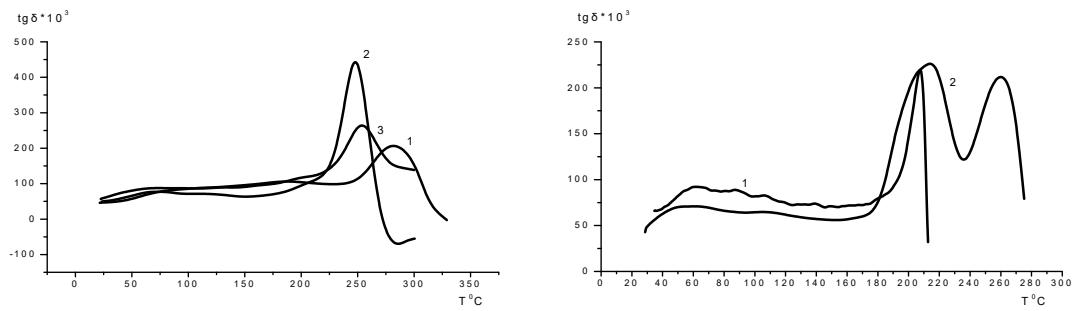
Термодеструкция ХАН(с) (рис. 1г) также протекает в одну стадию с температурой максимальной скорости разложения при 292.9°C, что несколько ниже, чем для ХАН(о). Терморазложение композита ХАН(с)-ПЭК-СЭЦ носит более сложный характер: дифференциальная кривая потери массы бимодальная с температурами максимумов 281.8 и 308°C. Значение последней отличается от температуры разложения СЭЦ менее, чем на один градус, что позволяет предположить наличие СЭЦ в свободном состоянии наряду с ПЭК. На рис. 2а приводятся температурные зависимости тангенса угла механических

потерь  $\text{tg}\delta$  для пленок ХАН(с), СЭЦ и пленки ХАН(с)-ПЭК-СЭЦ (кривые 1, 2, 3 соответственно). Максимумы на кривой  $\text{tg}\delta$  соответствуют температуре стеклования образцов, которая для образца ХАН(с)-ПЭК-СЭЦ ( $262^\circ\text{C}$ ) ниже, чем у ХАН(с), но выше температуры стеклования СЭЦ, что доказывает образование ПЭК. При этом на кривой  $\text{tg}\delta$  образца ХАН(с)-ПЭК-СЭЦ не наблюдается пика, соответствующего стеклованию СЭЦ.



**Рисунок 1.** ТГ- и ДТГ- кривые (сплошная и пунктируя, соответственно): а – ХАН(о), б – СЭЦ, в –ХАН(о)-ПЭК-СЭЦ, г – ХАН(с), д - ХАН(с)-ПЭК-СЭЦ; е – АЛГ, ж –ХАН(о)-ПЭК-АЛГ, з – ХАН(с)-ПЭК-АЛГ

На рис. 1 приведены также результаты, полученные термическими методами, для пленки АЛГ и композитных пленок ХАН-ПЭК-АЛГ в основной и солевой формах ХАН. Подтверждением образования ПЭК в композитной пленке ХАН(о)-ПЭК-АЛГ является значение температуры его деструкции  $287.2^\circ\text{C}$ , заметно отличающейся от температур разложения составляющих комплекс компонент. Термодеструкция композита ХАН(с)-ПЭК-АЛГ протекает в две стадии с максимальной скоростью потери массы при  $235.0$  и  $280.0^\circ\text{C}$  (рис. 1з). Первая температура практически совпадает с температурой деструкции АЛГ, что указывает либо на отсутствие комплексообразования, либо низкую устойчивость полученного комплекса. В пользу последнего вывода приводятся данные DMA (рис. 2б, кривые 1 и 2). На температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  образца ХАН(с)-ПЭК-АЛГ (рис. 2б, кривая 2) регистрируются два максимума, отвечающие двум температурам стеклования, незначительно отличающихся составляющих комплекс компонент. Особенностью данного композита является и двухстадийный характер высвобождения воды с максимальными скоростями дегидратации при  $93$  и  $122^\circ\text{C}$  (рис. 1з) с энталпийей процесса  $231.6 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  (ДСК).



**Рисунок 2.** Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  пленок: (а) 1 – XAN(c), 2 – СЭЦ, 3 – XAN(c)-ПЭК-СЭЦ; (б) 1 – АЛГ, 2 – XAN(c)-ПЭК-АЛГ

Наличие одной температуры стеклования в случае композита XAN(c)-ПЭК-СЭЦ (рис. 2а, кривая 3) свидетельствует о том, что образование жесткой интерполимерной сетки (степень набухания в воде ПЭК = 15.5 г/г) и инициируемая ею кристаллизация XAN [2] оказывает доминирующее влияние на теплофизические свойства композита. В случае композита XAN(c)-ПЭК-АЛГ (степень набухания в воде ПЭК = 82.5 г/г) образование более слабой сетки ПЭК и наличие двух температур стеклования (рис. 2б, кривая 2) свидетельствует о суммарном вкладе слоев, составляющих композит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-19-10536).

- [1] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, R. Gurny. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004. V. 57. P. 35.
- [2] Ю.Г. Баклагина, С.В. Кононова, В.А. Петрова, Е.В. Кручинина, Л.А. Нудьга, В.В. Клечковская, Д.П. Романов, А.С. Орехов, А.В. Богомазов, С.Н. Архипов. *Кристаллография*, 2013. Т. 58. С. 278.
- [3] J. Ostrovska-Czubenko, G. Girzewska- Druzyvska. *Carbohydrate Polymers*, 2009. V. 77. P. 590.
- [4] M. Avella, E. Di Pace, G. Impallomeni et al. *Carbohydrate Polymers*, 2007. V. 69. P. 503.
- [5] S. Despond, E. Espuche, N. Cartier, A. Domard. *Journal of polymer Science Part B*, 2005. V. 43. P. 48.
- [6] F.S. Kittur, K.V.H. Prashanth, S.K. Udaya, R.N. Tharanathan. *Carbohydrate Polymers*, 2002. V. 49. P.185.

## KALISTRATOVA V.V. OXIDATION ENTHALPIES OF ION-EXCHANGE MATERIALS IN THE NITRIC FORM OF NITRIC ACID

**Kalistratova V.V.<sup>1,2</sup>, Rodin A.V.<sup>1</sup>, Milyutin V.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, SEC NRS,

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, IPSE RAS

e-mail: kalistratova@secnrs.ru

*Oxidation enthalpies of ion-exchange materials were defined. As an example of ion-exchange materials were anion-exchange resins (AV-17 and VP-1AP) in the nitric form. The relation of heat flow and temperature has been obtained and oxidation enthalpies were defined. Also temperature areas of reactions flow were distinguished.*

# ЭНТАЛЬПИИ ОКИСЛЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИТРАТНОЙ ФОРМЕ

**Калистратова В.В.<sup>1,2</sup>, Родин А.В.<sup>1</sup>, Милютин В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Москва, НТЦ ЯРБ,

<sup>2</sup>Россия, Москва, ИФХЭ РАН

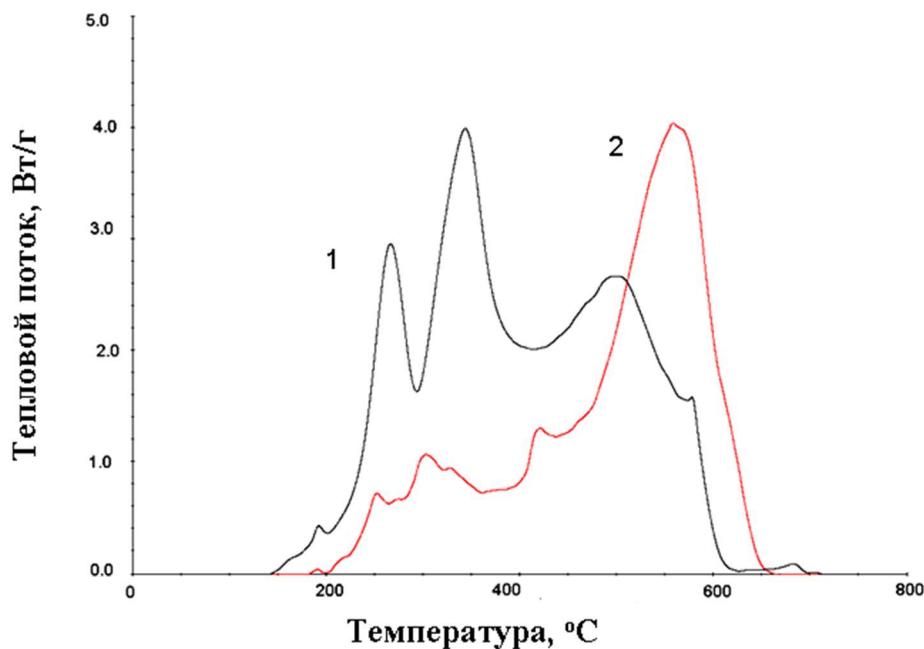
e-mail: kalistratova@secnrs.ru

*В данной работе были определены энталпии окисления ионообменных материалов на примере анионообменных смол (AB-17 и ВП-1АП) в нитратной форме. Получены результаты в виде зависимости теплового потока от времени, по которым были определены энталпии окисления анионообменных смол в атмосфере воздуха и выделены температурные области, в которых протекают реакции.*

Ионообменные материалы (сорбенты) находят широкое применение в радиохимии для выделения и разделения радиоактивных элементов. Часто процессы с использованием сорбентов проводят при относительно высоких температурах (до 80°C). Особенный интерес представляют органические анионообменники, которые используются в растворах азотной кислоты концентраций до 7 моль·дм<sup>-3</sup>. Описаны случаи возникновения аварийных ситуаций, связанных с протеканием экзотермических реакций окисления анионита [1], приведшие к выходу радиоактивных веществ в окружающую среду. Для оценки безопасности процессов с применением органических ионообменников важно иметь информацию о температурных областях протекания реакций окисления и их тепловых эффектов.

В данной работе были получены зависимости скорости тепловыделения от температуры и тепловые эффекты реакций окисления анионитов марки AB-17×8 и ВП-1АП. Для проведения эксперимента иониты предварительно переводили в нитратную форму и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Навеску вещества помещали в корундовый тигель с крышкой, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия. Для получения зависимости скорости тепловыделения от температуры был использован динамический режим нагрева со скоростью 2 и 4 К·мин<sup>-1</sup> от комнатной температуры до 800°C в воздушной атмосфере. Для корректного вычисления суммарного теплового эффекта были получены экспериментальные базовые линии. Измерения проводили использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F1 Jupiter.

На рис. 1 представлены кривые зависимости скорости тепловыделения от температуры для ионитов ВП-1АП (кривая 1) и AB-17 (кривая 2) в нитратной форме при скорости нагрева 4 К·мин<sup>-1</sup>. На кривых различается несколько пиков, свидетельствующих о протекании реакций окисления, наибольший пик на кривой 2 (AB-17×8) (температурная область от 450 до 650°C) характеризует процесс окисления углеводородной матрицы сорбента кислородом воздуха. Также из рисунка видно, что скорость окисления ВП-1АП в низкотемпературной области (до 400°C) значительно выше, чем для AB-17×8. Тепловые эффекты протекающих реакций окисления ВП-1АП значительно превышают таковые для AB-17×8. При рассмотрении данных, полученных для AB-17×8, становится ясным, что, в отличие от ВП-1АП, основной вклад в формирование суммарного теплового эффекта вносит процесс окисления кислородом воздуха.



**Рисунок 1.** Зависимость теплового потока от температуры для сорбента ВП-1АП (кривая 1) и АВ-17×8 (кривая 2)

Суммарные тепловые эффекты окисления сорбентов ВП-1АП и АВ-17×8 в нитратной форме составляют 13 и 10 МДж·кг<sup>-1</sup>, соответственно.

Отмечено, что при уменьшении скорости нагрева до 2 К·мин<sup>-1</sup> суммарный фиксированный тепловой эффект окисления сорбента АВ-17×8 увеличивается на 10%, в основном за счет реакций окисления кислородом воздуха.

Таким образом, были определены суммарные тепловые эффекты реакций окисления, в том числе окисления кислородом воздуха анионообменных смол АВ-17×8 и ВП-1АП в нитратной форме и были установлены температурные области протекания реакций.

На основании полученных данных можно предположить, что низкотемпературные (до 300°C) тепловые эффекты связаны преимущественно с окислением матрицы сорбента нитрат-ионами, т.к. в температурной области выше 300°C тепловые эффекты определяются как окислением кислородом воздуха, так и экзотермическим разложением матрицы сорбента.

Вывод подтверждается данными ИК-спектроскопии, в газовых продуктах разложения определяется N<sub>2</sub>O, являющийся в данной температурной области (до 300°C) продуктом восстановления нитрат-иона.

Данные результаты могут быть использованы для определения безопасных условий проведения ряда сорбционных процессов в атомной промышленности.

[1] Ю.В. Глаголенко «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению plutония-238 радиоизотопного завода ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИатоминформ, 1996.

**KISELEVA V.I. TWO TYPES OF AMYLOSE-LIPID INCLUSION COMPLEXES  
DETECTED IN MAIZE EXTRUDATES BY DSC-ANALYSIS**

**Genkina N.K.<sup>1</sup>, Kiseleva V.I.<sup>1</sup>, Martirosyan V.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Moscow, Food Department, Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS,  
[nataliabox@list.ru](mailto:nataliabox@list.ru)

<sup>2</sup>Russia, Pyatigorsk, Stavropol region, Northern Caucasian Federal University,  
[nauka.pgtu@mail.ru](mailto:nauka.pgtu@mail.ru)

*Aqueous dispersions of the extrudates (1%) from three maize varieties containing starches with the different amylose contents (20–53%) and the high lipid level (about 7% on dry starch weight) were studied by DSC analysis. Two different types of amylose–lipid complexes were observed in the direct heating process (20–120°C, peak temperature of about 105–107°C) and when reheating/rescanning modes were employed (peak temperature of about 85°C). The extrudate dispersions heated only up to 100°C in the direct DSC scanning modes revealed a double-peaked endothermic profile in the rescans that gave the evidence for coexistence of the both complex types. The possible reasons underlying formation, re-formation, and/or coexistence of two types of the inclusion amylose–lipid complexes in the maize extrudates studied are discussed.*

Extrusion cooking is considered nowadays as one of the most important techniques in food processing. Under extrusion conditions (high temperature, pressure and starch concentration, and low moisture level) the native granular starch transforms into dense high concentrated gel material. It is believed that amylose is mainly responsible for gel network formation. It is well known that amylose can form a variety of inclusion complexes with small molecules attached as the guests to the appropriate sites of the inner hydrophobic helical space of amylose chains. Amylose–guest helices may be organized in crystals named as V amylose types. Amylose–lipid complexes are widely recognized to provide a number of the properties, usefulness, and quality to starchy food, especially baked products. Earlier, we have reported a thermal behavior of three maize starches with unusually high lipid content. Two high temperature peaks were observed in the DSC profiles of gelatinized starches attributed to different types of amylose–lipid inclusion complexes. In the present study, the possible manifestation of such phenomenon was investigated for maize gels and amylose–lipid complexes formed under severe extrusion conditions.

Flours from three maize varieties, namely Beshtau (B, 53% amylose), Redgrain (R, 35% amylose), and Whitegrain (W, 20% amylose), were kindly supplied by Federal Research Institute of Maize (Pyatigorsk, Stavropol region, Northern Caucasia, Russia). Pre-elimination of the lipids from the flours was not carried out. The lipid content in all maize starches separated from these flours was  $7 \pm 0.7\%$ .

All extrudates from the flours based on these hybrid corns were produced in macaroni forms on the laboratory model of single-screw cooking extruder with a screw length of 40 cm, die diameter of 5 mm, rotation speed of 160 rpm, pressure 5.5 - 0.5 MPa, temperature 160°C, moisture  $16 \pm 0.5\%$ .

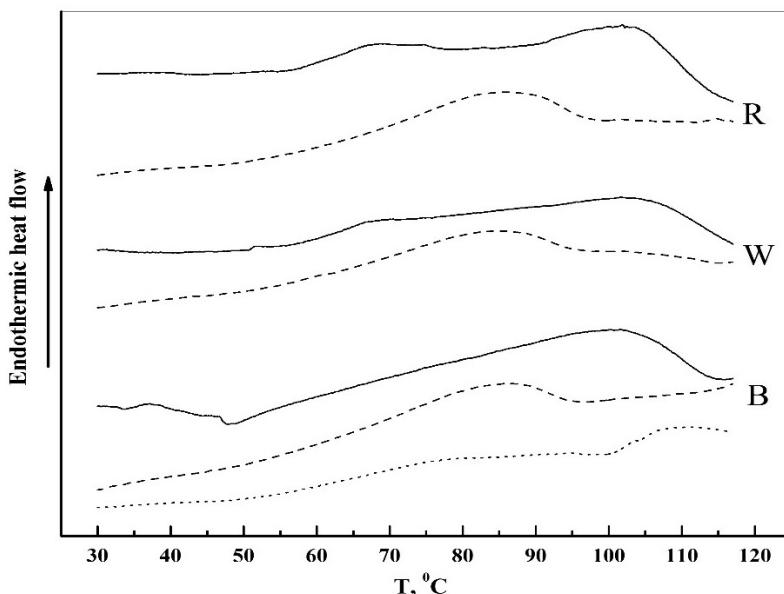
The moisture content in the extrudates was  $7.5 \pm 0.3\%$ .

Calorimetric investigations of the extrudate dispersions in water ( $1\text{ w}\cdot\text{L}^{-1}$ , sample volume  $0.5\text{ cm}^3$  in sealed cells) were performed using DASM-4 microcalorimeter (Puschino, Russia) over temperature range of 20–120°C at the heating rate of  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and excess pressure of 2.0 bar. Rescanning of the sample was performed in the same manner after cooling of the sample in DSC cells.

DSC-curves of the extrudate dispersions (20–120°C) are presented in Fig. 1. The minor peak at about 68°C (amylopectin melting) and the main wide peak at about 105°C (melting of amylose-lipid complex) were detected in the direct process.

The DSC-curves obtained for the studied maize extrudates demonstrated (Fig. 1) that under the extrusion conditions used in the present work, the ordered structure of amylopectin partially survived, but to a small degree, in the R and W extruded samples, predominantly (small peak at 68°C). In B extrudate with the lowest amylopectin content such structure was almost lost. The main peak (105°C) was related to the melting/dissociation of the amylose-lipid complex.

The data of Fig. 1 display that for all studied extrudates the position of the main endothermic peak (105°C) was independent from the amylose/amyopectin ratio. This value differed from the usually observed peak temperatures (85–95°C) of amylose–lipid complexes in the starches. Most likely, the severe regime of the extrusion process (higher starch concentration, temperature, pressure, lower moisture) produced a favorable situation for inclusion of the additional lipid molecules into the appropriate sites of the amylose helix. This promoted the prolonged crystalline length of the complex characterized by high thermostability.



**Fig. 1.** DSC-curves of aqueous extrudate dispersions:  
bold lines—direct scans; dotted lines—rescanning from 120°C;  
punctate line—rescanning from 100°C; letters B, R, and W were clarified above.

The high temperature peak of amylose–lipid melting observed in the scans of the extrudates, heated to 120°C, shifted to a lower melting temperature at the reheating (rescanning) of the dispersions of all extrudates (Fig. 1). The reason underlies this event is the follows: reassociation of the components at the cooling followed by dissociation of the amylose–lipid inclusion complex at 105–107°C in direct scanning was realized at the conditions sharply differed from those in extrusion process. That resulted in appearance of the peak at 85°C in the DSC rescan corresponding to another type of amylose–guest complex with lower thermostability, possibly due to inclusion of the less lipid molecules and the shortening of the V amylose crystals. The curve of the rescanned B extrudate preheated only up to 100°C on the first stage demonstrated a double peaked DSC profile with the biggest peak at about 105–108°C and the

minor broad step at 80°C (Fig. 1). Obviously, such limited thermal treatment of the initial complex (incomplete melting) promoted the coexistence of two concurrent types of the amylose-lipid inclusion complexes. The ascription of the temperature peaks in the range of 85–105°C to the V amylose–lipid complexes both in the direct and reheating processes was confirmed by a lack of these peaks in the DSC- curves of the defatted samples.

Structure, thermostability, and, correspondingly, the melting temperature of the amylose-lipid inclusion complexes are essentially dependent on the conditions of their formation.

## **KOMOVA O.V. THE THERMAL ANALYSIS OF GLYCINE-NITRATE PRECURSORS OF PEROVSKITES SYNTHESIZED BY COMBUSTION TECHNIQUE**

**Komova O.V., Mukha S.A., Netskina O.V., Odegova G.V., Derbilina A.V., Simagina V.I.**

Russia, Novosibirsk, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,

e-mail: [komova@catalysis.ru](mailto:komova@catalysis.ru)

*This work presents the results of synthesis of solid complex glycine-nitrate precursors which able to form perovskites by energy saving self-propagating high-temperature synthesis without the subsequent stage of heat treatment. The data of thermal analysis together with results of IR spectroscopy were analyzed.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПЕРОВСКИТОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

**Комова О.В., Муха С.А., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Дербилина А.В., Симагина В.И.**

Россия, Новосибирск, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

e-mail: [komova@catalysis.ru](mailto:komova@catalysis.ru)

*В работе представлены результаты по синтезу твердофазных комплексных глицин-нитратных предшественников, способных формировать фазу перовскитов в энергосберегающем режиме послойного горения без дополнительной стадии прокаливания, и проанализированы данные их термического анализа совместно с результатами ИК-спектроскопии.*

Сложные оксиды структуры перовскитов являются многофункциональными материалами. Они широко используются в различных областях промышленности: в качестве электродов топливных элементов, детекторов газов, мембран, а также катализаторов целого ряда окислительно-восстановительных процессов. При этом список практически значимых свойств перовскитов непрерывно расширяется.

Анализ литературы показывает, что существует очевидная тенденция разработки методик приготовления, обеспечивающих высокую дисперсность перовскитов, что особенно актуально для катализаторов. Известно, что распространенным способом получения нанодисперсных фаз перовскитов является метод объемного горения (ОГ) органометаллических предшественников. Традиционно, он основан на воспламенении гелеподобной вязкой субстанции, образующейся в результате концентрирования водного раствора нитратов металлов с органическим веществом (глицином, мочевиной, лимонной кислотой и др.) в условиях равномерного нагрева всего ее объема [1]. Очевидным недостатком этого метода является необходимость дополнительного многочасового прокаливания полученного продукта горения (>900°C) с целью разложения термоустойчивых карбонатов лантана и завершения процесса образования фазы перовскита. Это, к сожалению, приводит к спеканию высокодисперсных частиц

перовскита. Кроме того, агрегатное состояние данного типа предшественника не позволяет использовать для синтеза перовскитов метод послойного горения (ПГ), когда после локального теплового инициирования твердофазного предшественника (обычно спрессованного в таблетку) волна горения самопроизвольно перемещается по веществу [2].

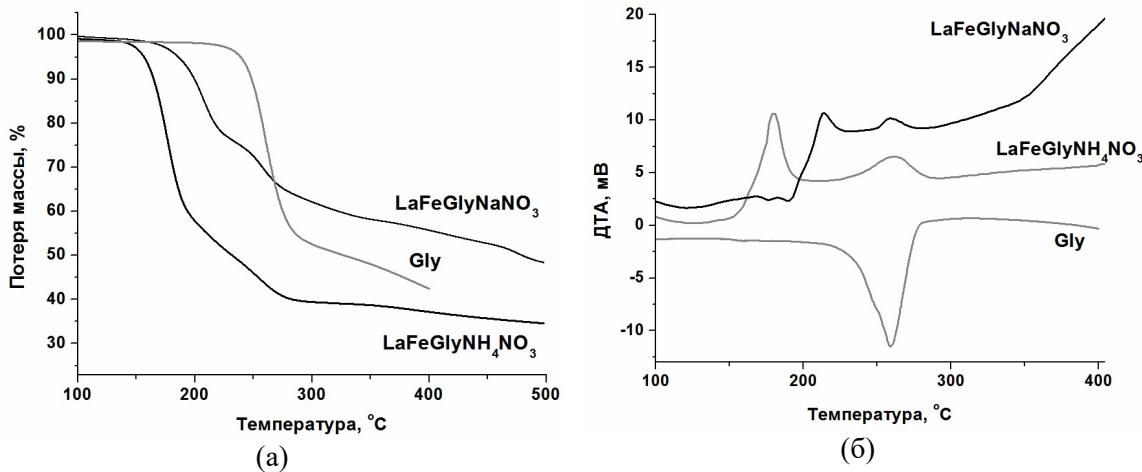
Целью настоящей работы является синтез и исследование процесса разложения твердофазных комплексных глицин-нитратных предшественников (ГНП) оксидных фаз, способных к горению в режимах объемного горения и послойного горения. Проанализированы данные для монометаллических предшественников, содержащих La, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, и биметаллических – LaFe, LaCr, LaCo, LaNi, LaCu, LaMn.

В ходе экспериментальной работы было установлено, что введение в реакционную глицин-нитратную смесь оснований ( $\text{NH}_3$  – I серия;  $\text{NaOH}$  – II серия) способствует координации глицина металлами, обеспечивает значительное сокращение времени высушивания предшественников и формирование нейтрального твердого соединения, содержащего в своей структуре окислитель (I –  $\text{NaNO}_3$ , II –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Согласно данным ИК-спектроскопии, этот окислитель представлен не отдельной фазой, а химически связан с глицином и входит в структуру сложного рентгеноаморфного соединения.

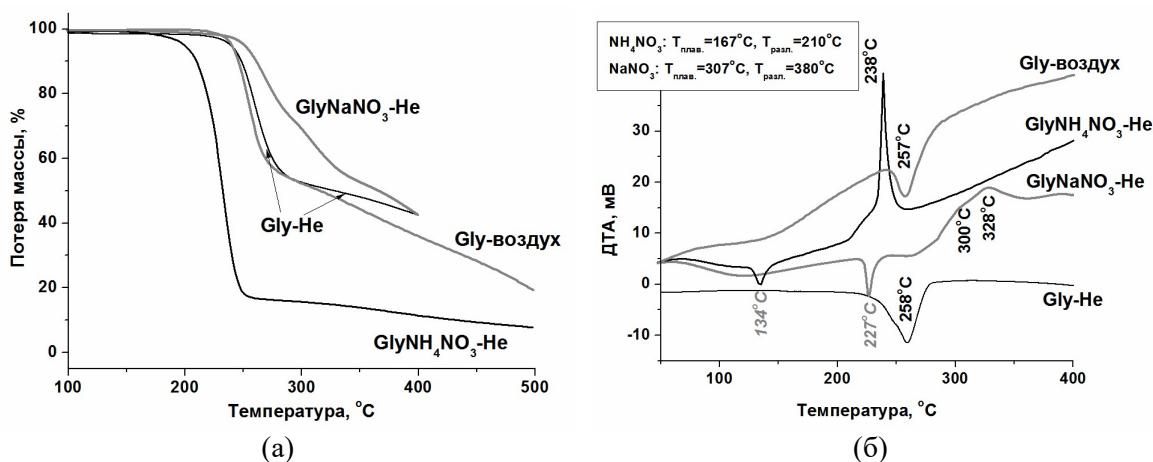
Присутствие в составе синтезируемых предшественников структурных фрагментов топлива (глицина) и окислителя (нитрат-ионов) объясняет их способность к экзотермическому разложению в инертной среде. Согласно данным термического анализа, разложение глицина в составе исследуемых соединений начинается при более низкой температуре (рис. 1, на примере LaFe-ГНП), что обусловлено окислительно-восстановительными превращениями глицина в присутствии окислителей, входящих в структуру ГНП, а также катализитическим действием образующихся при разложении соединений металлов. При этом для образцов, синтезированных при добавлении в реакционную смесь амиака, характерно снижение температуры разложения и увеличение степени газификации, по сравнению с соединениями, полученными в присутствии щелочи. Полагаем, что данное различие в температуре разложения образцов обусловлено взаимодействием глицина с формирующимся *in situ* окислителем (рис. 2). Так, разложение глицина в соединении  $\text{GlyNaNO}_3$  (1:1 в молях), по сравнению с исходным глицином, сдвинуто в более высокотемпературную область, что подтверждается данными ИК-спектроскопии о сильном взаимодействии компонентов в составе данного соединения.

Кроме того, термохимические свойства синтезируемых соединений определяет и природа металлов, входящих в их состав (рис. 3). Существует корреляция между температурой разложения исходных нитратов металлов и температурой разложения ГНП.

Дальнейшее исследование показало бесперспективность использования  $\text{NaOH}$  на стадии синтеза ГНП. Эта серия образцов подвергалась разложению только в режиме ОГ, и при этом не наблюдалось образование фаз перовскитов. По данным ИК-спектроскопии, продукт горения состоял из термодинамически устойчивых фаз карбонатов и цианатов металлов. С другой стороны, горение ГНП, синтезированных с использованием  $\text{NH}_3$ , эффективно осуществлялось в двух режимах (ОГ и ПГ) с высокой степенью газификации и требовало более низких температур инициации. Изучен фазовый состав продуктов, полученных при горении ГНП (ИК, РФА, ПЭМ ВР, термический и химический анализы). Установлено, что использование послойного горения позволяет получить перовскиты с фазовой чистотой ~90% без дополнительных энергозатрат на стадии прокаливания. Данная закономерность является общей [3, 4], и разрабатываемая методика апробирована при синтезе оксидных фаз:  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  (в т.ч. дopedированные Sr),  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

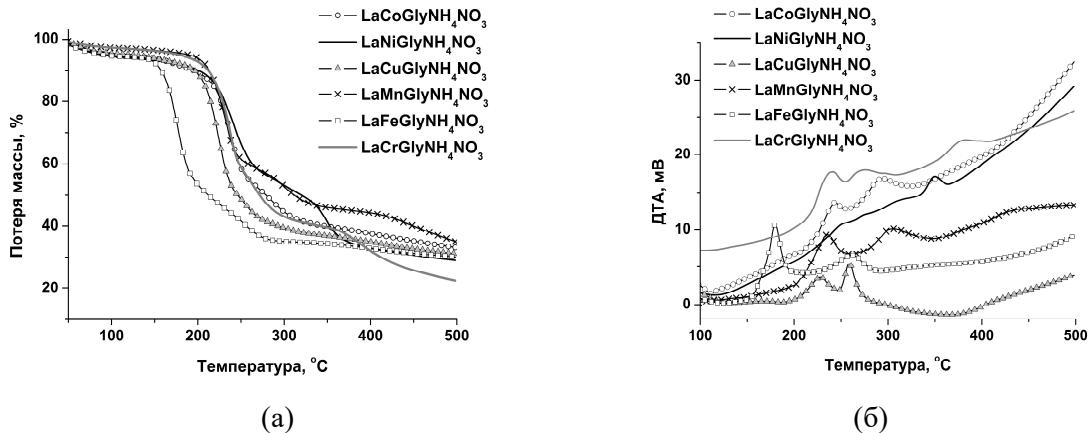


**Рисунок 1.** Данные термического анализа для глицина (Gly) и биядерных LaFe-предшественников, синтезируемых при варьировании природы основания, добавляемого в реакционную среду; He, 10 мг,  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . (а) – кривые ТГ, (б) – кривые ДТА



**Рисунок 2.** Данные термического анализа для разложения глицина (Gly) и соединений GlyNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и GlyNaNO<sub>3</sub>, полученных из эквимолярных водных растворов Gly и, соответственно, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>. Не либо воздух, 10 мг,  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ .  
(а) – кривые ТГ, (б) – кривые ДТА

Таким образом, при разработке синтеза твердофазных глицин-нитратных предшественников первовскитов использование метода термического анализа являлось важным этапом исследования, что позволило установить наиболее значимые факторы, влияющие на термолиз синтезируемых предшественников.



**Рисунок 3.** Влияние состава биядерных ГНП на их термические свойства. Не, 10 мг, 10°C С·мин<sup>-1</sup>. (а) – кривые ТГ, (б) – кривые ДТА

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.49.1.6).

- [1] Handbook of Combustion. Volume 5: New Technologies. Edited by M. Lackner, F. Winter, A.K. Agarwal. Wiley VCH, 2010. p. 439-472.
- [2] A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma. *Sep. Purif. Technol.*, 2001. V. 25. P. 117.
- [3] O.V. Komova, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, A.A. Pochtar', A.V. Ishchenko, V.I. Simagina. *Ceram. Int.*, 2015. V. 41. P. 1869.
- [4] O.V. Komova, V.I. Simagina, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, A.A. Pochtar'. *Adv. Powder Technol.*, 2016. V. 27. P. 496.

### KOPTELOV A.A. THE STUDY OF THE POLYETHYLENE THERMAL DECOMPOSITION USING A SIMULTANEOUS TGA/DSC ANALYZER

Milekhin Yu.M., Koptelov A.A., Rogozina A.A.

Dzerzhinsky, Moscow Region, Russia, Federal Center of Dual-Use Technologies «Soyuz»,  
aakoptelov@gmail.com

*Thermal decomposition of low-density polyethylene was studied using TGA and DSC methods on a SDT Q600 thermoanalyzer at heating rates from 0.5 to 40 °C·min<sup>-1</sup>. Kinetic parameters and thermal effects of thermal decomposition were defined. We gave a brief analysis of the causes of the scatter, reported in the literature, of the kinetic data.*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА СОВМЕЩЕННОМ ТГА/ДСК АНАЛИЗАТОРЕ

Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Рогозина А.А.

Россия, Московская обл., г. Дзержинский, Федеральный центр двойных технологий  
«Союз», aakoptelov@gmail.com

*Термическое разложение полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) исследовано методами ТГА и ДСК на термоанализаторе SDT Q600 при скоростях нагрева от 0.5 до 40 °C·мин<sup>-1</sup>. Определены кинетические параметры и тепловые эффекты термического*

разложения. Приведен краткий анализ причин разброса кинетических данных, представленных в литературе.

Кинетические и термодинамические характеристики процессов термического разложения полимеров необходимы для решения целого ряда практических задач, одной из которых является создание технологии переработки полимерных отходов с получением газообразных топлив. В настоящем докладе изложены результаты определения кинетических параметров и тепловых эффектов термического разложения полиэтилена низкой плотности, а также затронуты проблемы достоверности кинетических исследований методами термического анализа.

**Экспериментальная часть.** Характеристики термического разложения полиэтилена определяли на совмещенном ДСК/TГА термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments, USA). Использовали промышленные образцы блочного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) ГОСТ 16337-77 с энталпией плавления  $90 \pm 9 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , что соответствует «калориметрической» степени кристалличности  $\sim 31\%$ . Плотность образцов ПЭНП при  $20^\circ\text{C}$  равна  $915 \pm 2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Образцы исходной массой от 1.5 до 20 мг в виде плоских дисков помещали в тигли из оксида алюминия диаметром 6.5 мм и высотой 4 мм. Для обеспечения лучших условий теплообмена газообразных продуктов разложения с тиглем в большинстве опытов образцы упаковывали в алюминиевую фольгу толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Опыты проводили при продувке через печное пространство чистого аргона (99.998% Ar) с расходом  $100 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Диапазон скоростей нагрева  $b$  составил от 0.5 до  $40^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . При каждой скорости нагрева проводили не менее трех опытов. Калибровку прибора проводили по энталпиям плавления стандартных образцов металлов (In, Sn, Pb, Zn, Al). Корректность измерения энталпии в условиях газовыделения была подтверждена в дополнительных калибровочных опытах по термическому разложению карбоната кадмия, для которого изменение энталпии диссоциации на CdO и CO<sub>2</sub> известно в широком температурном диапазоне [1]. При всех  $b$  относительная погрешность коэффициента пересчета площадей эндотермических пиков ДСК в энталпию реакции не превышала  $\pm 8\%$ .

**Результаты и их обсуждение.** Экспериментальные ТГА-кривые исследованного полиэтилена приведены на рис. 1. Здесь же представлены расчетные кривые убыли массы, соответствующие тем же скоростям нагрева  $b$ . Расчет проведен в предположении реакции первого порядка по формуле:

$$\frac{m}{m_0} = \exp \left\{ -\frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) dT \right\}, \quad (1)$$

где  $m$  и  $m_0$  – текущая и исходная масса образца;  $T$  – температура (К);  $E$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

При расчете использовали средние значения кинетических параметров  $E = 259.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $A = 1.26 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ , которые были определены по термовесовым кривым методом Флинна-Уолла при степенях разложения  $\alpha = 0.1, 0.2 \dots 0.9$ .

Типичная экспериментальная кривая ДСК (1) приведена отдельно на рис. 1. Кривая 2 на том же рисунке рассчитана по формуле для реакции первого порядка:

$$q = \Delta H_d A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) \left\{ -\frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) dT \right\}, \quad (2)$$

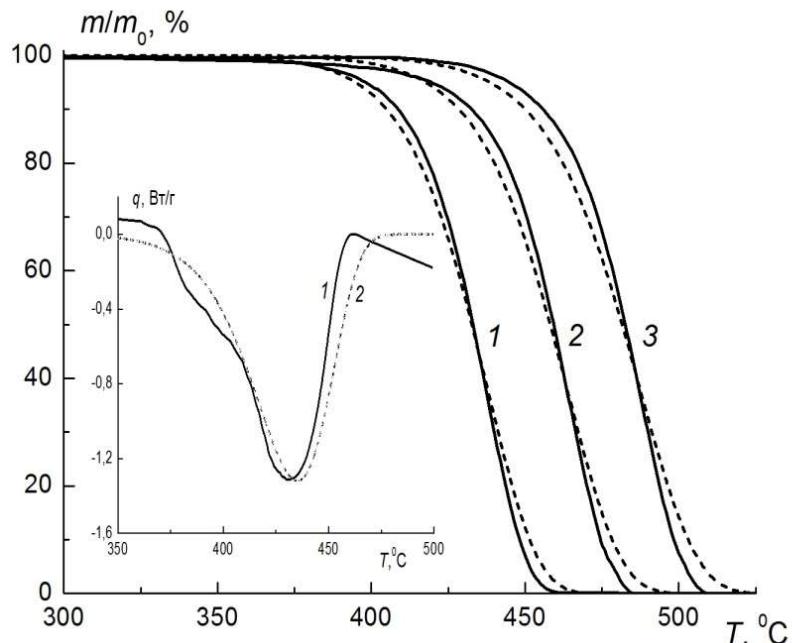
где  $q$  – удельный тепловой поток ( $\text{Вт}\cdot\text{г}^{-1}$ );  $\Delta H_d$  – энталпия термического разложения образца ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ).

Значения  $E = 222.3$  кДж·моль $^{-1}$  и  $A = 2.19 \cdot 10^{13}$  с $^{-1}$  для расчета по формуле (2) определяли по кривым ДСК в диапазоне скоростей нагрева 0.5 – 40 °C·мин $^{-1}$  методом Киссинджера.

Новый результат, полученный нами – быстрый рост энталпии разложения  $\Delta H_d$  с уменьшением скорости нагрева. Значения  $\Delta H_d$ , представленные в литературных источниках, найдены методом ДСК при скоростях нагрева 5, 10 и 20 °C·мин $^{-1}$  и равны соответственно 920 ± 120 [2], 665 ± 54 [3] и 365 – 556 Дж·г $^{-1}$  [4]. Найденная нами зависимость  $\Delta H_d(b)$  удовлетворительно описывается формулой

$$\Delta H_d = B + D \exp\left(-\frac{F}{b}\right), \quad (3)$$

где  $B = 3364$  Дж·г $^{-1}$ ,  $D = -3382$  Дж·г $^{-1}$ ,  $F = 2.327$  °C·мин $^{-1}$ .



**Рис. 1.** Убыль массы образцов полиэтилена при скоростях нагрева 1(1), 5(2) и 20(3) °C/мин (сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет по формуле (1)). На врезке – зависимость удельного теплового потока от температуры (ДСК) при  $b = 1^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ : 1 – эксперимент, 2 – расчет по формуле (2)

При  $b < 1^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  величина  $\Delta H_d$  превышает 3000 Дж·г $^{-1}$ . Такое большое значение энталпии разложения полиэтилена свидетельствует об образовании продуктов с весьма низкой молекулярной массой, пригодных для использования в качестве газообразного топлива. Максимальная относительная погрешность измерения  $\Delta H_d$  при любых  $b$  не превышала 14%. Мы полагаем, что полученные данные вполне достоверны и могут быть воспроизведены в любой лаборатории, располагающей приборами ДСК.

Значительно сложнее вопрос о достоверности кинетических параметров и возможности их использования для описания процессов термического разложения полимера в условиях, отличных от условий лабораторных экспериментов.

Опубликованные в литературе значения энергии активации для термического разложения полиэтилена лежат в пределах от 123 до 561 кДж·моль $^{-1}$  [5]. Попытки

выяснения причин большого разброса кинетических параметров, определяемых методами термического анализа, предприняты в работах [6-8]. Кратко остановимся на некоторых из этих причин.

Брутто-процесс полимер  $\rightarrow$  газообразные продукты может быть теоретически разделен на две стадии: а) разрыв С-С связей в основной цепи с образованием (как правило) стабильных углеводородов; 2) переход образовавшихся фрагментов макромолекул в газовую fazу (испарение, сублимация). Разделить эти стадии в эксперименте невозможно. Первый из этих процессов имеет флуктуационную природу; его интенсивность зависит главным образом от температуры. Скорость процесса испарения продуктов разложения определяется многими условиями – общим давлением в системе, парциальным давлением каждого компонента, температурой, геометрией образцов и измерительных ячеек, условиями теплообмена (величиной термического сопротивления  $\Psi$ , К/Вт) в системе печь-тигель-образец и т.д. В приборах, применяемых в разных лабораториях, все эти условия, вообще говоря, различны, что и может явиться источником существенного расхождения вида термограмм разложения [6,7].

В работе [7] показано, что измеряемый сигнал будет точно воспроизводить кинетическую кривую при выполнении условия  $\Psi\Delta H_d b C_s \rightarrow 0$  ( $C_s = c_t m_t + cm$  – суммарная теплоемкость образца и тигля, Дж·К $^{-1}$ ). В случае реализации эндотермического эффекта кажущаяся (эффективная) энергия активации уменьшается с увеличением массы образца и тигля, скорости нагрева и термического сопротивления. Поясним это на примере. Предположим, что «истинные» значения кинетических параметров для исследуемого полимера соответствуют определенным нами методом ТГА ( $E = 260$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $A = 1.26 \cdot 10^{16}$  с $^{-1}$ ). Поскольку прибор SDT Q600 является типичным прибором ДТА, калибруемым для определения  $q$  с помощью эталонов, решим для него уравнение теплового баланса совместно с уравнением кинетики для определения разности температур  $\Delta T$  между тиглем с образцом и пустым тиглем [8]:

$$C_s \frac{d(\Delta T)}{dt} = -\frac{\Delta T}{\Psi} - cm_0(1-\alpha)b + \Delta H_d m_0 A \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 + bt + \Delta T)}\right], \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $t$  – время,  $c$  – удельная теплоемкость образца. Значения  $\Delta H_d$  здесь вычисляются по формуле (3).

При решении системы (4) – (5) были использованы следующие исходные данные:  $m_0 = 10$  мг,  $m_t = 200$  мг,  $c = 1900$  Дж·кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $c_t = 1000$  Дж·кг $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $T_0 = 293$  К,  $\Psi = 400$  К·Вт $^{-1}$ . Полученные массивы данных  $\Delta T(t)$  для каждой скорости нагрева  $b$  позволяют далее найти экспериментальные аналоги производной  $d\alpha/dT = \Delta T/(\Psi\Delta H_d b m_0)$ . По зависимостям  $d\alpha/dT$  от температуры  $T$  можно рассчитать различными методами новые значения кинетических параметров в условиях, имитирующих условия опытов ДСК (ДТА). Соответствующий расчет по методу Киссинджера приводит к значению энергии активации  $E = 215$  кДж·моль $^{-1}$ , что достаточно близко к величине  $E \approx 222$  кДж·моль $^{-1}$ , найденной по экспериментальным кривым ДСК. Таким образом, эффективные кинетические параметры, полученные разными методами (ТГА, ДСК), могут существенно отличаться даже в том случае, если они определяются на одном и том же приборе.

- [1] K.H. Stern. *High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxianions*. USA, Florida: CPC Press LLC, 2001.
- [2] S.I. Stolarov, R.N. Walters. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. V. 93. P. 422.
- [3] W.J. Frederick, C.C. Mentzer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1975. V. 19. P. 1799.

- [4] G. Agarval, B. Lattimer. *Thermochimica Acta*, 2012. V. 545. P. 34.
- [5] A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I. Fonseca, M.A. Lemos, F. Lemos. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2010. V. 99. P. 5.
- [6] А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин, Ю.Н. Баранец. *Химическая физика*, 2012. Т. 31. № 9. С. 68.
- [7] А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин, Д.Н. Садовничий, Н.И. Шишов. *Теплофизика высоких температур*, 2008. Т. 46. № 2. С. 290.
- [8] А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин, Ю.Н. Баранец. Проблемы исследования кинетики термического разложения полимеров: роль тепломассообмена // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 10-13 сентября 2012 г. Тезисы докладов и сообщений. Т. 2. Часть 2. С. 483-486.

## KROPACHEVA O.I. STUDY OF THERMAL STABILITY OF BUTYLMETHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID BLOCK COPOLYMERS

Kropacheva O.I., Tunkina A.S.

Russian Federation, Chelyabinsk State University

e-mail: [koi@csu.ru](mailto:koi@csu.ru)

*The thermal stability of block copolymers of butylmethacrylate and methacrylic acid obtained with crosslinking agents of isocyanate type has been compared. It has been shown how the nature of crosslinking agents and the content of methacrylic acid influence the process of thermal decomposition. The results of mass spectrometer investigation of these processes are presented.*

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кропачева О.И., Тункина А.С.

Россия, Челябинск, Челябинский государственный университет

e-mail: [koi@csu.ru](mailto:koi@csu.ru)

*Сравнивается термическая устойчивость блок-сополимеров бутилметакрилата и метакриловой кислоты, полученных с использованием сивающих агентов изоцианатного типа. Показано влияние природы сивающего агента и содержания метакриловой кислоты в сополимере на процесс термического разложения. Приводятся также результаты масс-спектрометрического исследования данного процесса.*

Полибутилметакрилат (ПБМА) и его сополимеры находят широкое применение в клеевых составах, лакокрасочных покрытиях, материалах для реставрационных работ и т.п. благодаря своей прозрачности, хорошим плёнкообразующим свойствам, высокой адгезии к различным подложкам, повышенной био- и атмосферостойкости. Сополимеры блочного строения используют для модификации свойств составляющих их гомополимеров, в качестве эмульгаторов, для улучшения совместимости полимерных компонентов в растворах и смесях. Информация об особенностях термического поведения сополимеров важна для прогнозирования срока службы материалов на их основе.

В данной работе представлены и обсуждаются результаты термогравиметрического и масс-спектрометрического анализа блок-сополимеров бутилметакрилата (БМА) и метакриловой кислоты (МАК), полученных путем соединения гомополимеров с концевыми гидроксильными группами при помощи изоцианатных реагентов алифатического

(изофорондизоцианат, толонат) и ароматического строения (смесь изомеров толуилендизоцианата).

Молекулярную массу исходных блоков определяли методами вискозиметрии и гель-проникающей хроматографии; блочное строение полученных сополимеров доказывали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); из ДСК-кривых рассчитывали соотношение блоков в полученных сополимерах (табл. 1).

**Таблица 1.** Характеристики исследуемых полимеров

(Co)полимер	Средняя молекулярная масса	Степень полидисперсности	Соотношение блоков БМА : МАК
ПБМА	55 000 (60 000)*	1.2	—
ПМАК	46 000 (58 000)	1.3 (1.1)	—
Блок-сополимер 1 (сшивающий агент толонат)	—	—	3.5 : 1.0
Блок-сополимер 2.1 (сшивающий агент изофорондизоцианат)	—	—	3.7 : 1.0
Блок-сополимер 2.2 (сшивающий агент изофорондизоцианат)	—	—	1.6 : 1.0
Блок-сополимер 3 (сшивающий агент толуилендизоцианат)	—	—	2.0 : 1.0

\* В скобках – молекулярные массы и полидисперсность для блоков сополимера 3

**Таблица 2.** Термическая устойчивость (ко)полимеров

(Co)полимер	Температурный диапазон разложения, °C	Общая потеря массы, %	Потери массы при 320°C, %	$T_{10}^*$ , °C	$T_{20}^*$ , °C	$T_{50}^*$ , °C
ПБМА	220–360	98.9	95.8	250	260	280
ПМАК	120–200	4.2	21.6	230	345	410
	200–270	14.3				
	290–440	66.7				
	440–500	11.8				
Блок-сополимер 1	247–320	77.6	77.6	260	267	280
	320–420	15.7				
	420–520	5.5				
Блок-сополимер 2.1	200–285	13.9	22.0	290	327	360
	285–390	56.0				
	390–455	15.0				
	455–580	12.5				
Блок-сополимер 2.2	230–265	24.5	65.0	245	250	300
	265–300	22.4				
	300–360	30.7				
	360–430	10.8				
	430–540	5.6				
Блок-сополимер 3	100–250	18.6	42.8	195	265	300
	250–440	62.0				
	440–600	17.7				

\*  $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{50}$  – температуры 10, 20 и 50%-й потери массы

Из результатов термогравиметрических измерений (табл. 2), выполненных с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром Aëlos QMS 403 C в атмосфере воздуха при нагревании со скоростью  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , следует, что на термостойкость полученных блок-сополимеров оказывает влияние не только природа сшивающего агента, но и содержание звеньев MAK. Так, увеличение содержания звеньев MAK в блок-сополимере приводит к увеличению количества стадий его разложения и снижает в целом термостойкость сополимера.

Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов разложения изученных сополимеров, в том числе выполненный в изотермических условиях путем их прямого ввода в масс-спектрометр, свидетельствует об инициировании процесса разложения в боковых радикалах (дегидратации в звеньях MAK и отщеплении бутанола в звеньях БМА) с последующим разрывом связей в местах соединения блоков сшивающим агентом.

## **KURDAKOVA S.V. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF NEODYMIUM DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE**

**Kurdakova S.V., Dzuban A.V., Uspenskaya I.A.**

Russian Federation, Moscow, Lomonosov Moscow State University

e-mail: s.kurdakova@gmail.com

*Powder of neodymium di-(2-ethylhexyl)phosphate ( $\text{NdA}_3$ ) was synthesized. The complex was identified by FTIR, XRD, STA-MS, SEM and EDX. The molar heat capacity has been measured from 183 to 300 K by differential scanning calorimetry. A linear combination of Einstein functions has been used to approximate the measured values. Thermodynamic functions of  $\text{NdA}_3$  ( $C_p(T)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T)-H^\circ(0)$ ) have been estimated.*

Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid is an effective acidic extraction reagent to recover rare earth elements (RE) from aqueous to organic phase in the form of complex ( $\text{REA}_3$ ). The last ones act as catalysts also. Thermodynamic properties of these complexes are not presented in the literature. This information is required not only as reference data, but also as input data for the organic phase modeling in extraction process to optimize the separation and purification of RE.

So the aim of the present work is the synthesis and experimental determination of thermodynamic properties of neodymium di-(2-ethylhexyl)phosphate ( $\text{NdA}_3$ ).

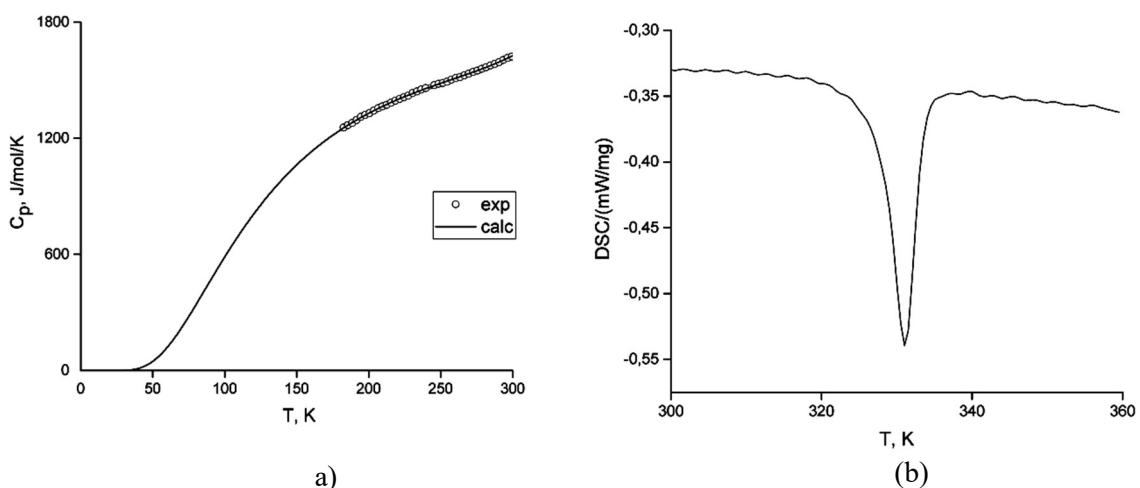
The complex ( $\text{NdA}_3$ ) was synthesized from  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  in acetone solution and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid sodium salt ( $\text{NaL}$ ). X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermal analysis coupled with mass-spectrometry of evolved gases (STA-MS) was used to identify the product. The ratio Nd/P was determined by scanning electron microscopy with energy-dispersive analyzer (SEM-EDX).

Heat capacity values of  $\text{NdA}_3$  have been measured from 183 to 300 K by Differential Scanning Calorimetry (Fig. 1a) on DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH). Conditions were the follows: special aluminum crucibles, nitrogen atmosphere, gas flow  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , heating rate  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Synthetic sapphire was used as a standard. At higher temperatures (320–336 K) the phase transition was observed for  $\text{NdA}_3$  (Fig. 1b). The nature of this phenomenon is unknown and should be the subject of a further investigation.

Experimental molar heat capacity values were approximated by the combination of Einstein functions (E-function) [1]:

$$C_p(T) = 3R \sum_i a_i \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}, \quad (1)$$

where  $a_i$  and  $\theta_i$  – variable parameters. The numerical values with extra significant digits are listed in Tab. 1.



**Figure 1.** (a) Temperature dependence of the molar heat capacity of  $\text{NdA}_3$  from 183 K up to 300 K (symbols – experimental data, solid line – approximation by Eq. (1)); (b) DSC-curve of  $\text{NdA}_3$  in the region of phase transition

**Table 1.** Parameters of equation (1)

$a_1 = 13764 \pm 11000$	$a_2 = 72.095 \pm 0.19$
$\theta_1 = 4187 \pm 290$ (K)	$\theta_2 = 386.65 \pm 1.8$ (K)

Calculated thermodynamic functions of neodymium di-(2-ethylhexyl)phosphate in the temperature range 180–300 K are listed in Tab. 2. As was shown in the work [2], it is necessary to use scaling factor 1.1 for the correct estimation of  $S^\circ(298.15)$  by E-function approximation of heat capacities measurements from 140.15 K to room temperature. Keeping this in mind, the next standard entropy value at 298.15 K was obtained:  $S^\circ(298.15) = 1602 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Table 2.** Thermodynamic functions of  $\text{NdA}_3$

$T$ , K	$C_p(T)$ , $\text{J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ( $\pm 2$ )	$H(T)-H(0)$ , $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ ( $\pm 4$ )	$S(T)-S(0)$ , $\text{J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ( $\pm 4$ )
180.15	1242	93.99	808.1
200.15	1330	119.7	957.1
220.15	1400	147.0	1100
240.15	1458	175.6	1237
260.15	1510	205.0	1367
280.15	1563	236.0	1493
298.15	1620	264.7	1602

- [1] G.F. Voronin, I.B. Kutsenok. *J. Chem. Eng. Data*, 2013. V. 58. № 7. P. 2083.  
[2] I.A. Uspenskaya, L.A. Kulikov. *J. Chem. Eng. Data*, 2015. V. 60. № 8. P. 2320.

**LEMPERT D.B. INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION OF TRIAZIDE DERIVATIVES OF PYRIDINE, PYRIMIDINE AND TRIAZINE BY MEANS OF DSC AND TG**

**Zakharov V.V.<sup>1</sup>, Chapyshev S.V.<sup>1</sup>, Lempert D.B.<sup>1</sup>, Dremova N.N.<sup>1</sup>, Chukanov N.V.<sup>1</sup>, Shu Yuanjie<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Chernogolovka, Moscow Region, Institute of Problems of Chemical Physics RAS

<sup>2</sup>China, Shanxi, Xi'an, Xi'an Modern Chemistry Research Institute  
e-mail: vzakh@icp.ac.ru

*Thermal decomposition of triazide derivatives of pyridine, pyrimidine and triazine has been investigated by means of DSC and TG in the temperature range 30–350 °C. Values of melting enthalpy, as well as heat effect, activation and kinetic parameters of decomposition have been determined. A mechanism of thermal decomposition of these compounds is suggested.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИАЗИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, ПИРИМИДИНА И ТРИАЗИНА МЕТОДАМИ ДСК И ТГ**

**Захаров В.В.<sup>1</sup>, Чапышев С.В.<sup>1</sup>, Лемперт Д.Б.<sup>1</sup>, Дремова Н.Н.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>1</sup>, Шу Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Черноголовка Московской области, Институт проблем химической физики РАН

<sup>2</sup>China, Shanxi, Xi'an, Xi'an Modern Chemistry Research Institute  
e-mail: vzakh@icp.ac.ru

*С использованием методов ДСК-, ТГ- и масс-спектрометрии в диапазоне температур 30–350 °C изучено термическое разложение триазидных производных пиридина, пирамидина и триазина. Определены энталпии плавления, энталпийные эффекты, активационные и кинетические параметры разложения. Сформулирован предполагаемый механизм термического разложения этих соединений.*

Полиазиды на основе азотистых гетероциклов в течение многих лет привлекают к себе внимание как потенциальные инициирующие взрывчатые вещества, генераторы молекулярного азота и исходные соединения для получения карбид-нитридных наноматериалов [1–3]. В данной работе термическое разложение 2,4,6-триазидопиридина (**I**), 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазина (**II**) и 2,4,6-триазидопиримидина (**III**) изучено методами ДСК и ТГ в диапазоне температур 30–350 °C с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 409C Luxx, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, при различных линейных скоростях нагрева (от 1 до 10 °C·мин<sup>-1</sup>), в токе аргона со скоростью 40 мл·мин<sup>-1</sup>, массе навесок 1.2 – 4.5 мг.

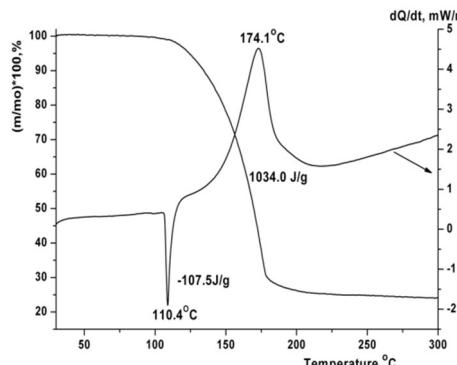
На рис. 1 представлены данные ДСК и ТГ, полученные при плавлении и термическом разложении 2,4,6-триазидопиридина при скорости нагрева 5 °C·мин<sup>-1</sup>. Энталпия плавления **I** составляет 21.7 кДж·моль<sup>-1</sup>. На рис. 2 изображены дифференциальные кривые тепловыделения при различных скоростях нагрева **I**. Энталпия разложения **I** в исследованном диапазоне температур равна –208.9 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Для определения кинетических параметров термического разложения **I** были использованы уравнения Киссинджера (1) [4] и Озавы (2) [5]:

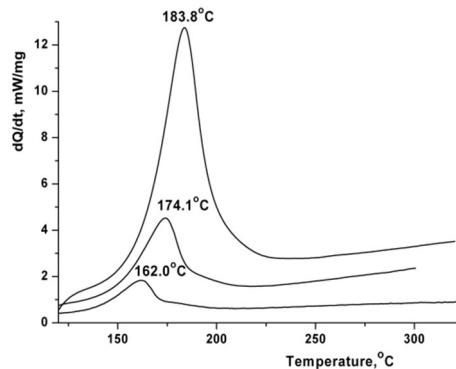
$$\ln\left(\frac{v}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (1)$$

$$\lg v + \frac{0.4567E}{RT_{\max}} = C \quad (2)$$

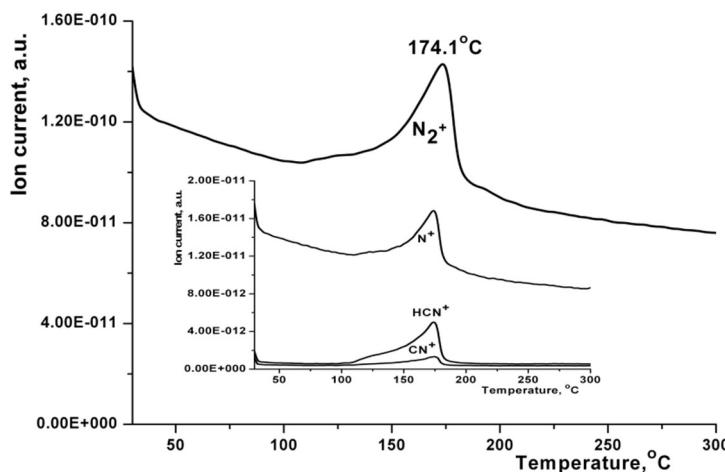
где  $v$  – скорость нагрева образца, а  $T_{\max}$  – значения температур, при которых скорости тепловыделения имеют максимальное значение при различных скоростях нагрева образцов. Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения I, определенные из уравнения (1), равны соответственно  $114.7 \pm 3.1$  кДж·моль $^{-1}$  и  $10^{(5.83 \pm 0.83)}$  с $^{-1}$  ( $r = 0.9993$ ). Обработка этих экспериментальных данных по уравнению (2) дает для энергии активации значение  $116.1 \pm 2.9$  кДж·моль $^{-1}$  ( $r = 0.9994$ ), хорошо согласующееся с полученным по уравнению Киссинджера. Синхронно проведенный с измерением энталпий масс-спектрометрический анализ свидетельствуют об образовании азота в качестве практически единственного газообразного продукта термического разложения I в выбранном температурном интервале (рис. 3).



**Рисунок 1.** ДСК- и ТГ-кривые для I при скорости нагрева  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$



**Рисунок 2.** Дифференциальные кривые тепловыделения для I. Скорости нагрева (снизу вверх): 2, 5, и  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$



**Рисунок 3.** Данные масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов разложения I

При таких же условиях было изучено термическое разложение II (рис. 4). Энталпия плавления II составляет 23.6 кДж·моль $^{-1}$ . В температурном диапазоне 100–350°C имеет место экзотермический процесс, связанный с термическим разложением расплава II, протекающим в две стадии с суммарной энталпийей  $-125.1$  кДж·моль $^{-1}$ . В табл. 1 представлены значения температур, при которых скорости разложения II имеют

максимальные значения при различных скоростях нагрева образцов ( $T_1$  соответствует первой стадии, а  $T_2$  – второй).

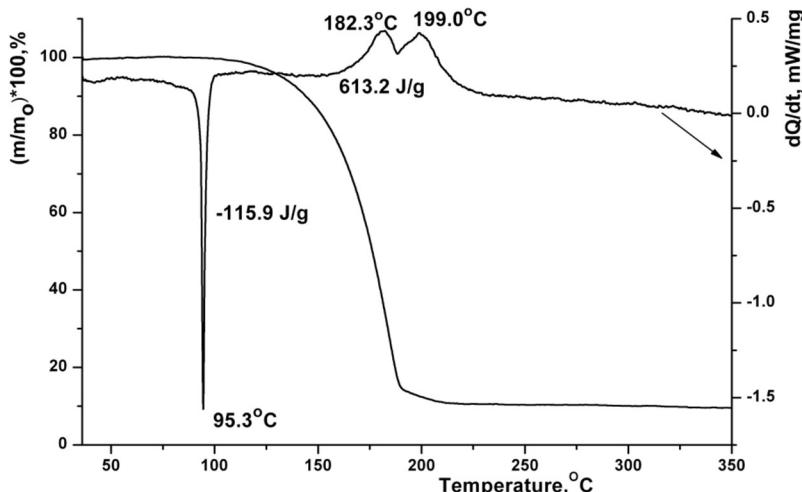


Рисунок 4. ДСК- и ТГ-кривые для II при скорости нагрева  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

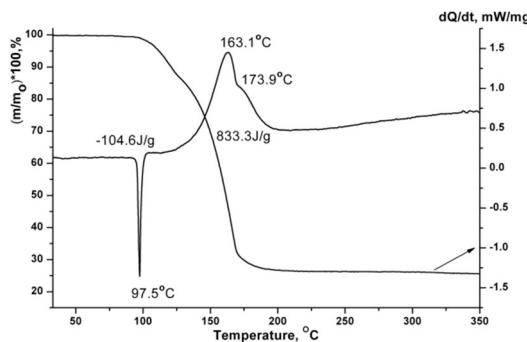
**Таблица 1.** Значения температур, при которых наблюдаются максимальные скорости тепловыделения при различных скоростях нагрева компонентов II и III

$v$ , град·мин $^{-1}$	II		III	
	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C
1.0	–	–	154.9	162.9
2.0	182.3	199.0	163.1	173.9
5.0	198.0	212.3	170.5	187.5
10.0	209.2	218.3	180.0	–

Величины кинетических параметров первой и второй стадий разложения II, найденные из уравнения Киссинджера, равны, соответственно: энергия активации  $101.0 \pm 3.4$  кДж·моль $^{-1}$  ( $r = 0.9994$ ) и  $103.7 \pm 4.1$  кДж·моль $^{-1}$  ( $r = 0.9992$ ); предэкспоненциальный множитель  $10^{(5.87 \pm 0.47)} \text{ с}^{-1}$  и  $10^{(6.12 \pm 0.76)} \text{ с}^{-1}$ . Как и в случае I, масс-спектрометрический анализ свидетельствуют об образовании азота в качестве практически единственного газообразного продукта термического разложения II.

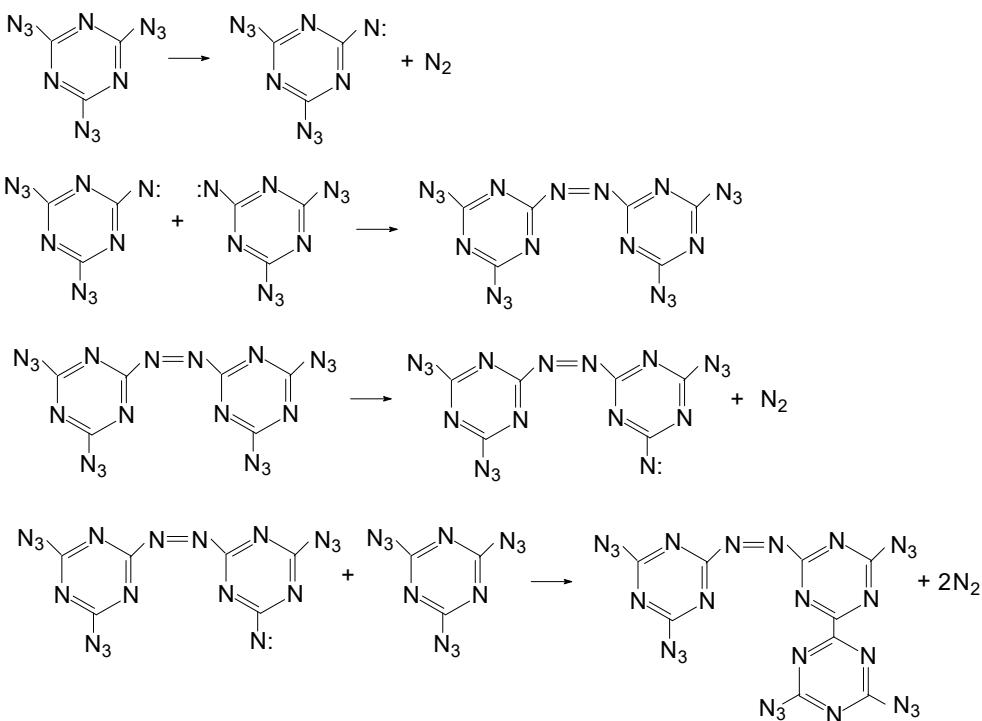
Энтальпия плавления III составляет  $21.2$  кДж·моль $^{-1}$ . Экзотермический процесс в температурном диапазоне  $100$ – $350$ °С связан с термическим разложением, протекающим в две стадии с суммарной энтальпией  $-169.1$  кДж·моль $^{-1}$ . Данные о термическом разложении III представлены на рис. 5 (для скорости нагрева  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и в табл. 1 ( $T_1$  соответствует первой стадии, а  $T_2$  – второй).

С использованием уравнения Киссинджера были определены величины кинетических параметров двух стадий разложения III: энергии активации, равной, соответственно,  $144.7 \pm 9.9$  кДж·моль $^{-1}$  ( $r = 0.9954$ ) и  $102.0 \pm 3.8$  кДж·моль $^{-1}$  ( $r = 0.9891$ ) и предэкспоненциального множителя, равного, соответственно,  $10^{(11.85 \pm 1.26)} \text{ с}^{-1}$  и  $10^{(6.25 \pm 0.43)} \text{ с}^{-1}$ . Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения III свидетельствуют, как и в случае разложения I и II, об образовании азота в качестве практически единственного газообразного продукта термического разложения.



**Рисунок 5.** Кривые ДСК и ТГ для **III** при скорости нагрева 2°С/мин

Ниже приведена предполагаемая общая схема термического разложения изученных соединений (на примере компонента **II**).



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015 , уникальный идентификатор RFMEFI61315X0043.

- [1] E. Gillan. *Chem. Mater.*, 2000. V. 12. P. 3906.
- [2] A.Y. Liu, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 1990. № 41. P. 10727.
- [3] M.L. Cohen. *Mater. Sci. Eng. A*, 1996. №1. P. 209.
- [4] H.E. Kissinger. *Anal. Chem.*, 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
- [5] T. Ozawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965. V. 38. P. 1881.

# **LETYANINA I.A. THERMODYNAMICS OF ORGANIC COMPOUNDS**

**OF SB(V) AND BI(V)**

**Letyanina I.A.<sup>1</sup>, Markin A.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University

<sup>2</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

e-mail: irina-letyanina@mail.ru

*The present research is devoted to the heat capacity investigation of some organic compounds of pentavalent antimony and bismuth within a wide temperature range with the methods of adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry. Using the method of thermogravimetric analysis, the limits of the thermal stability of the compounds under study were found. The standard thermodynamic functions (heat capacity, enthalpy, entropy, and Gibbs energy) were calculated over the range from  $T \rightarrow 0$  to the onset decomposition temperatures for the compounds. The multifractal treatment of the low-temperature ( $T < 50$  K) heat capacity dependences showed the chain-layered structure topology of the compounds under study. It was established that the differences in the heat capacity values were not more than 3% in each couple up to temperatures where physical and phase transitions began. It was explained by close topology and likeness of the structures of the compounds and weak influence of the central atom on the heat capacity.*

## **ТЕРМОДИНАМИКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Sb(V) И Bi(V)**

**Летянина И.А.<sup>1</sup>, Маркин А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Россия, Нижний Новгород, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: irina-letyanina@mail.ru

*Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости ряда органических соединений пятивалентных сурьмы и висмута в широком интервале температур методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для всех соединений методом термогравиметрического анализа были определены границы термической устойчивости, а также рассчитаны стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энталпия, энтропия, энергия Гиббса) в области от  $T \rightarrow 0$  до температур начала разложения. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ( $T < 50$  К) теплоемкости изученных соединений и сделано заключение о цепочечно-слоистом типе топологии их структур. Было установлено, что вплоть до температур, при которых начинаются физические и фазовые переходы, различия в значениях теплоемкости в каждой паре не превышают 3%, что говорит о близкой топологии и схожести структур соединений, а также о крайне незначительном влиянии центрального атома на теплоемкость.*

Уже на протяжении долгого времени не ослабевает интерес ученых к исследованию органических производных сурьмы и висмута. Это связано с обширным структурным разнообразием, проявляемой данными соединениями каталитической активностью, многогранными возможностями их практического применения, прежде всего в антибактериальной и антираковой терапии.

Помимо синтеза новых соединений с разнообразными заместителями и изучения их химических свойств, термодинамическое исследование данного класса соединений представляет актуальную задачу. В настоящей работе рассматриваются шесть сурьма- и

висмутоганических соединений: диметакрилат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)CMe=CH}_2)_2$  (**I**), диметакрилат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC(O)CMe=CH}_2)_2$  (**II**), дикротонат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)CH=CHCH}_3)_3$  (**III**), дикротонат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC(O)CH=CHCH}_3)_3$  (**IV**), дибензоат трифенилсурьмы  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC(O)Ph})_2$  (**V**), дибензоат трифенилвисмута  $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC(O)Ph})_2$  (**VI**).

Для исследования температурной зависимости теплоемкости образцов органических производных Sb(V) и Bi(V) в области от  $T = (6$  до  $350)$  К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3.0 (АОЗТ «Термис», Москва). Для проверки методики измерений была определена теплоемкость бензойной кислоты марки К-3. Полученные результаты совпали со значениями теплоемкости эталонной бензойной кислоты в пределах  $\pm 2\%$  в области  $6$ – $15$  К,  $\pm 0.5\%$  в области  $15$ – $40$  К и  $\pm 0.2\%$  в интервале  $40$ – $350$  К. Ошибка измерения температур фазовых переходов составляет порядка  $\pm 0.01$  К, а энталпий фазовых переходов –  $\pm 0.2\%$ .

Для изучения термического поведения образцов исследуемых соединений и измерения теплоемкости в области от  $T = (300$  до  $500)$  К использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Германия). Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца и цинка. Теплоемкость определяли методом отношений. В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью  $\pm 0.5$  К, энталпий переходов –  $\pm 1\%$ , удельную теплоемкость веществ –  $\pm 2\%$ .

Термическую устойчивость образцов исследовали с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris (Netzsch Gerätebau, Германия).

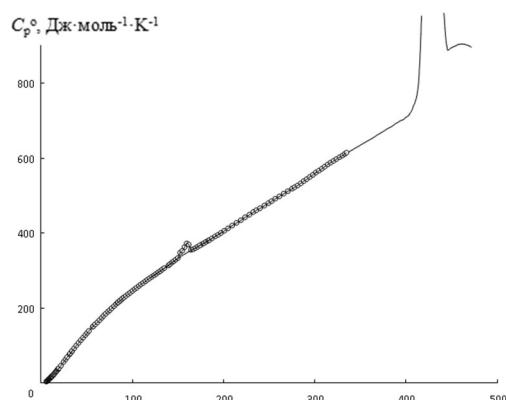
На рис. 1 – 6 приведены температурные зависимости теплоемкости всех рассматриваемых в данной работе веществ.

У диметакрилатов (**I**) и (**II**) (рис. 1 и 2) обнаружена воспроизведимая аномалия в области  $150$ – $170$  К. Такой переход по классификации Мак-Каллафа можно отнести к  $\lambda$ -переходу в твердом состоянии. По-видимому, эта аномалия обусловлена структурными изменениями в образцах. Сравнение (**I**) и (**II**) показало, что вплоть до  $400$  К различия в значениях теплоемкости указанных образцов не превышает  $3\%$ , что говорит о близкой топологии структур соединений. Значительное различие в термическом поведении наблюдается при высоких температурах. Так, соединение (**I**) плавится с разложение, а для соединения (**II**) обнаружен невоспроизводимый экзотермический эффект, обусловленный восстановительным разложением, сопровождающимся полимеризацией образца.

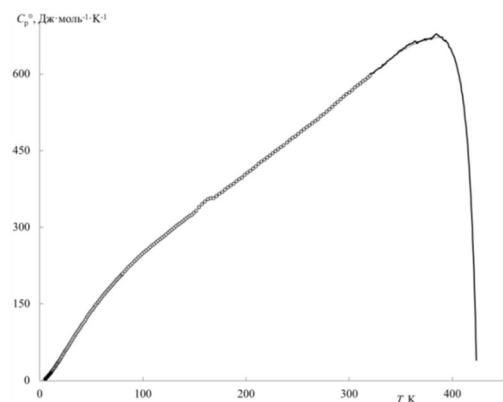
Дикротонаты (**III**) и (**IV**) (рис. 3 и 4) проявляют схожее термическое поведение. Теплоемкость плавно увеличивалась с ростом температуры и не имела каких-либо особенностей вплоть до  $400$  К, где наблюдалось плавление, сопровождающееся полимеризацией образцов. Последнее было подтверждено методами ИК-спектроскопии.

Наиболее сильно влияние центрального атома сказывалось на природе высокотемпературных переходов в случае дибензоатов (**V**) и (**VI**) (рис. 5 и 6). В то время как для дибензоата трифенилвисмута (**VI**) (рис. 6) был выявлен невоспроизводимый значительный экзоэффект в области  $417$ – $430$  К, связанный с разрушением образца, что было доказано термогравиметрически, то для дибензоата трифенилсурьмы (**V**) наблюдалась совершенно иная картина. В изученном интервале температур соединение (**V**) плавилось без разложения, переходя из кристаллического состояния в жидкое,  $T_{\text{fus}}^{\circ} = 447.5$  К. При последующем охлаждении (**V**) не переходило в кристаллическое состояние, и при повторном нагревании (**V**) расстекловывалось, переходя в

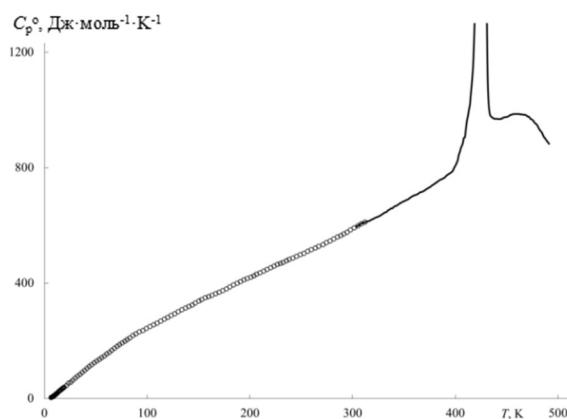
переохлажденное жидкое состояние. Кристаллизация переохлажденной жидкости не наблюдалась.



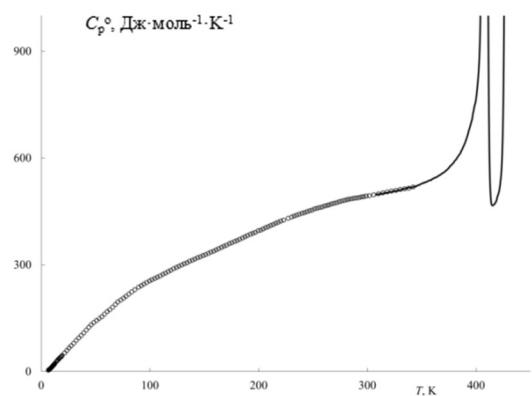
**Рисунок 1.** Температурная зависимость теплоемкости диметакрилата трифенилсурымы



**Рисунок 2.** Температурная зависимость теплоемкости диметакрилата трифенилвисмута



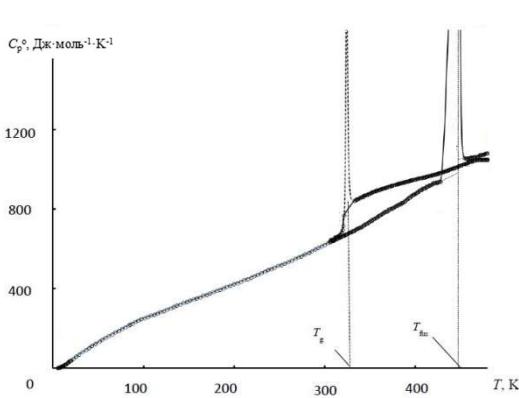
**Рисунок 3.** Температурная зависимость теплоемкости дикротоната трифенилсурымы



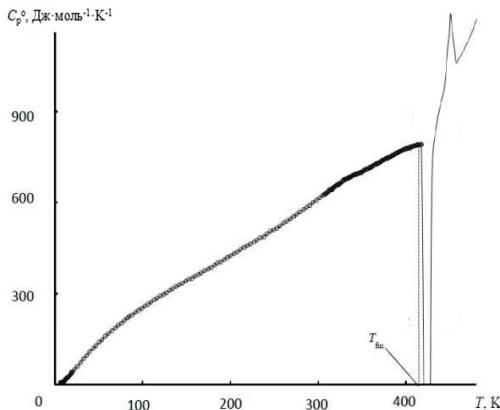
**Рисунок 4.** Температурная зависимость теплоемкости дикротоната трифенилвисмута

Низкотемпературная теплоемкость всех изученных соединений была обработана с помощью мультифрактальной модели, которая позволила установить цепочечно-слоистый тип топологии структуры, характерный для органических производных Sb(V) и Bi(V).

Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций (теплоемкости, энталпии, функции Гиббса) всех исследуемых соединений от  $T \rightarrow 0$  до температур начала разложения образцов, а также энтропий образования изученных производных Sb(V) и Bi(V) в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К.



**Рисунок 5.** Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилсурьмы



**Рисунок 6.** Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифениларсина

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГЗ № 4.1275.2014/К).

## **LOGINOVA E.S. THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF SOLID AVERAGE COMPLEXES OF IMINODISUCCINIC AND ETHYLENEDIAMINEDISUCCINIC ACIDS WITH ALUMINUM**

**Loginova E.S., Nikol'skiy V.M., Ryasenskiy S.S.**  
Russia, Tver, Tver State University,  
e-mail: p000797@mail.ru

*A thermogravimetric investigation average complexes of aluminum with iminodisuccinic and ethylenediaminedisuccinic acids in solid form was conducted. Information has been obtained about the structure of their complexes and thermal stability. A number of molecules intra- and outer-water complexes have differentiated, that gives information about the ligand's dentate and the coordination number of the metal ion.*

## **ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНИХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ С ИМИНОДИЯНТАРНОЙ И ЭТИЛЕНДИАМИНДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТАМИ В ТВЕРДОМ ВИДЕ**

**Логинова Е.С., Никольский В.М., Рясенский С.С.**  
Россия, Тверь, Тверской государственный университет,  
e-mail: [p000797@mail.ru](mailto:p000797@mail.ru)

*Проведено термогравиметрическое исследование средних комплексов алюминия с иминоди янтарной и этилендиаминди янтарной кислотами в твердом виде. Получена информация о строении этих комплексов и их термической устойчивости. Дифференцировано число молекул внутри- и внешнесферной воды в этих комплексах, что дает информацию о дентатности лигандов и координационном числе иона металла.*

Комплексоны, содержащие в своем составе фрагменты одной из двадцати протеиногенных аминокислот организма – аспарагиновой кислоты, вызывают у

исследователей повышенный интерес. Установлено, что они не загрязняют окружающую среду, так как под действием света быстро распадаются на составляющие [1, 2].

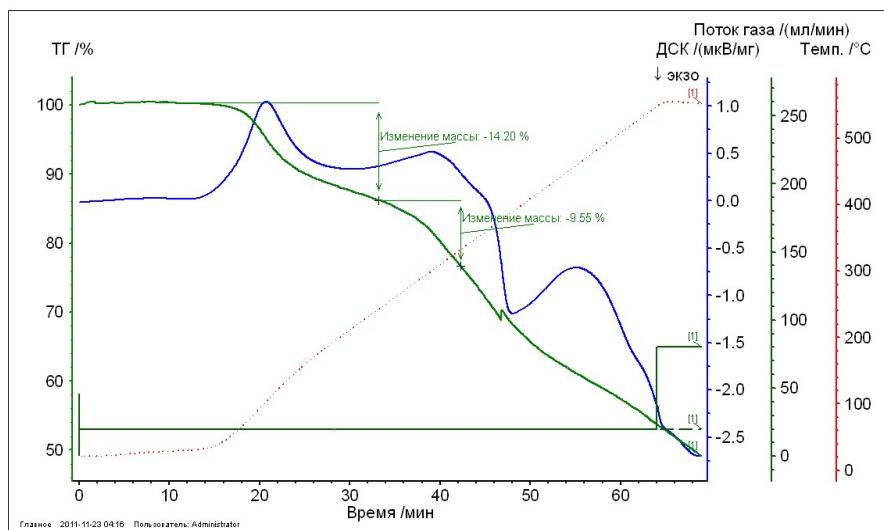
Для получения информации о строении комплексов и термической устойчивости были выделены средние комплексы алюминия с иминодиантарной кислотой (ИДЯК, X) и этилендиаминдиантарной кислотой (ЭДДЯК, Y) в твердом виде и осуществлен их термический анализ.

Термогравиметрическое исследование проведено на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0354-M. Нагрев во всех случаях происходил в атмосфере воздуха.

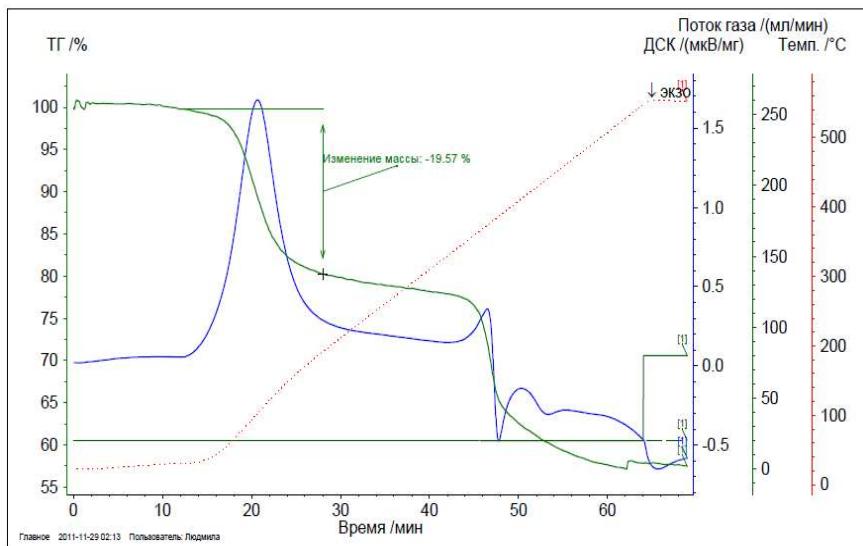
Полезную информацию о строении комплексов, о дентатности лиганда и координационном числе иона металла дает дифференциация числа молекул внутри- и внешнесферной воды. Это можно сделать по результатам изучения процессов дегидратации кристаллогидратов комплексных соединений, однако такую информацию получить удается не всегда, то есть отщепляющуюся на разных этапах нагревания воду не удается идентифицировать как однозначно внутрисферную или внешнесферную воду.

При температуре 103°C наблюдается потеря массы, соответствующая потере трех молекул воды (убыль массы 14.20%), тогда как еще две молекулы воды удаляются значительно позже (убыль массы 9.55%), т.к. имеют более прочную связь с комплексонатом. Можно допустить, что две молекулы воды расположены внешнесферно, а еще две молекулы воды находятся во внутренней сфере комплекса и связаны с металлом координационно. Полагая, что значение координационного числа алюминия в комплексе равно шести, а количество внутрисферной воды равно двум, получаем дентатность ЭДДЯК, реализованную в этом комплексе, равную четырем (рис. 1). В случае комплекса ИДЯК с алюминием (рис. 2) такую информацию получить не удается, т.к. отщепляющуюся на разных этапах нагревания воду не удается идентифицировать как однозначно внутрисферную или внешнесферную воду, из-за того, что на кривой ТГ в области температур дегидратации имеется один широкий скачок, сопровождающийся эндотермическим эффектом (убыль массы 19.57%).

Результаты изучения термической устойчивости кристаллогидратов комплексонатов алюминия с ИДЯК и ЭДДЯК обобщены в таблице.



**Рисунок 1.** Термический анализ комплекса ЭДДЯК с алюминием  $\text{NaAlY} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



**Рисунок 2.** Термический анализ комплекса ИДЯК с алюминием  $\text{NaAlX} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Таблица.** Результаты изучения термической устойчивости комплексов

Комплексонат	Стадии дегидратации, $^{\circ}\text{C}$		Потеря массы, моль $\text{H}_2\text{O}$	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$
	1	2		
$\text{Na}[\text{AlX}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	300	4	>355
$\text{Na}[\text{AlY}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	103	300	3 + 2	>370

При практическом равенстве констант устойчивости комплексов ИДЯК и ЭДДЯК с алюминием (16.48 и 16.27 соответственно) можно предположить одинаковую дентатность обоих лигандов, реализованную в комплексах с алюминием, равную четырем.

- [1] H. Hyvonen, R. Aksela. *Journal of Coordination Chemistry*, 2012. V. 65. №19. P. 3352.  
[2] L.N. Tolkacheva, V.M. Nikol'skii. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013. V. 87. №9. P. 1498.

### LYAKAEV D.V. CALORIMETRIC STUDY OF TETRA-PHENYLANTIMONY 1-ADAMANTANE-CARBOXYLATE

**Lyakaev D.V., Markin A.V., Tikhonova E.L., Smirnova N.N.**

Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod  
e-mail: markin@calorimetry-center.ru

By methods adiabatic vacuum calorimetry (AVC) and differential scanning calorimetry (DSC) the temperature dependence of the heat capacity  $C_p^o = f(T)$  (1-adamantanecarboxylic) of tetraphenylantimony was determined in the range 5–480 K. The phase transitions are identified, and their thermodynamic characteristics were defined and analyzed. Multifractal treatment of low-temperature heat capacity was made as a result topological structure of the compound was established. The complex of standard thermodynamic functions was given for the various physical states in the range from  $T \rightarrow 0$  to 480 K. The energy of combustion, standard enthalpy of combustion, formation enthalpy, formation entropy, Gibbs energy of formation of a substance in

*the crystalline state at  $T = 298.15\text{ K}$  were calculated. Comparison of thermodynamic properties was made for the derivative of antimony studied in the present work,  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  and other compounds of the series  $\text{Ph}_4\text{SbX}$ .*

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ (1-АДАМАНТАНКАРБОКСИЛАТА) ТЕТРАФЕНИЛСУРЬМЫ

**Лякаев Д.В., Маркин А.В., Тихонова Е.Л., Смирнова Н.Н.**

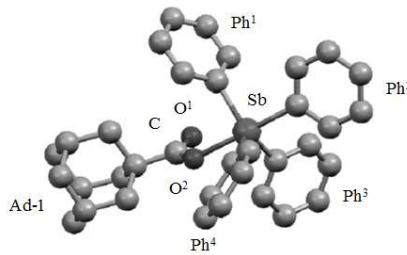
Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И.  
Лобачевского  
e-mail: markin@calorimetry-center.ru

*Методами адиабатической вакуумной (АВК) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^\circ = f(T)$  (1-адамантанкарбоксилата) тетрафенилсурьмы в интервале 5–480 К. Выявлены фазовые переходы, определены и проанализированы их термодинамические характеристики. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости и установлена топологическая структура соединения. Получен комплекс стандартных термодинамических функций для различных физических состояний в области от  $T \rightarrow 0$  до 480 К. Определена энергия сгорания, рассчитаны стандартная энталпия сгорания, энталпия образования, энтропия образования, энергия Гиббса образования вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15\text{K}$ . Проведено сравнение термодинамических свойств изученного в настоящей работе производного сурьмы,  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  и других соединений ряда  $\text{Ph}_4\text{SbX}$ .*

Органические соединения сурьмы находят широкое применение в самых разнообразных областях практической деятельности: в качестве лекарственных препаратов, биоцидов, фунгицидов, компонентов катализаторов полимеризации, антиоксидантов, добавок к маслам. Это и определяет интерес к получению новых комплексов этого металла и исследованию их физико-химических свойств. Однако, существующие термодинамические данные немногочисленны и представлены не для всех состояний вещества.

В данной работе впервые было проведено комплексное исследование стандартных термодинамических свойств (1-адамантанкарбоксилата) тетрафенилсурьмы. Соединение было охарактеризовано методами РСА и ИК-спектроскопии. По данным рентгеноструктурного исследования, атом сурьмы в  $\text{Ph}_4\text{SbO}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15}$  имеет обычную тригонально-бипирамидальную координацию, типичную для соединений пентакоординированной сурьмы (рисунок).

Методами АВК и ДСК определена температурная зависимость теплоемкости  $C_p^\circ(T)$  в интервале 5–480 К. Для изучения теплоемкости в области 5–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис», в области от 350 К до температуры начала термической деструкции теплоемкость изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Gerätebau (Германия).



**Рисунок.** Структура адамантанкарбоксилата тетрафенилсурьмы

В изученной области температур соединение существовало в кристаллическом, стеклообразном, жидким и переохлажденном жидким состояниях. В интервале 425–448 К было выявлено плавление и определены его стандартные термодинамические характеристики. Установлено, что вещество переходило из кристаллического состояния в жидкое без разложения. В области 330–350 К зафиксировано расстеклование и определены его стандартные термодинамические характеристики.

В этой работе также были рассчитаны стандартные термодинамические функции  $C_p^o(T)$ ,  $H^o(T) - H^o(0)$ ,  $S^o(T)$  и  $G^o(T) - H^o(0)$  для кристаллического, жидкого, переохлажденного жидкого и стеклообразного состояний данного соединения в области от  $T \rightarrow 0$  до 480 К, а также определена стандартная энтропия образования при  $T = 298.15$  К в кристаллическом состоянии.

Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости исследуемого соединения в кристаллическом состоянии, определена фрактальная размерность  $D$  в функции теплоемкости и установлена цепочечно–слоистая топология структуры изученного образца. Полученные значения были сопоставлены с литературными данными для  $\text{Ph}_5\text{Sb}$ ,  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$  и соединений ряда  $\text{Ph}_4\text{SbX}$ . Проведено сравнение характеристических температур и определена зависимость жесткости структуры вещества от числа и характера заместителей у атома сурьмы.

Экспериментально определена энергия сгорания, по которой были рассчитаны стандартная энталпия сгорания, энталпия образования, энергия Гиббса образования вещества в кристаллическом состоянии при  $T = 298.15$  К. Получены и проанализированы качественные и количественные зависимости изменения термохимических свойств соединений ряда  $\text{Ph}_4\text{SbX}$  от природы заместителя X (таблица).

**Таблица.** Термохимические характеристики  $\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$ ,  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  и  $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$

Вещество	$-\Delta_c H^0$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^0$ , кДж/моль
$\text{Ph}_4\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})$	$19201.67 \pm 15.09$	$27.08 \pm 15.78$
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CC}_{10}\text{H}_{15})_2$ [1]	$24029.0 \pm 165.6$	$1403.67 \pm 165.9$
$\text{Ph}_5\text{Sb}$ [2]	$16676.2 \pm 18.8$	$-(844.1 \pm 19.5)$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГЗ № 4.1275.2014/К).

- [1] И.А. Летянина. *Термодинамика органических соединений сурьмы(V)* // Диссертация на соискание уч. степени канд. хим. наук, 2012. 150 с.
- [2] N.N. Smirnova, I.A. Letyanina, V.N. Larina, A.V. Markin, V.V. Sharutin, V.S. Senchurin. *J. Chem. Thermodyn.*, 2009. V. 41. № 1. P. 46.

**MANIN A.N. VAPOR PRESSURE, SUBLIMATION AND VAPORIZATION ENTHALPY**  
**DETERMINATION OF ORGANIC SUBSTANCES AND CO-CRYSTALS USING BY**  
**THERMOGRAVIMETRIC METHOD**

**Manin A.N., Manin N.G., Perlovich G.L.**

Russian, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS  
e-mail: [alexnmanin@gmail.com](mailto:alexnmanin@gmail.com)

*Sublimation and vaporization processes of 2-hydroxybenzamide (2-OHBZA), 4-acetamidobenzoic acid (4-AcAmBA) and its co-crystal ([2-OHBZA+4-AcAmBA] (1:1)) were studied using by thermogravimetric method. Saturated vapor pressure values of individual compounds were determined by losses of mass rate analysis. This study shows that TGA is fast, reliable and precise technique to determination of vapor pressure values of individual compounds and co-crystals.*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА, ЭНТАЛЬПИЙ  
СУБЛИМАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ И СОКРИСТАЛЛОВ ИЗ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

**Манин А.Н., Манин Н.Г., Перлович Г.Л.**

Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН  
e-mail: [alexnmanin@gmail.com](mailto:alexnmanin@gmail.com)

*Термогравиметрическим методом были изучены процессы испарения и сублимации 2-гидроксобензамида (2-OHBZA) и 4-ацетиламинобензойной кислоты (4-AcAmBA), а также сокристалла на их основе [2-OHBZA+4-AcAmBA] (1:1). Определены равновесные давления пара индивидуальных веществ на основе скорости потери их массы. Исследование показало, что этот метод в динамическом режиме является быстрой, надежной и точной техникой определения равновесного давления для чистых веществ и для сокристаллов.*

Создание высокоэффективных инновационных лекарственных соединений российского производства является основной задачей профильных исследовательских организаций Российской Федерации для цели формирования отечественного рынка лекарственных препаратов и выполнения программы Фарма 2020. Исходя из мирового опыта, около 40% всех разрабатываемых соединений не доходят до предпродажных стадий в силу плохой растворимости и мембранный проницаемости. В настоящее время существует много методов и подходов для улучшения растворимости и скорости растворения активного фармацевтического соединения (API) с плохой растворимостью. К ним можно отнести аморфизацию [1], микронизацию [2], выращивание различных полиморфных форм [3], и другие методы.

В последнее время, создание сокристаллов приобретает все больший интерес со стороны фармацевтической промышленности в первую очередь в качестве способа модификации физико-химических свойств API, таких как растворимость, физическая стабильность, улучшение механических свойств и т.д. В отличие от солей и полиморфов, изменения вышеперечисленных свойств API в сокристалле происходит без изменения фармацевтической активности. Последняя особенность значительно ускоряет процесс выведения сокристалла на фармацевтический рынок. Благодаря соблюдению трех основных правил патентования: новизна, полезность и неочевидность, сокристаллы могут быть запатентованы, как новые соединения, без нарушения прав патента оригинальной API.

Сокристалл это однородное твердое вещество, состоящее из двух и более компонентов в строгих стехиометрических соотношениях. Компоненты сокристалла при стандартных условиях в чистом виде находятся в твердой форме. [4] Компоненты сокристалла связаны друг с другом посредством нековалентных связей, таких как водородные связи,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и ван-дер-ваальсовы силы.

Изучение физико-химических и структурных характеристик полученных сокристаллов представляет интерес, как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку позволяет выявить особенности дизайна сокристаллов, оценить влияние функциональных групп компонентов, химической природы растворителей, конформационной подвижности молекул на процессы образования сокристаллов и их фармацевтически-значимые свойства. Несмотря на то, что сокристаллы стали активно изучать менее 30 лет назад [5], хорошо изучены множества методов экспериментального и виртуального скрининга, получения сокристалла. Кроме этого, в последнее время активно исследуются расчетные методы оценки энергий межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах. [6] В 2014 году нами впервые был проведен эксперимент по определению энергии кристаллической решетки сокристалла. [7] Для этой цели был выбран метод переноса вещества инертным газом-носителем. Полученные в результате эксперимента данные хорошо согласовывались с расчетными. Однако, проводимый данным методом эксперимент оказался довольно продолжительным, поэтому целью дальнейших исследований был поиск новый не менее точных, но более быстрых методов измерения процессов сублимации сокристалла.

Целью настоящей работы является апробация нового подхода к измерению энталпии сублимации для оценки термодинамических параметров процесса сублимации сокристаллов с использованием термогравиметрии. В качестве модельных соединений были выбраны бензойная кислота, салициламид, 4-ацетамидобензойная кислота и сокристалл [2-OHBZA+4-AcAmBA] (1:1), термодинамику сублимации которого мы изучили ранее. [7]

В результате работы были проведены ТГ- и ДСК-исследования индивидуальных веществ и сокристалла при различных скоростях сканирования, а также снимались масс-спектры паровой фазы для каждого вещества. Оказалось что в случае, когда у сокристалла наблюдается убыль массы до температуры плавления, возможно определение только сублимационных характеристик. Однако выбор определённой скорости сканирования позволяет изучить либо сублимационный процесс (когда убыль массы начинается ещё до плавления сокристалла), либо процесс плавления (когда убыль массы наблюдается уже после плавления сокристалла). Таким образом, сокристалл [2-OHBZA+4AcAmBA] (1:1) анализировался при скорости сканирования менее  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  для оценки сублимационных характеристик, а при скорости сканирования  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  и более для определения параметров процесса плавления. Энталпии плавления сокристалла следует определять при высокой скорости сканирования, когда процесс сублимации не заметен. Масс-спектры сокристалла показали, что как в процессе сублимации, так и в процессе плавления, первым в спектре появляется компонент с более низкой температурой сублимации или плавления.

Работа выполнена при поддержке РНФ (№ 14-13-00640). Благодарим «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» за помощь в проведении термогравиметрических измерений.

[1] J.F. Willart, M. Descamps. *Mol. Pharmaceutics*, 2008. V. 5. P. 905.

[2] N. Li, M.D. DeGennaro, W. Liebenberg, L.R. Tieldt, A.S. Zahr, A.S. Zahn, M.V. Pishko, M.M. de Villiers. *Pharmazie*, 2006. V. 61. P. 595.

- [3] A.O. Surov, K.A. Solanko, A.D. Bond, G.L. Perlovich, A. Bauer-Brandl. *Cryst. Growth Des.*, 2012. V. 12. P. 4022.
- [4] C. Aakeröy, D.J. Salmon. *Cryst. Eng. Comm.*, 2005. V. 7. P. 439.
- [5] R. Vishweshwar, J.A. McMahon, J.A. Bis, M.J. Zaworotko. *J. Pharm. Sci.*, 2006. V. 95. № 3. P. 499.
- [6] C.C. Seaton, A. Parkin. *Cryst. Growth Des.*, 2011. V. 11. P. 1502.
- [7] A.N. Manin, A.P. Voronin, N.G. Manin, M.V. Vener, A.V. Shishkina, A.S. Lermontov, G.L. Perlovich. *J. Phys. Chem. B*, 2014. V. 118. P. 6803.

## MOROZOVA E.A. PHASE TRANSITION IN SILVER PIVALATE

**Morozova E.A.<sup>1</sup>, Dobrokhotova Zh.V.<sup>1</sup>, Churakov A.V.<sup>1</sup>, Judith A.K. Howard<sup>2</sup>, Alikhanyan A.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,

e-mail: [cathrine\\_15@mail.ru](mailto:cathrine_15@mail.ru)

<sup>2</sup>UK, University of Durham, Chemistry Department

*The thermal behavior of silver pivalate  $[(CH_3)_3CCOOAg]$  was investigated by differential scanning calorimetry. It was found that in the temperature range of 318–363 K two phase transitions take place. X-ray diffraction study allowed to explain the nature of the observed phase transitions, which are characterized as order-disorder.*

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПИВАЛАТЕ СЕРЕБРА

**Морозова Е.А.<sup>1</sup>, Доброхотова Ж.В.<sup>1</sup>, Чураков А.В.<sup>1</sup>, Judith A.K. Howard<sup>2</sup>, Алиханян А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
e-mail: [cathrine\\_15@mail.ru](mailto:cathrine_15@mail.ru)

<sup>2</sup>UK, University of Durham, Chemistry Department

*Изучено термическое поведение пивалата серебра  $[(CH_3)_3CCOOAg]$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что в интервале температур 318 – 363 K имеют место два фазовых перехода. Рентгеноструктурное исследование позволило объяснить природу наблюдаемых фазовых переходов, которые характеризуются как «порядок – беспорядок».*

В настоящее время широкое применение находит метод получения тонких пленок металлов путем разложения соответствующих прекурсоров в газовой фазе (CVD). Осаждение серебряных покрытий оказывается трудно осуществимым ввиду недостатка подходящих прекурсоров, которые должны быть достаточно летучими и термически устойчивыми. Комплекс пивалата серебра  $[(CH_3)_3CCOOAg]$  ( $[Ag(Piv)]$ ) характеризуется относительно высокой летучестью [1], а также заметным термическим разложением в интервале температур 393 – 483 K при давлении  $p = 0.01$  мм рт. ст. [2], что позволило применить его в качестве исходного прекурсора при осаждении тонких пленок серебра в методе CVD [3]. В работе [2] была также установлена кристаллическая структура соединения.

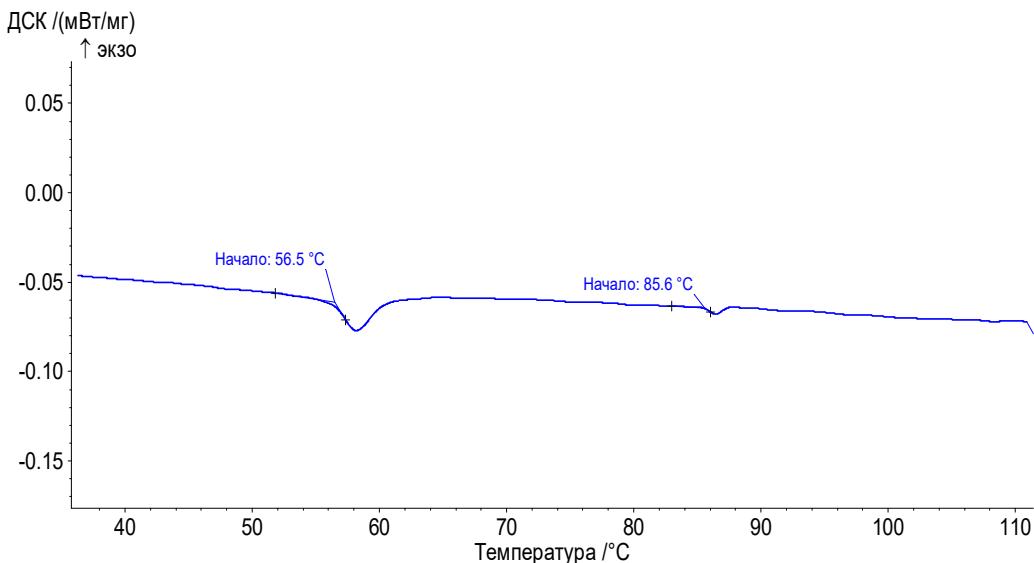
Масс-спектральное исследование  $[Ag(Piv)]$  показало, что наряду с сублимацией комплекса в виде димерных и незначительного количества тримерных молекул также происходит его термическое разложение по радикальному механизму [3]. Это, в свою

очередь, обеспечило возможность гетерофазного синтеза безводных пивалатов различных металлов по реакции:



Нами делаются попытки разработать надежную методику определения энталпий образования пивалатов металлов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Энталпия образования пивалата серебра известна, она была получена методом калориметрии сжигания в работе [6].

Таким образом, первым необходимым условием стало исследование термического поведения  $[\text{Ag}(\text{Piv})]$  методом ДСК. Измерения проводили на приборе *DSC 204 F1 NETZSCH* в потоке ( $20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) осущенного аргона при скорости нагревания  $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Использовали стандартные алюминиевые контейнеры ( $V = 56 \text{ мм}^3$ ,  $d = 6 \text{ мм}$ ), завальцованные крышкой с отверстием. Полученные результаты приведены на рис. 1.



**Рисунок 1.** ДСК-кривая пивалата серебра

На зависимости теплового потока от температуры (ДСК-кривой) для пивалата серебра в интервале 303 – 383 К имеется ряд аномалий, причем, согласно результатам термогравиметрического анализа, потеря массы в указанном температурном интервале не отмечается. Первая аномалия наблюдается в интервале 323 – 338 К ( $t_{\text{нач.}} = 329.5 \pm 1.0 \text{ K}$ ) и сопровождается эндотермическим эффектом,  $Q = 2.17 \pm 0.21 \text{ Дж/г}$ . Вторая аномалия – в интервале 357 – 363 К ( $t_{\text{нач.}} = 358.6 \pm 1.0 \text{ K}$ ) и  $Q = 0.29 \pm 0.03 \text{ Дж/г}$ .

Для определения природы наблюдаемых аномалий было выполнено рентгеноструктурное исследование монокристалла  $[\text{Ag}(\text{Piv})]$ , полученного при изотермическом испарении водного раствора соли серебра в вакууме.

При комнатной температуре соединение кристаллизуется в триклинической пространственной группе  $P-1$ , что согласуется с литературными данными. Независимая часть ячейки содержит четыре кристаллографически независимых атомов серебра (рис. 2).

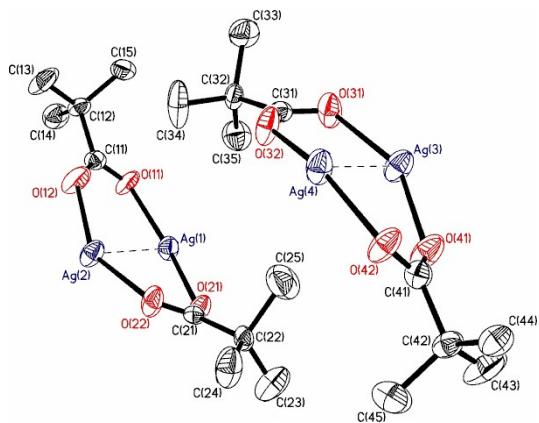


Рисунок 2. Независимая часть ячейки при 290 К

Все четыре *трет*-Ви группы полностью упорядочены, никаких интенсивных пиков (более чем  $0.35 \text{ е}/\text{\AA}^3$ ) в областях этих групп, и анизотропные параметры атомных смещений всех метильных групп имеют обычные значения. Структура является псевдосимметричной. При  $\sim 330 \text{ К}$  это соединение претерпевает фазовый переход. Полученная структура при  $345 \text{ К}$  также триклиновая (*P-1*) с почти таким же объемом ячейки. Однако, две из четырех *трет*-Ви групп вращательно неупорядочены по двум позициям с примерно равными заселенностями (рис. 3).

Основное различие между структурами при 290 и 345 К заключается в том, что элементы псевдосимметрии преобразуются в истинные кристаллографические операции, и, наоборот, все центры инверсии становятся псевдоцентрами. Экспериментальные рентгеновские данные, полученные при  $345 \text{ К}$ , содержат значительное количество сильных отражений с нечетными индексами  $l$ , которые полностью исчезают выше  $370 \text{ К}$ . Таким образом, при  $\sim 360 \text{ К}$  данное соединение претерпевает второй фазовый переход, сопровождающийся уменьшением ячейки в два раза (рис. 4).

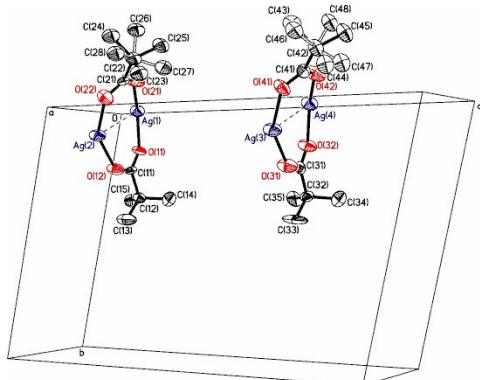


Рисунок 3. Независимая часть ячейки при  $345 \text{ К}$

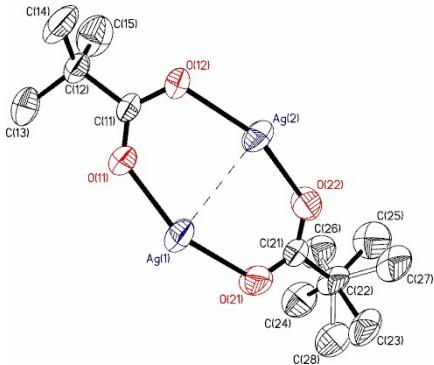


Рисунок 4. Независимая часть ячейки при  $380 \text{ К}$

В результате все элементы псевдосимметрии (для структур при 290 и  $345 \text{ К}$ ) переходят в истинные кристаллографические центры инверсии. При  $380 \text{ К}$  одна из двух кристаллографически независимых *трет*-Ви групп является вращательно неупорядоченной по двум позициям с примерно равными заселенностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-13-10407).

- [1] И.П. Малкерова, С.Е. Парамонов, А.С. Алиханян, Н.П. Кузьмина. *Ж. неорган. химии*, 2001. Т. 46. № 10. С. 1700.
- [2] С.Е. Парамонов, Е.В. Мычло, С.И. Троянов, Н.П. Кузьмина. *Ж. неорган. химии*, 2000. Т. 45. № 12. С. 2003.
- [3] S. Paramonov, S. Samoilov, S. Papucha, I. Malkerova et al. *J.Phys. IV France*, 2001. V. 11. P. 645.
- [4] Н.Н. Камкин, Н.Г. Ярышев, И.А. Дементьев и др. Тр. II Всероссийск. конф. (с международн.уч.) «Успехи синтеза и комплексообразования» /РУДН. М., 2012. С. 87.
- [5] K.V. Didenko, A.S. Alikhanyan. Abstr. of the XVI International conf. on Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Suzdal, 2007. V. II. P. 4/S-368.
- [6] I.P. Malkerova, S.E. Paramonov et al. *Russian J. Anorg. Chemistry*, 2001. V. 46. P. 1700.

### **MOUSTAFINE R.I. TERMOANALYTICAL AND IR-SPECTROSCOPICAL INVESTIGATION OF POLYCOMPLEX SYSTEMS OF ORAL INDOMETHACIN DELIVERY**

**Moustafine R.I.<sup>1</sup>, Nasibullin Sh.F.<sup>1</sup>, Nurgatina G.R.<sup>1</sup>, Duong T.<sup>2</sup>, Nikolakakis I.<sup>3</sup>,**  
**Kachrimanis K.<sup>3</sup>,**  
**van den Mooter G.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Kazan, Kazan State Medical University

<sup>2</sup>Belgium, Leuven, University of Leuven (KULeuven)

<sup>3</sup>Greece, Thessaloniki, University of Thessaloniki

e-mail: mustaf@rambler.ru, rouslan.moustafine@gmail.com

*Thermoextrudates with indomethacin (Ind) based interpolyelectrolyte complexes (IPEC) Eudragit EPO/Eudragit L 100-55 – Inm, Eudragit EPO/Eudragit L100 – Inm and their physical mixtures (PM) were obtained. A comparative analysis of the DSC thermograms of polymer-drug complexes obtained by thermoextrusion and simulated by modulated DSC has been conducted. The structure of the systems has been studied by FTIR/NIR-spectroscopy. The release behavior of Ind from extrudates has been investigated as well.*

### **ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМ ПЕРОРАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ИНДОМЕТАЦИНА**

**Мустафин Р.И.<sup>1</sup>, Насибуллин Ш.Ф.<sup>1</sup>, Нургатина Г.Р.<sup>1</sup>, Duong T.<sup>2</sup>, Nikolakakis I.<sup>3</sup>,**  
**Kachrimanis K.<sup>3</sup>, Van den Mooter G.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Казань, Казанский государственный медицинский университет

<sup>2</sup>Бельгия, Левен, Левенский Католический университет

<sup>3</sup>Греция, Салоники, Университет Салоники

e-mail: mustaf@rambler.ru, [rouslan.moustafine@gmail.com](mailto:rouslan.moustafine@gmail.com)

*Получены термоэкструдаты с индометацином на основе интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) Eudragit EPO/Eudragit L100-55 – Инд, Eudragit EPO/Eudragit L100 – индометацин и их физических смесей. Проведен сравнительный анализ ДСК-кривых полимер-лекарственных комплексов, полученных*

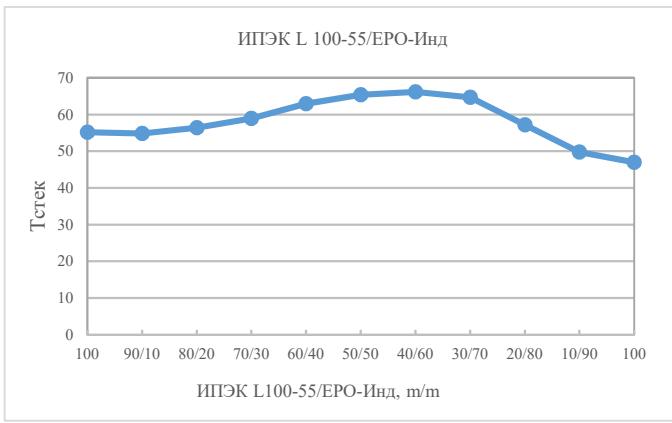
*методом термоэкструзии и симулированием на ДСК-МТ. Структура систем изучена с помощью ИК/БИК-спектроскопии. Исследованы профили высывобождения модельного лекарственного вещества – индометацин из исследуемых термоэкструдатов.*

Первое применение термоэкструзии в фармацевтической технологии было описано в 1971 году El-Egakey и др. с использованием поли(винилацетат-ко-метакриловой кислоты) и эпоксидной смолы, содержащей вторичный амин в качестве полимерного носителя [1]. Термоэкструзия представляет собой непрерывный фармацевтический процесс, который включает в себя продвижение полимерных материалов с одним, или несколькими лекарственными веществами (ЛВ) с помощью врачающегося шнека при температуре выше их температуры стеклования ( $T_g$ ), а иногда и выше температуры плавления для достижения перемешивания на молекулярном уровне активных соединений и термопластичных наполнителей/полимеров. Это перемешивание преобразует компоненты в аморфный продукт с однородной формой и плотностью [2]. Данный метод имеет определенные преимущества перед традиционными: уменьшение количества вспомогательных компонентов, сокращение количества технологических стадий, увеличение растворимости малорастворимых ЛВ.

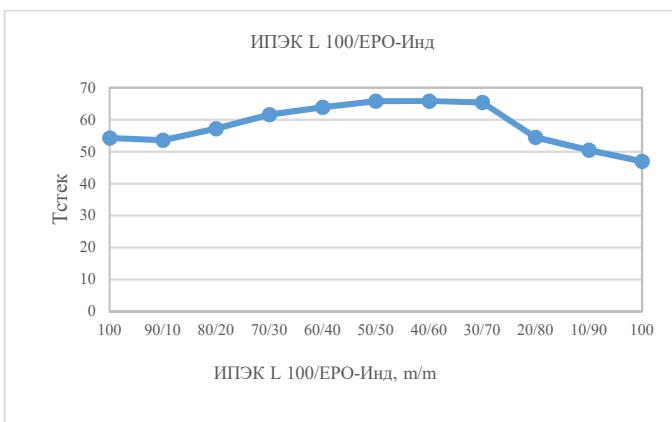
В литературе много примеров по изучению термоэкструзии индивидуальных полимеров и ЛВ. Однако, к настоящему времени отсутствуют данные об исследованиях, в которых в качестве носителя/наполнителя используются интерполизэлектролитные комплексы (ИПЭК) на основе полимеров фармацевтического применения.

Данная работа посвящена изучению термоэкструдируемых систем на основе ИПЭК с участием метакриловых сополимеров, выпускаемых немецким концерном Evonik Ind. под торговой маркой Eudragit и предназначенных для направленной доставки ЛВ к заданным отделам желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). В качестве объектов исследования нами использовались ИПЭК. Данные комплексы были получены методом слияния в водных средах (с определенным значением pH) катионного и анионного сополимеров, последующим осаждением и вакуумным высушиванием ИПЭК. В качестве поликатиона использовали терполимер *N,N*-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА), ПДМАЭМА-ко-ММА/БМА (2:1:1), выпускавшегося под торговой маркой Eudragit EPO (EPO), а в качестве полианионов – сополимеры метакриловой кислоты (МАК) и MMA, ПМАК-ко-ММА (1:1) – Eudragit L100 (L100) и МАК и этилакрилата (ЭА), ПМАК-ко-ЭА (1:1) – Eudragit L100-55 (L100-55).

Стехиометрический состав ИПЭК (по соотношению C/N) определяли методом элементного органического анализа на приборе Thermo Flash 2000 CHNS/O (Thermo Scientific, США). Модельное ЛВ – кристаллическая  $\gamma$ -форма индометацина (Инд) (Sigma-Aldrich, США). Кроме того, в качестве объектов сравнения использовали физические смеси (ФС) противоположно заряженных сополимеров, полученные методом термоэкструзии в тех же мольных соотношениях, что и в ИПЭК, с включением Инд. Оптимальные соотношения компонентов бинарных систем ИПЭК-Инд (L100-55/EPO – Инд) в симулирующих термоэкструзию условиях, были подобраны с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии с модулируемой температурой (ДСК-МТ) на приборе Q2000 (TA Instruments, США). Интересно отметить, что несмотря на композиционность составов, все они характеризовались наличием единственной  $T_g$ , указывающей на совместимость всех компонентов, и, согласно литературным данным по бинарным системам EPO – Инд, обусловлено стеклованием аморфной формы ИНД [3]. На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости  $T_g$  исследуемых образцов после симулирования процессов термоэкструзии.



**Рисунок 1.** Кривая зависимости  $T_g$  образцов ИПЭК L100-55/ЕРО-Инд после симулирования процессов термоэкструзии



**Рисунок 2.** Кривая зависимости  $T_g$  образцов ИПЭК L100/ЕРО-Инд после симулирования процессов термоэкструзии

Термоэкструзию проводили на одношнековом термоэкструдере Randcastle (США) с использованием, выявленных в предварительных исследованиях методом ДСК-МТ, оптимизированных соотношений компонентов бинарных смесей (ИПЭК-Инд, ФС-Инд), при которых они имели максимальное значение  $T_g$  [3]. Учитывая средство исследуемых поликомплексных систем, для обоих сочетаний оно составило 40/60 по массе (m/m). Следует отметить, что цвет всех образцов полученных сочетаний компонентов термоэкструдатов был ярко-желтым, что свидетельствует об образовании аморфной формы Инд [4–9]. Это подтверждает наше ранее сделанное предположение об её образовании согласно данным, полученным методом ДСК-МТ.

Полученные образцы были проанализированы методами ИК-Фурье-спектроскопии и БИК-спектроскопии на приборах Nicolet iS5 с приставкой НПВО ATR iD5 и FT-IR/NIR Nicolet iS10 с приставкой диффузного отражения Smart DA, соответственно (Thermo Scientific, США), а также ДСК-МТ с использованием термоаналитического комплекса Discovery DSC/TGA (TA Instruments, США). ИК-спектры термоэкструдатов ИПЭК (ЕРО/L100) – Инд, ИПЭК (ЕРО/L100-55) – Инд и их ФС {ЕРО:L100-55} – Инд; {ЕРО:L100} – Инд} в средней области, характеризуются сдвигом характеристических полос  $\gamma$ -формы Инд, наблюдаемых для индивидуального ЛВ при  $1714\text{ cm}^{-1}$  и  $1690\text{ cm}^{-1}$  в сторону  $1724\text{ cm}^{-1}$  и  $1678\text{ cm}^{-1}$  [3–8]. Появление же БИК-спектрах термоэкструдатов полосы при  $1666\text{ nm}$  подтверждает переход  $\gamma$ -формы Инд в аморфную [9]. Термоэкструдаты и образцы,

полученные при симулировании условий термоэкструзии на ДСК-МТ, имеют практически совпадающие значения  $T_g$ .

Определение степени высвобождения Инд из термоэкструдатов проводили методом «вращающаяся корзинка», согласно USP-1 на приборе DT 826 (Erweka, Германия) при  $37 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и скорости вращения 100 об/мин, в средах, имитирующих различные отделы ЖКТ в течение 7 часов. Профили высвобождения из термоэкструдатов, полученных на основе ИПЭК ((EPO/L100) – Инд) и ФС (EPO:L100 – Инд), (EPO:L100-55 – Инд) характеризуются немедленным высвобождением. В то же время, для поликомплексного состава ИПЭК ((EPO/L100-55) – Инд) наблюдается «кишечный» тип выхода ЛВ [10], что свидетельствует о перспективности его применения для направленной доставки Инд в отдел толстого кишечника с целью лечения его воспалительных заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-15-01059).

- [1] M.A. El-Egakey, M. Soliva, P. Speiser. *Pharm. Acta Helv.*, 1971. V. 46. № 1. P. 31.
- [2] H. Patil, R.V. Tiwari, M.A. Repka. *AAPS PharmSciTech.*, 2016. V. 17. № 1. P. 20.
- [3] H. Liu, X. Zhang, H. Suwardie, P. Wang, C.G. Gogos. *J. Pharm. Sci.*, 2012. V. 101. № 6. P. 2204.
- [4] H. Liu, P. Wang, X. Zhang, F. Shen, C.G. Gogos. *Int. J. Pharm.*, 2010. V. 383. P. 161.
- [5] R.J. Chokshi, H.K. Sandhu, R.M. Iver, N.H. Shan, A.W. Malick, H. Zia. *J. Pharm. Sci.*, 2005. V. 94. № 11. P. 2463.
- [6] R.J. Chokshi, N.H. Shan, H.K. Sandhu, A.W. Malick, H. Zia. *J. Pharm. Sci.*, 2008. V. 97. № 6. P. 2286.
- [7] A.L. Sarode, H.K. Sandhu, N.H. Shan, A.W. Malick, H. Zia. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2013. V. 48. P. 371.
- [8] A.L. Sarode, H.K. Sandhu, N.H. Shan, A.W. Malick, H. Zia. *Mol. Pharm.*, 2013. V. 10. № 7. P. 3665.
- [9] S. Tanabe, K. Higashi, M. Umino, W. Limwikrant, K. Yamamoto. *Int. J. Pharm.*, 2012. V. 429. P. 38.
- [10] R.I. Moustafine, V.L. Bobyleva, A.V. Bukhovets, V.R. Garipova, T.V. Kabanova, V.A. Kemenova,  
G. van den Mooter. *J. Pharm. Sci.*, 2011. V. 100. № 3. P. 874.

## NAZAROVA A.A. THERMAL INVESTIGATION OF N-BUTYLFERROCENE Nazarova A.A.<sup>1</sup>, Zelenina L.N.<sup>1,2</sup>, Zherikova K.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Novosibirsk State University

e-mail: nazarova@niic.nsc.ru

The thermal properties of *n*-butylferrocene have been investigated by static tensimetry and DSC methods. The fusion process was studied by DSC, saturated and unsaturated vapor pressure was measured by static method with quartz membrane-gauge manometers in the temperature interval 382–520 K. The thermodynamic characteristics ( $\Delta_{tr}H$ ,  $\Delta_{tr}S$ ) of fusion and vaporization phase transitions have been calculated from experimental data. Obtained values were used for estimation of standard enthalpies of formation and absolute entropies of solid and gaseous *n*-butylferrocene.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Н-БУТИЛФЕРРОЦЕНА

**Назарова А.А.<sup>1</sup>, Зеленина Л.Н.<sup>1,2</sup>, Жерикова К.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии СО РАН

<sup>2</sup>Россия, Новосибирск, Новосибирский государственный университет  
e-mail: nazarova@niic.nsc.ru

*Исследование термических свойств н-бутилферроцена проведено методами статической тензиметрии и ДСК. Процесс плавления изучен методом ДСК, давление насыщенного и ненасыщенного пара измерено статическим методом с мембранными нуль-манометрами в интервале температур 382–520 К. Из экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики ( $\Delta_{tr}H$ ,  $\Delta_{tr}S$ ) фазовых переходов плавления и испарения. Полученные величины использованы для оценки стандартных энталпий образования и абсолютных энтропий твёрдого и газообразного н-бутилферроцена.*

Ферроцен и его производные находят широкое применение в технологиях изготовления материалов электронной техники, нелинейной оптики, а также в катализе, биохимии, медицине и органическом синтезе [1]. Такой широкий диапазон применения обусловлен физическими и химическими свойствами этих соединений: высокой термической стабильностью, относительно высоким давлением пара, низкой токсичностью и богатством химических превращений. Для получения качественных материалов необходимо знание термохимических свойств исходных соединений.

Термодинамическое исследование н-бутилферроцена было проведено в работе [2]: получена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 6–300 К, определена энталпия сгорания, измерено давление пара над н-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Fe(ж) и рассчитаны абсолютные энтропии и стандартные термодинамические функции жидкого и газообразного н-бутилферроцена. Давление пара измерено эффузионным методом Кнудсена; получено 5 точек в узком интервале температур (19 К). Анализ паровой фазы не проводился, термодинамические характеристики парообразования были рассчитаны в предположении мономерного испарения.

В связи с этим, целью данной работы было измерение насыщенного пара над н-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Fe(ж) в широком интервале температур и измерение ненасыщенного пара н-бутилферроцена для выяснения характера испарения.

Исследуемый образец н-бутилферроцена (98%) был получен от Alfa Aesar GmbH & Co KG. Перед проведением экспериментов образец был очищен вакуумной перегонкой ( $p = 10^{-2}$  Торр,  $T = 100\text{--}110^\circ\text{C}$ ).

Калориметрические измерения проведены в сканирующем калориметре Setaram DSC 111 в интервале температур 0–25°C при скорости нагрева 1 К·мин<sup>-1</sup>. Навески вещества составляли 10–20 мг и при проведении опытов находились в вакуумированных стеклянных ампулах. Предельная погрешность определения тепловых эффектов составляла 0.5%, что было оценено из калибровочных опытов по эталонным веществам (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, In, Sn). В пределах чувствительности метода исследованный образец представлял собой индивидуальную фазу и претерпевал единственное фазовое превращение – плавление. Полученные термодинамические характеристики процесса плавления ( $T_{\text{fus}} = 8.8^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 21.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) хорошо согласуются с литературными данными ( $T_{\text{fus}} = 8.82^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 21.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [2].

Давление насыщенного и ненасыщенного пара н-бутилферроцена измерено статическим методом с мембранными нуль-манометрами. Основные характеристики тензиметрической установки, точность измеряемых давлений и температур и методика заполнения нуль-манометров приведены в наших предыдущих работах [3, 4]. Предельные ошибки в измерении давления и температуры составляли 0.5 Торр и 0.5 К, соответственно;

измерения проведены в широком интервале давлений (1–75 Торр) и температур (383–520 К). Проведено 2 эксперимента с различными отношениями навески к объему мембранный камеры (1.2; 0.55 г·л<sup>-1</sup>). На рис. 1а полученные результаты приведены в сравнении с данными работы [2]. Значение молекулярного веса газа, рассчитанное из экспериментальных данных по ненасыщенному пару, близко к теоретическому (рис. 1б), что свидетельствует об отсутствии в газовой фазе других молекулярных форм. Это обстоятельство позволило при обработке данных по насыщенному пару принять простейшую физико-химическую модель парообразования:



Обработку экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, основанной на принципе максимального правдоподобия [5]. Получены следующие результаты:

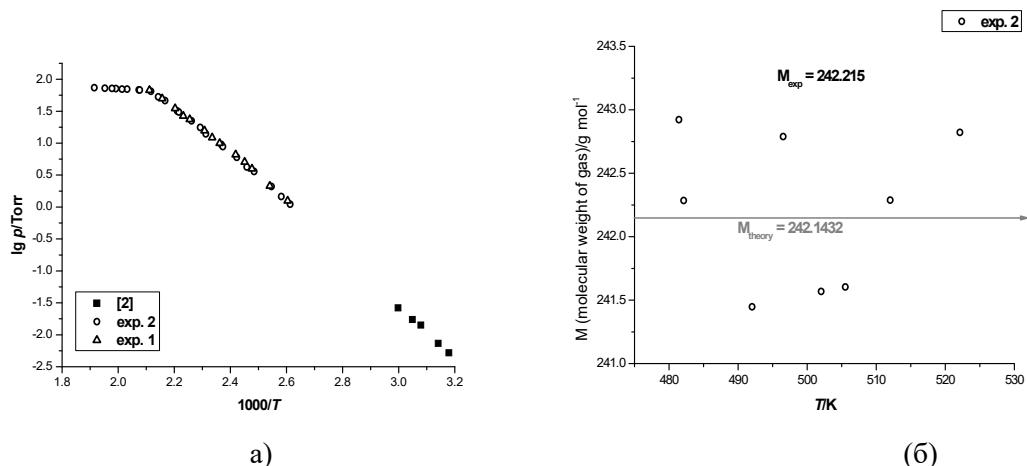
$$\ln(p/p^{\circ}) \pm 2\sigma = 13.906 - 7722.47/T [383–474 K] \quad (2)$$

$$\sigma^2 = 2883.55/T^2 - 1285.48/T + 0.0143236$$

$$\Delta_{\text{vap}}H(T) = 64.2 \pm 0.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}(T) = 115.6 \pm 1.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

где  $T$  – средняя температура в интервале измерений.



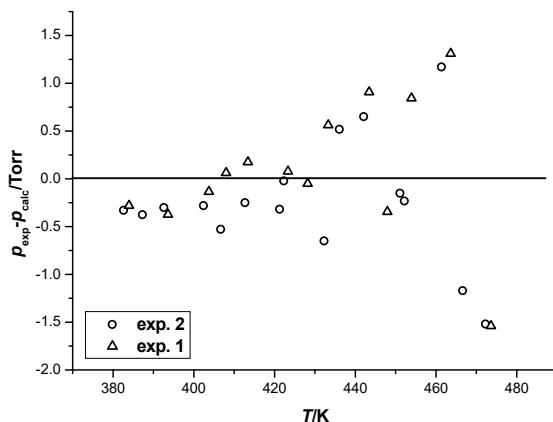
**Рисунок 1.** Экспериментальные зависимости: (а)  $\lg p$  от обратной температуры; (б) среднего молекулярного веса газа от температуры, полученные в тензиметрических экспериментах 1 и 2

Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению (2) приведены на рис. 2. Они не превышают предельно-допустимых значений, рассчитанных из погрешностей измерений температуры и давления, и носят случайный характер, что свидетельствует об адекватности выбранной физико-химической модели.

Для приведения полученных значений термодинамических характеристик испарения к  $T = 298.15$  К провели оценку теплоемкости процесса (1) по уравнению, предложенному в работе [6]:

$$\Delta C_p(\text{ж.-г.}) = -(10.578 + 0.26C_p(298.15 \text{ K, ж})), \quad (3)$$

Величина  $C_p$ (298.15 K, ж) взята из [2]. Полученное значение энталпии испарения ( $79.3 \pm 1.0$  кДж·моль $^{-1}$ ) в пределах приведенных погрешностей хорошо согласуется с  $\Delta_{\text{vap}}H(298.15) = (77.7 \pm 3.5$  кДж·моль $^{-1}$ ) [2].



**Рисунок 2.** Отклонения экспериментально измеренных давлений от рассчитанных по уравнению (2) для процесса испарения *n*-бутилферроцена

Значения термодинамических функций, полученные в работе, использовали для оценки стандартных энталпий образования и абсолютных энтропий твердого и газообразного *n*-бутилферроцена. Для расчетов использовали литературные [2] значения  $\Delta_fH$  и  $S^\circ$  *n*-C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Fe(ж); результаты представлены в таблице.

**Таблица.** Стандартные термодинамические функции *n*-бутилферроцена

Фазовое состояние	$T, \text{ К}$	$\Delta_fH, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
тв	281.95	$26.6 \pm 6.3$	$303 \pm 2$
ж	298.15	$53.6 \pm 6.2$	$398.1 \pm 1.2$
газ	298.15	$132.9 \pm 6.3$	$555 \pm 2$

- [1] Д.А. Леменовский. *Соросовский образовательный журнал*, 1997. № 2. С. 64.
- [2] Н.В. Калякин, М.С. Козлова, М.С. Шейман, Г.П. Камелова, В.Н. Ларина. *Журн. физ. химии*, 2003. Т. 77. № 8. С. 1375.
- [3] L.N. Zelenina, T.P. Chusova, I.G. Vasilyeva. *J. Chem. Therm.*, 2013. V. 57. P. 101.
- [4] L.N. Zelenina, T.P. Chusova, I.G. Vasilyeva. *J. Chem. Therm.*, 2015. V. 90. P. 122.
- [5] В.А. Титов, Г.А. Коковин. *Математические методы в химической термодинамике*, 1980. С. 98.
- [6] J.S. Chickos, W.E. Acree. *Phys. Chem. Ref. Data*, 2003. V. 32. P. 519.

**OL'KHOVICH M.V. VAPOR PRESSURE ETHIONAMIDE AND 2- AND 4-ISOMERS OF PYRIDINECARBOTHIOAMIDE**

Blokhina S.V., Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Volkova T.V., Perlovich G.L.

Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS

e-mail: omv@isc-ras.ru

*Temperature dependences of saturated vapor pressure for crystalline phases of 2-ethyl-4-pyridinecarbothioamide (ethionamide) and two parent compounds 2- and 4-pyridinecarbothioamide isomers were measured by the transpiration method. The results were used to determine the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation at  $T = 298.15\text{ K}$ . HYBOT descriptors application has shown an increase in the donor-acceptor ability of the molecules of the studied compounds to form hydrogen bonds to result in their crystal lattice energy growth. The obtained standard molar sublimation enthalpies have been compared with the literature results for 2- and 4-substituted pyridine isomers.*

**ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЭТИОНАМИДА И 2-, 4-ИЗОМЕРОВ ПИРИДИНКАРБОТИОАМИДА**

Блохина С.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.

Россия, Иваново, Институт химии растворов РАН

e-mail: omv@isc-ras.ru

*Температурные зависимости давления насыщенного пара кристаллических фаз этионамида и 2-, 4-изомеров пиридинкарботиоамида были определены методом переноса вещества инертным газом-носителем. На основании экспериментальных данных стандартные молярные энталпии, энтропии и энергии Гиббса сублимации были рассчитаны при  $T=298.15\text{ K}$ . С использованием дескрипторов HYBOT показано, что с увеличением донорно-акцепторной способности молекул изученных веществ к образованию водородных связей энергия их кристаллических решеток возрастает. Полученные значения энталпий сублимации были сравнены в с литературными данными для 2- и 4-замещенных изомеров пиридина.*

The sublimation enthalpy values characterize the crystal lattice energy and usually help to study polymorphism and analyze molecular packing and intermolecular interactions. Being an important molecular property of the substances vapor pressure arouses interest in diverse areas of material, physical, pharmaceutical and environmental research. The objects of the investigation are the heterocyclic primary carbothioamides: 2-ethyl-4-pyridinecarbothioamide or ethionamide ( $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-CSNH}_2$ ) and two parent compounds: 4-pyridinecarbothioamide ( $4\text{-CSNH}_2\text{Py}$ ) and 2-pyridinecarbothioamide ( $2\text{-CSNH}_2\text{Py}$ ). Ethionamide is an important and effective drug in the treatment of multidrug-resistant tuberculosis. The compounds of this series are widely known as drugs of different pharmacological effects: antibacterial, antifungal, antisecretorial and others.

The aim of the present investigation is to study the relationship of the molecular structure of ethionamide and 2- and 4-pyridinecarbothioamide isomers with sublimation parameters and to optimizing the search of compounds with desired properties. The molecular structures of pyridinecarbothioamides and thermophysical parameters are shown in Table 1.

Temperature dependences of saturated vapor pressure for crystalline phases of ethionamide and two parent compounds were measured by the transpiration method. The Clausius-Clapeyron equation was used to calculate the vapor pressure of the substances at the average experimental temperature  $\langle T \rangle = 373.15\text{ K}$  (Table 2). At this temperature, in the order of increasing volatility the studied compounds are arranged as follows:  $4\text{-CSNH}_2\text{Py} < 2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-}$

$\text{CSNH}_2\text{Py} < 2\text{-CSNH}_2\text{Py}$ , which correlates with the lower melting temperature of the substances in the same manner. Noteworthy is the fact that the vapor pressure of 2-substituted pyridincarbothioamide is significantly higher than that of the compounds with a substitution in the position 4. These results are consistent with the well-known views that the introduction of a substituent at position 2 of the aromatic ring creates a steric hindrance for crystal structure formation and thus contributes to the volatility of the substance as compared to the 4-substituted isomer.

The sublimation thermodynamic parameters at 298.15 K shown in Table 3 were calculated based on the temperature dependences of the saturated vapor pressure. The experiments have shown the chemical nature and the location of the substituents on the pyridine ring to play an important role in the architectural structure and crystal lattice energy of the substances. In order to reduce the sublimation enthalpy, the studied compounds were arranged in the following series:  $2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-4-CSNH}_2\text{Py} < 4\text{-CSNH}_2\text{Py} < 2\text{-CSNH}_2\text{Py}$ . The maximal sublimation enthalpy was observed for ethionamide, which, unlike other pyridinecarbothioamides has an ethyl substituent in the structure.

**Table 1.** The structural formula, molecular mass, thermophysical parameters and descriptor  $\Sigma E_{ad}/\alpha$  of the studied compounds

Compound	Structural formula	$M$	$(T_{fus} \pm 0.2)/\text{K}$	$\Delta_{fus}H^\circ(T_{fus}^\circ)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Sigma E_{ad}/\alpha$
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-CSNH <sub>2</sub> Py		166.24	435.9 (decomposed)	—	0.661
4-CSNH <sub>2</sub> Py		138.19	475.9 (decomposed)	—	0.528
2-CSNH <sub>2</sub> Py		138.19	407.0	25.3	0.535

**Table 2.** Coefficients of the Clausius-Clapeyron equation  $\ln p = A - B/T$  ( $R \geq 0.9990$ ) and values of vapor pressure at 373.15 K for the studied compounds

Compound	$\Delta T/\text{K}$	$A$	$B$	$p/\text{Pa}$
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-CSNH <sub>2</sub> Py	364.15–381.15	$51.8 \pm 0.60$	$19747 \pm 223$	0.32
4-CSNH <sub>2</sub> Py	373.15–394.15	$35.98 \pm 0.45$	$14028 \pm 173$	0.20
2-CSNH <sub>2</sub> Py	334.15–355.15	$30.85 \pm 0.38$	$10378 \pm 132$	20.63

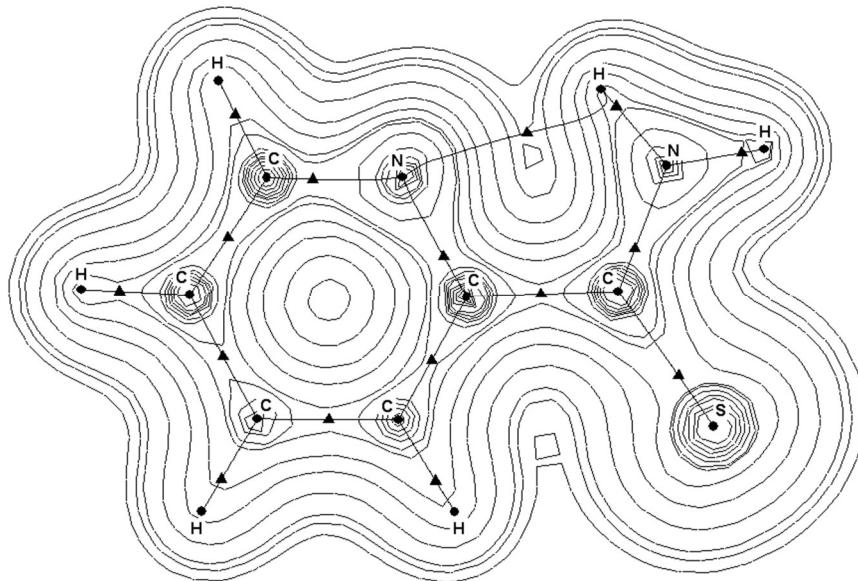
**Table 3.** Thermodynamic parameters of sublimation of the studied compounds

Compound	$\Delta_{sub}G^\circ(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sub}H^\circ(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{sub}S^\circ(298.15)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -4-CSNH <sub>2</sub> Py	$64.3 \pm 0.7$	$166.5 \pm 1.8$	$342.8 \pm 10.6$
4-CSNH <sub>2</sub> Py	$56.0 \pm 0.7$	$118.8 \pm 1.4$	$203.4 \pm 6.5$
2-CSNH <sub>2</sub> Py	$38.3 \pm 0.5$	$87.3 \pm 1.1$	$164.3 \pm 5.4$

The sublimation enthalpies of 2- and 4-isomers of pyridinecarbothioamide are lower than that of ethionamide and differ significantly from each other. The energy of the crystal lattice of 2-substituted pyridine is the lowest value among the studied substances. A compensation effect  $\Delta_{sub}H^\circ = f(T\Delta_{sub}S^\circ)$  with a correlation coefficient  $R = 0.9811$  was observed for the thermodynamic parameters of pyridinecarbothioamides sublimation. The increase in the intermolecular interaction energy raises the degree of order introduced into the solid structure, which, in its turn, leads to a sublimation entropy growth. The enthalpy contribution to the Gibbs energy associated with hydrogen bonding interactions, in this case, is the main determinant of the vapor pressure change in the studied compounds.

2-Pyridinecarbothioamide molecule forms four intermolecular hydrogen bonds, but its sublimation enthalpy has the lowest value among the studied objects. This is due to the formation of an intramolecular hydrogen bond and is typical of compounds with substituents at the position 2 of the aromatic ring.

To confirm the existence of this hydrogen bond in gas phase as well as to estimate its strength, the Bader analysis of periodic electron density was performed. Fig. 1 presents the electron density surface map with critical points of different types marked as circles. The existence of bond critical point between the nitrogen and hydrogen atoms confirms the stability of the intramolecular hydrogen bond in gas phase with the energy  $\sim 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



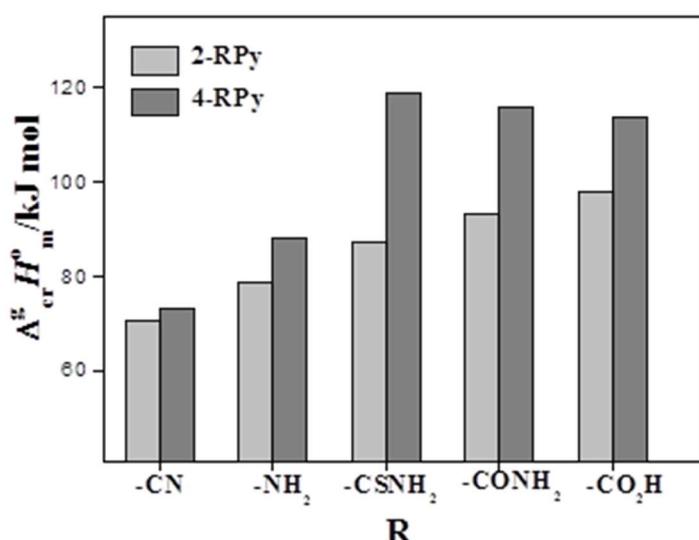
**Figure 1.** The isosurface map of calculated electron density in molecule of 2-pyridinethioamide. Bond critical points (*triangles*) indicate the interatomic interactions

We have tried to find a correlation between the sublimation thermodynamic functions and the physicochemical descriptor calculated using program package HYBOT-PLUS (Hydrogen Bond Thermodynamics) for the biologically active substances. To quantify the hydrogen bonding ability of the studied pyridinecarbothioamides, we used a descriptor  $\Sigma E_{ad}/\alpha$  that is the ratio of the sum of proton donor-acceptor enthalpy factors to the molecular polarizability (Table 1). The descriptor ( $\Sigma E_{ad}$ ) is the sum enthalpy acceptor and donor factors taken from the correlation equations, built on the basis H-bonding enthalpy analysis of various compounds. The

polarizability ( $\alpha$ ) mainly acts as a surrogate for molecular size. It is evident that with the increase in the molecule donor-acceptor ability to create hydrogen bonds the sublimation thermodynamic functions given in Table 3 also increase.

The results suggest that the vapor pressure lowering and the crystal lattice energy growth of the substances studied are mainly caused by the increase in the intermolecular interactions through hydrogen bonds. To identify the relationship between the sublimation thermodynamic parameters and the molecular structure, we have used the literature data about substituted pyridines having similar molecular structural properties with pyridinecarbothioamides. The diagram in Fig. 2 shows the enthalpy of sublimation of the isomers of 2- and 4-substituted pyridine investigated in the present study and the data obtained earlier.

As Fig. 2 indicates, in all of the pairs of isomers, the sublimation enthalpy of the pyridine derivatives with a substituent at the position 2 is lower than that in the compounds with the substituents in the position 4. Thus, the lattice energy of two isomers increases with the introduction of the substituents in the following order: -CN, -NH<sub>2</sub>, -CSNH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -COOH. It should be noted that the sublimation enthalpy of the pyridine derivatives with electronegative oxygen and sulfur atoms in the structure of substituents (-CSNH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -COOH) is higher than that of isomers with -CN and -NH<sub>2</sub> groups.



**Figure 2.** Enthalpies of sublimation of 2- and 4-isomers substituted of pyridine (2- and 4-RPy).  
 $R = -CN; -NH_2; -CSNH_2; -CONH_2; CO_2H$

This work was financially supported by the grant of the Russian Science Foundation (No. 14-13-00640).

**OL'KHOVICH M.V. PREPARATION OF INCLUSION COMPLEXES OF  
ANTIASTMATHIC COMPOUNDS WITH 2-HYDROXYPROPYL- $\beta$ -CYCLODEXTRIN  
IN A SOLID STATE**

**Ol'khovich M.V., Sharapova A.V., Blokhina S.V., Perlovich G.L.**  
Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS  
e-mail: omv@isc-ras.ru

*Inclusion complexation of 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin with biologically active compounds salinazid and vanilin isoniazid in solid state was prepared by the ball-milling method and characterized by differential scanning calorimetry, Fourier-transform infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction.*

Compounds salinazid (I) and vanilin isoniazid (II) are quite promising for developing drugs possessing a high antitubercular, antiasthmatic, broncholytic action that is not worse and sometimes is better than that of drugs currently used in medicine [1]. The main problem of creating dosage forms, parenteral and inhalation ones in particular, based on the above-mentioned compounds and their further use is the extremely low solubility of the latter in water solutions.

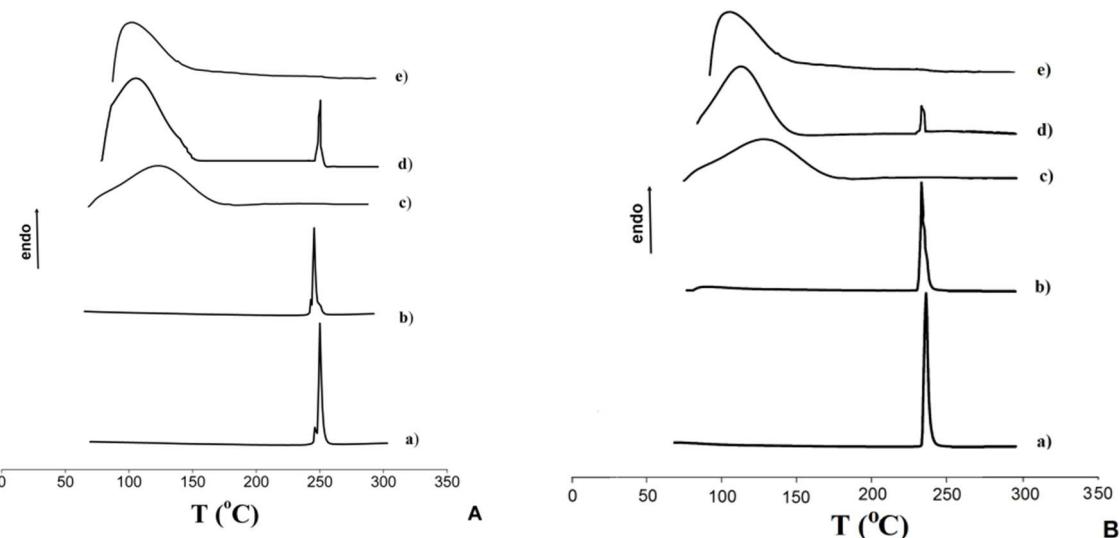
Modified cyclodextrin – 2-hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (2HP- $\beta$ -CD) includes seven *D*-glucopyranoside fragments containing hydroxypropyl groups in the sixth position. A hydrophobic cavity and good solubility in water provided by hydrophilic alcohol groups gives 2HP- $\beta$ -CD a unique ability of complexation with molecules of different organic substances of respective sizes and polarity. 2HP- $\beta$ -CD is widely used for drug encapsulation due to its inclusion ability, good solubility in water and low toxicity [2].

The aim of this work is to obtain inclusion complexes of biologically active compounds with 2HP- $\beta$ -CD in the solid state and systematically characterize them by IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, X-ray powder diffraction. This study is directed to provide an efficient approach to developing new biologically active compounds with improved water solubility and low toxicity.

Complexes compounds I, II with 2HP- $\beta$ -CD of 1:1M ratios were prepared by ball-milling method using a planetary micro mill Pulverisette 7 in 12 ml agate grinding jars with ten 5 mm agate balls at a rate of 600 rpm for 60 min. To exclude the influence of the sample preparation technique on the physicochemical properties of the guest molecules, pure compounds has been treated according to the same grinding procedure, omitting 2HP- $\beta$ -CD from the preparation. Physical mixtures compounds studied with 2HP- $\beta$ -CD (1:1 molar ratio) were prepared by gentle mixing of the accurately weighed components in a mortar with a spatula.

DSC curves of compounds I, II, 2HP- $\beta$ -CD and inclusion complexes are shown in Fig. 1 (A, B). The obtained curves of the pure components I and II show characteristic sharp endothermic peaks at 248.2°C ( $\Delta_{\text{fus}}H = 45.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and 236.7°C ( $\Delta_{\text{fus}}H = 49.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), which corresponds to the melting points of the crystalline drug [3].

After 60 min of milling temperature and the enthalpy of melting of compounds I and II decreased slightly (I –  $T_{\text{fus}} = 246.3^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 43.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; II –  $T_{\text{fus}} = 234.5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 48.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), which can be attributed to a small loss of crystallinity during milling. The DSC curves of the physical mixtures 1:1 molar ratio show two separate peaks corresponding to the melting peaks of the individual components. This is indicative of a heterogeneous mixture and is consistent with previously reported results for similar mixtures [4]. Consistent with the amorphous nature of 2HP- $\beta$ -CD, its thermal curve demonstrated a broad endothermic effect between 53°C and 150°C, attributed to the loss of water molecules in the cavity of the cyclodextrin [5]. The complete disappearance of the pure compounds melting peaks is indicative of an essential change in the substances structure and confirms the formation inclusion complexes.

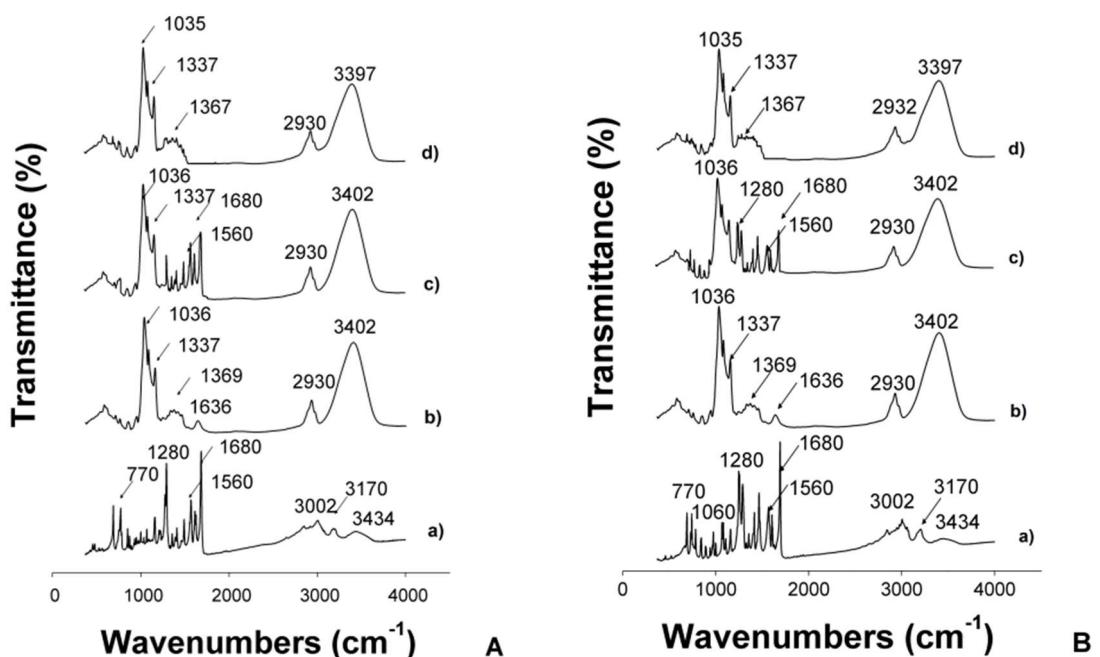


**Figure 1.** DSC curves of compounds I (A) and II (B): (a) – individual compounds; (b) – individual compounds after 60 min of milling; (c) – 2HP- $\beta$ -CD; (d) – physical mixtures; (e) – inclusion complexes

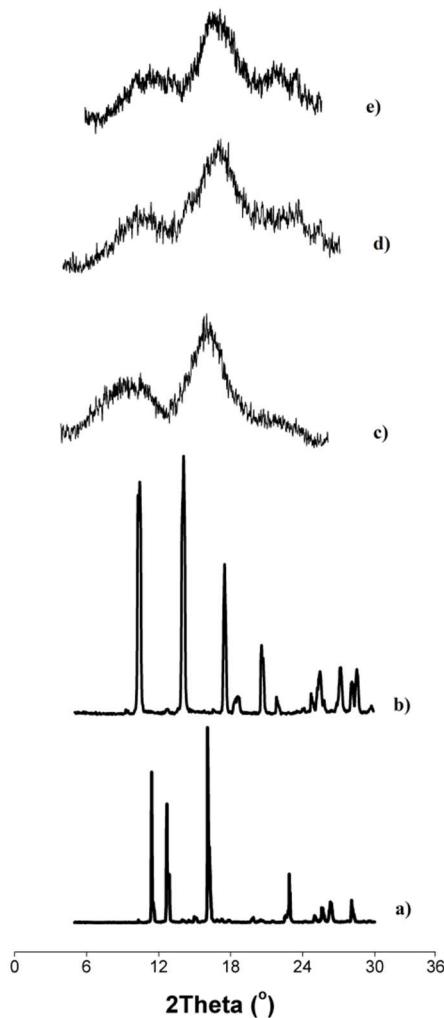
Variation in shape, shift, and intensity of the FT-IR absorption peaks of the guest and host molecules can provide a lot of information to confirm the formation of inclusion complexes [6]. The FT-IR spectra of pure components I, II (after 60 min of milling), 2HP- $\beta$ -CD, the physical mixtures and inclusion complexes with 2HP- $\beta$ -CD are shown in Fig. 2 (A, B). The IR spectra of compounds I and II show the stretching vibrations bands at 3434 cm<sup>-1</sup> (N–H, amide), 3002 cm<sup>-1</sup> (C–H, aromatic ring), 1560 cm<sup>-1</sup> (CO–NH, amide), 1680 cm<sup>-1</sup> (C=C, aromatic ring). Besides, the IR spectrum of the compound II presents a band at 1060 cm<sup>-1</sup>, assigned to the stretching vibrations of the C–O–C bond. No such band is observed for the drug I. The IR spectrum of the 2HP- $\beta$ -CD exhibits a broad band at 3402 cm<sup>-1</sup>, which belongs to the stretching vibrations of the H-bonded O–H hydroxyl groups. Other bands are located as follows: 2930 cm<sup>-1</sup> (C–H) stretching vibrations of the C–H bonds in the CH- and CH<sub>2</sub>-groups; 1636 cm<sup>-1</sup> (O–H, H-bonded) deformation vibrations of the O–H bonds in the C–O–H groups and in the water molecules; 1369 and 1337 cm<sup>-1</sup> (C–H, deformation vibrations in the CH<sub>2</sub>OH- and CHOH-groups); adsorption peak at 1036 cm<sup>-1</sup> (C–O–C). The FT-IR spectrum of the physical mixtures of 2HP- $\beta$ -CD with compounds I, II were essentially a superposition of the spectra of the two molecules. There are significant differences in the spectra of the inclusion complexes in comparison with the individual drugs. Almost all peaks of the individual drugs are flattened, indicating a strong intermolecular interaction between the drugs and the 2HP- $\beta$ -CD. Such, the low-frequency band (1680 cm<sup>-1</sup>) belonging to the C=C bond of the aromatic ring is not visible in the IR spectra of the complexes. The broad band of the O–H stretching vibrations observed in the spectrum of 2HP- $\beta$ -CD at 3397 cm<sup>-1</sup> is visible also in the complexes' spectra. The band at 1636 cm<sup>-1</sup> in the 2HP- $\beta$ -CD spectrum, which belongs to the crystallization water, is absent in the complexes' spectra. This indicates that the water molecules inside the cavity of 2HP- $\beta$ -CD have been replaced with the molecules of compounds, thus confirming the formation of the inclusion complex in the solid state.

X-ray powder diffraction is considered as a simple and useful method for the detection of inclusion complex in powder or microcrystalline states. If an intrinsic inclusion complex is formed, the diffraction pattern of the complex would be clearly distinct from the superposition of each of the components of the system [7]. XRD patterns for pure compounds (after 60 min of milling) and inclusion complexes are presented in Fig. 3.

The XRD patterns of compounds I ( $2\Theta = 11.4, 12.8, 16.2, 22.8, 26.3, 28.1$ ) and II ( $2\Theta = 10.4, 14.1, 17.5, 20.6, 25.5, 28.7$ ) indicating its crystalline nature. In contrast, 2HP- $\beta$ -CD was amorphous lacking crystalline peaks. The diffractogram of 2HP- $\beta$ -CD has the broad diffraction peaks at about  $2\Theta = 10.89$  and  $18.7$  indicate the disorder in the crystal structure at the large distances. Inclusion complexes of compounds studied indicate broad, diffuse peaks with low intensities and the complete disappearance of the principal diffraction peaks apparent in the XRD patterns of the studied compounds, which confirmed the formation of new solid phases with the amorphous structure. This fact, in turn, leads to the conclusion that inclusion complexes are formed.



**Figure 2.** FT-IR spectra of compounds I (A) and II (B): (a) – individual compounds; (b) – 2HP- $\beta$ -CD; (c) – physical mixtures; (d) – inclusion complexes



**Figure 3.** XRD spectra of compounds I (a) and II (b), 2-HP- $\beta$ -CD (c), inclusion complexes I – 2HP- $\beta$ -CD (d) and II – 2HP- $\beta$ -CD (e)

This work was supported by the grant of the Russian Foundation for Basic Research (No. [15-43-03085](#) r\_centre\_a).

- [1] V.L. Kovaleva, O.G. Kesarev, L.D. Smirnov, A.G. Chuchalin, N.I. Veselova, E.M. Noseikina. 1997, RU 990090.
- [2] S. Gould, R.S. Scott. *Food Chem. Toxicol.*, 2005. V. 43. P. 1451.
- [3] I.V. Terekhova. *Thermochim. Acta*, 2011. V. 526. P. 118.
- [4] S.V. Blokhina, A.V. Sharapova, M.V. Ol'khovich, T.V. Volkova, G.L. Perlovich. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015. V. 120. P. 1053.
- [5] A. Thomas, O. Paradkar, R. Nanda, P. Tupe, P. Sharma, R. Badhe, L. Kothapalli, A. Banerjee, S. Hamane, A. Deshpande. *Green Chem. Lett. Rev.*, 2010. V. 3. P. 293.
- [6] O.M. Păduraru, A. Bosînceanu, G. Tântaru, C. Vasile. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013. V. 52. P. 2174.
- [7] V. Nikolić, M. Stanković, A. Kapor, Lj. Nikolić, D. Cvetković, J. Stamenković. *Pharmazie*, 2004. V. 59. P. 845.

**PETROV A.A. CATALYTIC PYROLYSIS OF HEAVY OIL IN RESERVOIR  
CONDITIONS**

**Petrov A.A., Rakipov I.T, Sitnov S.A.**

Russian Federation, Kazan, Kazan (Volga region) Federal University  
e-mail: dobriy\_letchik@mail.ru

*In present work, pyrolysis of heavy oil by Ashal'cha field was investigated using catalysts based on iron. The experiments of viscosity measurement and pyrolysis were carried out on Anton Paar Physica MCR 302 rheometer with high pressure cell, because the instrument has series of advantages in compare with conventional reactors. With SARA method, molecular mass distribution (MALDI-TOF) and using oil model with HPLC the efficient of catalysts was proved. Using Mossbauer spectroscopy the «structure–property» for iron catalysts was estimated.*

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ  
В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ**

**Петров А.А., Ракипов И.Т., Ситнов С.А.**

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет  
e-mail: dobriy\_letchik@mail.ru

*В настоящей работе изучен пиролиз тяжелой нефти Ашальчинского месторождения с применением катализаторов на основе железа. Измерения вязкости нефти и опыты по пиролизу были проведены на реометре Anton Paar Physica MCR 302 с ячейкой высокого давления, поскольку данный прибор имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными реакторами. Методами SARA, молекулярно-массового распределения фракций (MALDI-TOF), а также использование модели нефти и ВЭЖХ была доказана эффективность катализаторов. С помощью мёссбауэровской спектроскопии дана оценка зависимости «структура – свойство» для железных катализаторов.*

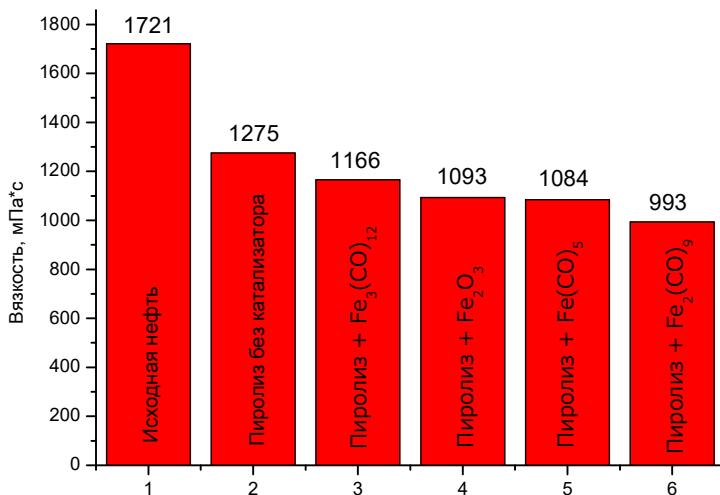
В настоящее время проблема добычи тяжелой нефти (ТН) является одной из основных в нефтегазодобывающей промышленности, поскольку запасы легкой нефти безостановочно истощаются. При этом Россия занимает лидирующее место по разведанным ресурсам тяжелых высоковязких нефтей (ТВН) и природных битумов (ПБ) после Канады и Венесуэлы. Основная часть ресурсов ТН в России приходится на Республику Татарстан (33%). Однако добыча при столь высоких запасах остаётся на достаточно низком уровне. В связи с этим большое количество исследований и разработок направлено на увеличение нефтеотдачи пластов, содержащих тяжелые нефти и битумы.

Известно большое количество тепловых (ВПГ, паротепловое воздействие, пароциклическое воздействие), газовых (закачка воздуха, углекислого газа, азота и др.), «холодных» методов (CHOPS, VAPEX), которые в той или иной мере позволяют эффективно разрабатывать месторождения с трудноизвлекаемыми запасами. Эффективность данных методов нередко увеличивают совместным использованием с катализаторами.

Целью работы было исследование эффективности соединений на основе железа (карбонилы, оксид железа, металлическое железо) в условиях, близких к пластовым, на эффективность снижения вязкости трудноизвлекаемых запасов. В качестве основного параметра, определяющим эффективность термокаталитического пиролиза тяжелой нефти, была использована вязкость. В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть Ашальчинского месторождения с динамической вязкостью 1700 мПа·с при 25°C.

Для изучения эффективности катализаторов на основе железа был использован ротационный реометр MCR 302 Anton Paar, который позволяет проводить измерения вязкости при различных температурах (от 25 до 400°C) и давлениях (до 150 бар).

На первом этапе нами исследовано воздействие температур и давлений на вязкость нефти. Показано, что при увеличении давления до 100 бар вязкость нефти возрастает на 32%. В работе проведено систематическое исследование процесса пиролиза (в атмосфере азота) образцов нефти при пластовых условиях ( $p = 50$  бар, температура 250°C). Изменение значения вязкости нефти до и после катализитического пиролиза представлены ниже на схеме.



**Схема.** Вязкость нефти до и после катализитического пиролиза с различными катализаторами

Для анализа структурных изменений во фракционном составе образцов нефти проведен SARA-анализ нефти. Было установлено, что наиболее эффективный катализатор по вязкости приводит к максимальному образованию насыщенной фракции. При этом следует отметить, что происходит разрушение не асфальтенов, как правило, а смол. Для оценки молекулярно-massового распределения фракций до воздействия катализаторов в процессе пиролиза и после использован метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI-TOF).

Обнаружено, что максимально эффективный катализатор приводит к существенному уменьшению молекулярной массы асфальтенов. При этом средняя молекулярная масса ароматической фракции остаётся практически неизменной.

Для сравнительного изучения воздействия катализаторов на основе железа была разработана модель, которая представляет смесь органических соединений моделирующих компоненты SARA-фракции нефти. Проведено исследование эффективности катализаторов на данной смеси при пластовых условиях ( $p = 50$  бар, температура 250°C). Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии были определены изменения в составе до и после термокатализитического воздействия.

В целом работа направлена на выявление общих зависимостей между структурой катализаторов и их эффективностью, оценкой состава фракций нефти, структурных изменений катализаторов в процессе пиролиза.

## **PLOTNIKOVA L.V. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF SERUM PROTEINS IN MULTIPLE MYELOMA**

**Plotnikova L.V.<sup>1</sup>, Ralys R.V.<sup>1</sup>, Vorozhtsova I.S.<sup>1</sup>, Garifullin A.D.<sup>2</sup>, Voloshin S.V.<sup>2</sup>, Uspenskaya M.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

<sup>2</sup>Russian Federation, Russian Scientific Research Institute of Hematology and Transfusiology  
e-mail: ljsja@mail.ru

*This paper presents a method for the determination of multiple myeloma using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The method consists in finding the temperature and enthalpy of denaturation of whey of blood of patients with the disease multiple myeloma and comparing the obtained values with those in the healthy group (control group), also determined using TGA kinetics of thermal degradation of lyophilized serum in patients and healthy. We found a statistically significant difference in temperature and enthalpy of denaturation between the control group and patients. Kinetics of thermal degradation also has a statistically significantly great.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЕЛКОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ БОЛЬНЫХ МНОЖЕСТВЕННОЙ МИЕЛОМОЙ**

**Плотникова Л.В.<sup>1</sup>, Ралис Р.В.<sup>1</sup>, Ворожцова Ю.С.<sup>1</sup>, Гарифуллин А.Д.<sup>2</sup>, Волошин С.В.<sup>2</sup>, Успенская М.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

<sup>2</sup>Россия, Санкт-Петербург, Российский научно-исследовательский институт гематологии и трансфузиологии Федерального медико-биологического агентства  
e-mail: ljsja@mail.ru

*В данной работе представлен метод определения множественной миеломы с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Метод заключается в нахождении температуры и энталпии денатурации сыворотки крови пациентов с заболеванием множественной миеломы и сравнении полученных значений с таковыми в группе здоровых (группа контроля), также определяется по методу ТГА кинетика термической деградации лиофилизированной сыворотки у больных и здоровых. Нами обнаружено статистически значимое отличие температуры и энталпии денатурации между контрольной группой и больными. Кинетика термической деградации также имеет статистически достоверно отличные параметры.*

Одна из наиболее актуальных областей термодинамики биологических соединений – изучение внутримолекулярных превращений биополимеров. Многие макромолекулы (белки, нуклеиновые кислоты, синтетические модели биополимеров) характеризуются высокой внутримолекулярной упорядоченностью, причем между отдельными состояниями

порядка возможны переходы, характер которых позволяет провести аналогию с процессами фазовых переходов в конденсированных средах. Такие переходы сопровождают выделение (поглощение) теплоты, количество которого зависит от числа и энергии разрываемых химических связей. Зная энталпию переходов, можно получить ценную информацию о структуре макромолекул, условиях стабильности структуры, механизмах и функциях макромолекул в биологических процессах. Аналогия конформационных превращений в биополимерах с фазовыми переходами типа плавления создает предпосылки для исследования этих процессов.

Множественная миелома (ММ) – злокачественная опухоль, морфологическим субстратом которой являются плазматические клетки (ПлК), продуцирующие моноклональный иммуноглобулин (ИГ) и/или легкие цепи иммуноглобулинов. Опухолевые клетки образуются вследствие поломок в генетическом аппарате нормальных ПлК, проходящих антигенную стимуляцию в лимфатических узлах. Далее патологические ПлК аккумулируются в костном мозге и продолжают бесконтрольное деление, образуя очаги поражения костной ткани. В норме ПлК вырабатывают различные типы ИГ ( $IgA$ ,  $IgD$ ,  $IgE$ ,  $IgG$  и  $IgM$ ), которые циркулируют в крови. При патологическом процессе клон одной и тоже клетки продуцирует однотипный класс ИГ, который определяет вариант ММ. Тип ИГ отличается по форме и размерам, так  $IgD$  и  $IgE$  представлены мономерной,  $IgA$  – димерной,  $IgG$  – пентамерной формой. Патологический ИГ, секretируемый опухолевыми ПлК, называют моноклональным белком или М-протеином, который состоит из двух пар компонентов: легких и тяжелых цепей. Тяжелые цепи однотипны, в то время как, легкие цепи представлены каппа или лямбда вариантом. Таким образом, каждый из типов ИГ имеет подтип каппа или лямбда. Количество патологического белка и вариант ММ устанавливается при помощи электрофореза и иммунофиксации белков сыворотки крови, основанных на перемещении протеиновых молекул различной массы в стационарном электрическом поле и взаимодействии со специфическими моноклональными антителами, соответственно.

Целью настоящей работы является определение температурного профиля денатурации белков сыворотки крови у больных множественной миеломой.

Объектом исследования служила сыворотка крови больных множественной миеломой и здоровых доноров (контрольная группа). Сыворотка крови – плазма, лишенная фибриногена. Количество остальных белков в сыворотке остается неизменным, но за счет отсутствия фибриногена значительно увеличивается стабильность жидкого состояния сыворотки и эффективность проведения ее анализа.

Как показано в работах [1, 2], существует значимое отличие в значениях температур и энталпий денатурации белка сыворотки между контролем и патологически изменённой сывороткой. Для экспериментального нахождения температур и энталпий денатурации белков патологически изменённой сыворотки использовался метод ДСК. При этом денатурация белков сыворотки производилась и для образцов, полученных от контрольной группы. Сравнение показателей для контрольных образцов сыворотки и сыворотки больных ММ осуществлялось по величинам избыточной теплоёмкости, температуры денатурации и изменения энталпии конформационного перехода. Измерения проводили в температурном диапазоне 5–92°C со скоростью сканирования 2 К·мин<sup>-1</sup> в калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Калориметр калибровали по температуре и энталпии с использованием высокочистых веществ (адамантана, Bi, In, Zn, Sn, CsCl чистотой 99.999%) по их характеристикам плавления.

По результатам ДСК-исследований было установлено, что образцы сыворотки контрольной группы имеют один узкий пик денатурации при температуре (64.5±0.4)°C с энталпией денатурации (0.36±0.06) Дж·г<sup>-1</sup>. В то же время образцы сыворотки больных ММ

имеют широкий двугорбый пик в диапазоне 54–81°C с максимумами при температурах (70.0±0.5) и (78.0±0.5)°C и энталпийей денатурации 3.55±0.05 Дж·г<sup>-1</sup>.

Установлено, что энталпия денатурации белков в составе сыворотки больных ММ превышает таковую в образцах контрольной группы на один порядок. Температура денатурации в образцах больных ММ существенно сдвинута в сторону более высоких значений относительно образцов из контрольной группы. Представленные в работе данные указывают на возможность применения метода ДСК для выявления патологического белка при ММ.

Метод ТГА использовался нами для определения кинетики термической деградации белков лиофилизованной сыворотки как больных ММ, так и контрольной группы. Взаимодействие макромолекул с водой оказывает решающее воздействие на вторичную и третичную структуры биополимеров, а также определяет надмолекулярную организацию макромолекул. Было показано, что энергия активации процесса декомпозиции белков сыворотки при ММ существенно отличается от таковой в группе контроля. Измерения проводились с использованием прибора TG Libra F1 (Netzsch, Германия) в температурном диапазоне 25–950°C при нагреве со скоростями 5, 10 и 20 К·мин<sup>-1</sup> и расходе газа 40 мл·мин<sup>-1</sup>.

Представленные в работе данные указывают на возможность применения метода ДСК и ТГА для скринингового выявления патологического белка при ММ.

[1] N.C. Garbett, et al. *Experimental and Molecular Pathology*, 2009. V. 86. P. 186.

[2] A. Michnik, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. V. 102. P. 57.

## **POPOVA E.N. THERMAL ANALYSIS AND DSC SEMICRYSTALLINE POLYIMIDE MATERIALS MODIFIED WITH CARBON NANOPARTICLES**

**Vaganov G.V., Popova E.N., Didenko A.L., Smirnova V.E., Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Ivan'kova E.M., Moskalyuk O.A.**

Russian Federation, Saint Petersburg, Institute of Macromolecular Compounds of RAS

e-mail: popovaen@hq.macro.ru

*Composite materials in the form of fibers, moldings, carbon fiber reinforced plastics based on the semicrystalline polyimide, modified by carbon nanotubes and nanofibers were obtained. In the present work an influence of carbon nanoparticles on the properties of the polyimide matrix were studied by TGA, DSC and mechanical testing. It was revealed by DSC analysis that the introduction of carbon nanoparticles in the polyimide matrix results in acceleration of the polymer crystallization process. Introduction of carbon nanotubes in a semicrystalline polyimide also leads to increasing strength and modulus of the fibers.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ДСК ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

**Ваганов Г.В., Попова Е.Н., Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Юдин В.Е., Светличный В.М., Иванькова Е.М., Москалюк О.А.**

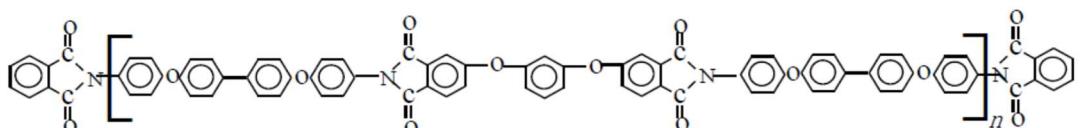
Россия, Санкт-Петербург, Институт высокомолекулярных соединений РАН

e-mail: popovaen@hq.macro.ru

*Композитные материалы в виде волокон, молдингов и углепластиков были получены на основе частично-кристаллического полииамида, модифицированного*

углеродными нанотрубками и нановолокнами. В работе проведено исследование влияние углеродных наночастиц на свойства полиимидной матрицы методами ТГА, ДСК и изучением механических свойств материалов. С помощью ДСК анализа установлено, что введение углеродных наночастиц в полиимидную матрицу приводит к ускорению процесса кристаллизации полимера. Введение углеродных нанотрубок в частично кристаллический полиимид приводит к повышению прочности и модуля упругости волокна.

В течение последних трех десятилетий увеличенная потребность в высокотехнологичных отраслях промышленности (авиационная, аэрокосмическая, судо- и автомобилестроение, микро- и наноэлектроника и приборостроение) является движущей силой для развития новых полимерных систем и материалов сочетающих в себе тепло- и термостойкость с хорошей износстойкостью, стабильностью размеров, высокой химической и радиационной стойкостью, низкой горючестью, изолирующими свойствами и способностью к переработке обычными способами характерными для стандартных термопластов (экструзия, литье под давлением и т.д.). Все характеристики, упомянутые выше, присущие частично-кристаллическим полиимидным полимерным материалам [1, 2]. Характерной особенностью данных полиимидов является их способность кристаллизоваться из расплава. Кристаллизующиеся термопластичные полиимиды сочетают положительные свойства термопласта – высокую вязкость разрушения матрицы с повышенной теплостойкостью за счет формирования кристаллической структуры в объеме полимера. Иными словами использование частично-кристаллических полиимидных полимеров позволяет значительно увеличить реальную область рабочих температур, по сравнению с аморфными аналогами. Однако процесс кристаллизации таких полимеров происходит достаточно продолжительное время. Один из возможных способов повлиять на скорость процесса кристаллизации, а также механические свойства является модификация полимерных материалов углеродными наночастицами [3–5]. Таким образом, целью данной работы является исследование влияние введение углеродных наночастиц на процесс кристаллизации и механические свойства полиимидных материалов (молдингов, волокон, углепластиков), получаемых на основе частично-кристаллического полиимida (РОДФО)ФИ (поли-[4,4'-бис(4''-N-фенокси)дифенил]имид 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензол;):



(РОДФО)ФИ

Для модификации полиимida использовали одностенные углеродные нанотрубки ОСУНТ (Институт проблем химической физики РАН, Россия) и углеродные нановолокна VGCF (Showa Denko, Япония).

Для получения волокон и молдингов использовали двухшнековый микроэкструдер DSM Xplore (Нидерланды) со специальной приставкой DSM Film Device Machine и Micro Injection Moulding Machine, соответственно.

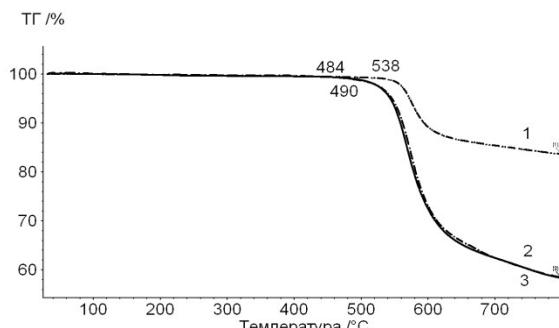
Углепластики были получены методом электростатического распыления наномодифицированных полиимидных порошковых композиций на однонаправленную углеродную ткань Элур П 0.08 (Россия) с последующим каландрированием и прессованием при температуре 360°C.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TG 209 F1 (NETZSCH, Германия), в атмосфере аргона при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . По результатам испытаний определяли значения остаточной массы образцов при нагревании до  $800^{\circ}\text{C}$ , а так же значения температуры начала разложения ( $\tau_1$ ), при которой потеря массы образцов в процессе нагревания достигает 1%.

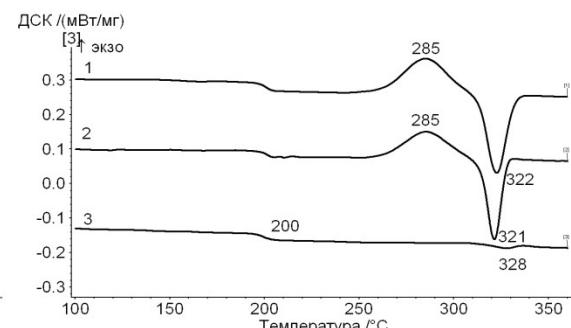
Температуры стеклования, плавления и кристаллизации определяли методом ДСК с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия), скорость сканирования  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

По данным ТГА образцов (РОДФО)ФИ термодеструкция для молдингов и волокон в атмосфере аргона начинается при температурах выше  $490^{\circ}\text{C}$ . В случае углепластиков термостойкость возрастает и величина  $\tau_1$ , достигает  $538^{\circ}\text{C}$  (рис. 1).

В соответствии с ДСК-анализом, при нагревании аморфных волокон, полученных из полииамида, модифицированного углеродными нанотрубками, появляется пик кристаллизации в области  $285^{\circ}\text{C}$ , в то время как для не модифицированного полииамида такого пика не наблюдается (рис. 2). Аналогичная картина прослеживается для молдингов при введении 1 и 3% VGCF в полииамидную матрицу (рис. 3а). Кроме того, введение VGCF приводит к ускорению процесса кристаллизации примерно в 2 раза на ДСК-кривой, полученной при изотермической выдержке при  $280^{\circ}\text{C}$  (рис. 3б). Таким образом, можно предположить, что используемые в данной работе углеродные наночастицы действуют как инициаторы кристаллизации.



**Рис. 1.** ТГ-кривые образцов на основе полииамида (РОДФО)ФИ: 1 – углепластик; 2 – волокно; 3 – молдинг



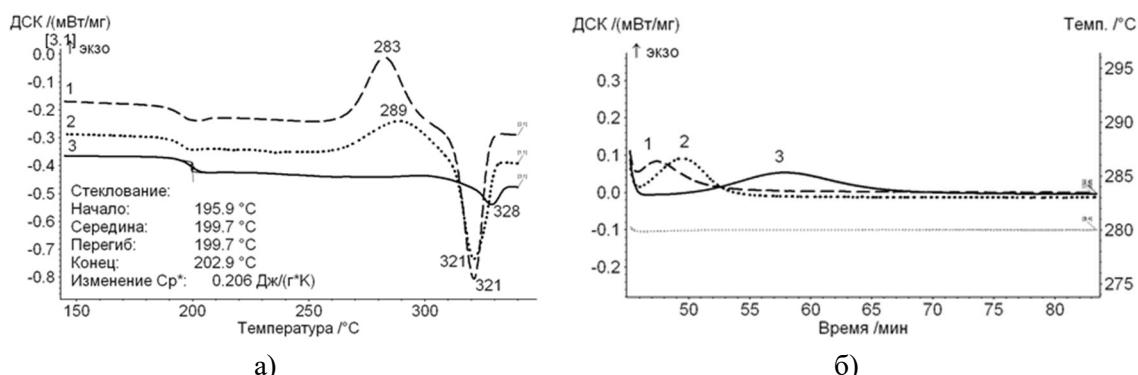
**Рис. 2.** ДСК-кривые волокон, полученных на основе полииамида (РОДФО)ФИ, модифицированного ОСУНТ в количестве 0.05% (1), 0.1% (2), 0% (3)

Механические свойства образцов были испытаны на универсальной разрывной машине Instron 5940 (США) с рабочей длинной образцов – 30 мм и скоростью растяжения –  $10 \text{ mm}\cdot\text{мин}^{-1}$ . По результатам испытания определялись следующие характеристики: модуль упругости  $E$ , прочность  $\sigma$  и деформация до разрыва  $\varepsilon$ . Исследование механических свойств различных полииамидных материалов (волокон, молдингов и углепластиков) показало, что введение уже 0.05% ОСУНТ в кристаллизующиеся полииамиды приводит к увеличению разрывной прочности примерно на 20% и незначительному повышению модуля упругости (табл. 1), тогда как для молдингов и углепластиках введение 1 и 3% VGCF в полииамидную матрицу не оказывает существенного влияния на механические свойства.

**Таблица 1.** Механические свойства волокон полиимида (РОДФО)ФИ модифицированного ОСУНТ

Образец	Прочность $\sigma$ , МПа	Деформация до разрыва $\epsilon$ , %	Модуль упругости $\sigma$ , ГПа
(РОДФО)ФИ	$138 \pm 11$	$104 \pm 13$	$2.82 \pm 0.07$
(РОДФО)ФИ + 0.1% ОСУНТ	$160 \pm 11$	$90 \pm 22$	$3.0 \pm 0.07$
(РОДФО)ФИ + 0.05% ОСУНТ	$163 \pm 15$	$93 \pm 14$	$3.0 \pm 0.15$

На основе частично-кристаллического термопластичного полиимида (РОДФО)ФИ, модифицированного углеродными нанотрубками и нановолокнами, были получены композиционные материалы в виде волокон, молдингов и углепластиков, которые характеризуются высоким уровнем термостойкости (интенсивная термодеструкция в инертной атмосфере начинается при температурах выше  $540^{\circ}\text{C}$ ). Показано, что углеродные наночастицы действуют как инициаторы кристаллизации, причем, введение их даже в незначительных количествах (0.05%) в полиимид (РОДФО)ФИ приводит к увеличению прочности материала на 20%.



**Рис. 3.** ДСК-кривые молдингов, полученных на основе полиимида, модифицированного VGCF в количестве 1% (1), 3% (2), 0% (3): а) при нагревании; б) при изотермической выдержке при  $280^{\circ}\text{C}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 16-03-00501) и Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.Z50.31.0002).

- [1] M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, L.A. Laius. *Polyimides-Thermally Stable Polymers*. New York, 1987.
- [2] В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев. *Высокомолек. соед. Сер. Б*, 2003. Т. 45. № 6. С. 984.
- [3] Д.Ю. Шитов, А.Л. Чуловская, Т.П. Кравченко, Э.Г. Раков. *Успехи в химии и химической технологии*, 2012. Т. XXVI. № 4. С. 131.
- [4] В.Е. Юдин, В.М. Светличный. *Российский химический журнал*, 2009. Т. 53. № 4. С. 75.
- [5] V.E. Yudin, A.Y. Feldman, V.M. Svetlichnyi et al. *Composites Science and Technology*, 2007. V. 67. P. 789.

**POPOVA E.N. THERMAL AND DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS OF MULTIBLOCK POLY(URETHANE-IMIDE)S WITH DIFFERENT EXTENTION OF AROMATIC BLOCKS**

**Smirnova V.E., Popova E.N., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V.**

Russian Federation, Saint Petersburg, Institute of Macromolecular Compounds RAS  
e-mail: popovaen@hq.macro.ru

*Multiblock segment poly(urethane-imide)s with different extention of aromatic blocs were synthesized. Properties of film samples of this polymers were investigated by DSC, TGA and DMA methods. It was shown by experiments that these copolymers demonstrated the properties of thermoelastoplastic.*

**ТЕРМИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНИМИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ  
ПРОТЯЖЕННОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ БЛОКОВ**

**Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В.**

Россия, Санкт-Петербург, Институт высокомолекулярных соединений РАН  
e-mail: popovaen@hq.macro.ru

*Синтезированы мультиблочные сегментные полиуретанимиды с различной протяженностью ароматических блоков. Свойства пленочных образцов этих полимеров исследованы методами ДСК, ТГА и ДМА. Экспериментально показано, что такие сополимеры демонстрируют свойства термоэластопластов.*

При синтезе блочных сополимеров оказывается возможным комбинировать макроскопические свойства двух различных полимеров в одном материале.

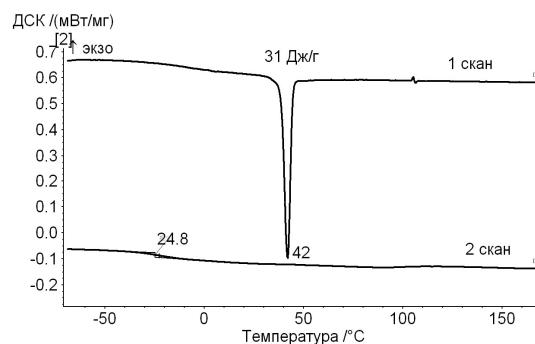
Настоящая работа относится к проблеме химической модификации термопластичных полиимидов, содержащих жесткий блок полиимидного мономера и блок гибкоцепного полимера, термодинамически не совместимые, в целях разработки на их основе термоэластопластов, то есть полимерных материалов, обладающих в условиях эксплуатации высокоэластическими свойствами, характерными для эластомеров, а при повышенных температурах переходящие в вязкотекучее состояние и перерабатывающиеся подобно термопластам. В рамках этой проблемы синтезированы мультиблочные (сегментные) полиуретанимиды с различной протяженностью ароматических блоков на основе ароматического диангидрида Р, ароматического диамина СОДп и терминированных толуилендиизоцианатом простого (2300ТДИ) и сложного алифатического эфира (2700ТДИ) /1,2/. Пленочные образцы, отлитые из синтезированных полимеров, исследованы методами ТГА, ДСК и ДМА.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе TG 209 F1 (NETZSCH, Германия), в атмосфере аргона при скорости подъема температуры 10°/мин.

Термостойкость полимеров оценивалась по температурам, при которых образец теряет 5 и 10% массы ( $\tau_5$  и  $\tau_{10}$ ). При увеличении доли ароматических блоков с 0.26 до 0.53 термостойкость полимеров смещается в высокотемпературную область на 10 – 20° С - в интервале температур 290 – 360°С. На образцах полиуретанимидов на основе 2300ТДИ температура  $\tau_{10}$  на 30°С выше, чем на основе 2700ТДИ.

Температуры стеклования ( $T_g$ ), плавления и кристаллизации определяли методом ДСК с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия), скорость сканирования 10°C·мин<sup>-1</sup>.

На образцах полимеров с низкой (0.26) долей ароматических блоков на ДСК-кривых (рис. 1) при первом сканировании наблюдаются эндотермические эффекты, обусловленные плавлением кристаллической фазы, образованной гибкими алифатическими блоками, а при втором сканировании – скачок теплоемкости в интервале температуры стеклования алифатической фазы.



**Рисунок 1.** ДСК-кривые полиуретанимода (Р-2700ТДИ-Р 2700ТДИ-Р) (СОДп), доля ароматических блоков – 0.26

При исследовании образцов полиуретанимидов с высоким содержанием ароматических блоков плавление кристаллической фазы не наблюдается, а температура стеклования алифатической фазы смешается на 5°С в отрицательную область. По-видимому, с ростом содержания в исследованных полимерных системах ароматических блоков кристаллизация алифатических блоков подавляется.

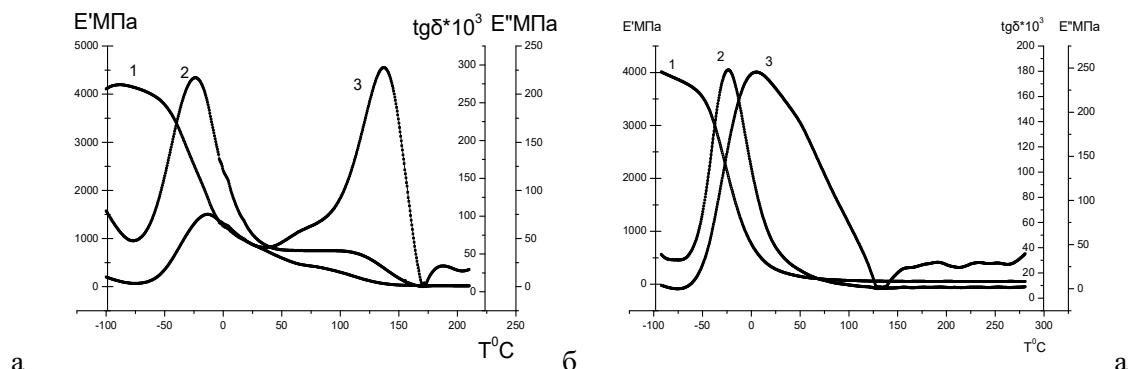
Химическая структура алифатических блоков отчетливо влияет на свойства полиуретанимидов. При замене сложного эфира 2700ТДИ на простой 2300ТДИ степень кристалличности образцов с той же долей ароматических блоков, оцененная по площади пика плавления – значительно уменьшается, а температуры стеклования смешаются на 20°С в отрицательную область температур.

Температурные зависимости динамических модуля упругости ( $E'$ ), модуля потерь ( $E''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) были сняты на плёночных образцах на установке динамического механического анализа DMA 242 C (NETZSCH, Германия). Измерения проводились на частоте 1 Гц, амплитуда деформации плёнок 0.1%, скорость подъема температуры 5°С·мин<sup>-1</sup> в диапазоне от -100°С до разрушения образца или перехода в вязкотекучее состояние. Температуру стеклования ( $T_g$ ) пленочных образцов определяли по температуре максимума  $\tan \delta$ .

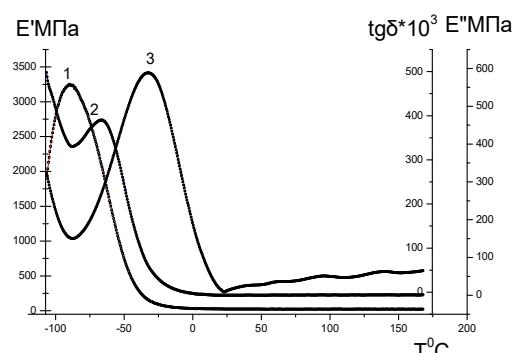
Температурные зависимости модуля упругости ( $E'$ ), модуля потерь ( $E''$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), динамических механических параметров пленочных образцов полиуретанимидов с высокой (0.53) долей ароматических блоков, характеризуются двумя пиками или перегибами, отвечающими за размораживание сегментов алифатических и ароматических блоков (рис. 2а). Это указывает на то, что жесткоцепной и гибкоцепной полимеры в блоках полиуретанимida ведут себя независимо, их сегменты несовместимы.

При уменьшении доли ароматических блоков их несовместимость ослабляется, на что указывает преобразование двух пиков на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  в один широкий пик с перегибами, отвечающими за частично совместимые и несовместимые фазы. При повышении температуры эксперимента выше  $T_g$  алифатической фазы, благодаря наличию ароматических блоков, полимеры переходят в высокоэластическое состояние с сохранением модуля упругости практически постоянным, так называемое плато каучукоподобной высокоэластичности переходящее в вязкотекучее состояние (рис. 2б). На

образце с низкой (0.26) долей ароматических блоков (рис. 3) наблюдается один низкотемпературный пик на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$ , отвечающий за размораживание алифатических блоков, и плата каучукоподобной эластичности, переходящее в вязкотекучее состояние при более низкой температуре, чем в случае образца с более высокой долей ароматических блоков (0.45).



**Рисунок 2.** DMA-кривые полиуретанимода (СОДп-Р-2300ТДИ-Р-СОДп)(Р-СОДп-Р) 1 – Е', 2 –  $\text{tg}\delta$ , 3 – Е'', доля ароматических блоков – 0.53



**Рисунок 3.** DMA-кривые полиуретанимода (Р-2300ТДИ -Р 2300ТДИ -Р)(СОДп) 1 – Е', 2 –  $\text{tg}\delta$ , 3 – Е'', доля ароматических блоков – 0.26

Проведенные исследования продемонстрировали, что синтезированные полимеры характеризуются такими параметрами, как температуры стеклования в отрицательной области температур, широкое плата каучукоподобной эластичности с низкими значениями модуля упругости, переходящее в вязкотекучее состояние. Это указывает, что в результате работы получены полимеры, обладающие признаками термоэластопластов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант N 16-03-00501).

- [1] В.Е. Юдин, В.Е. Смирнова, А.Л. Диденко, Е.Н. Попова, И.В. Гофман, А.В. Зарбуев, В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев. *ЖПХ*, 2013. Т. 86. № 6. С. 979.
- [2] V.E. Yudin, A.N. Bugrov, A.L. Didenko, V.E. Smirnova, I.V. Gofman, S.V. Kononova, R.V. Kremnev, E.N. Popova, V.M. Svetlichnyi, V.V. Kudryavtsev. *Polym. Sci. Ser. B*, 2015. V. 56. № 6. P. 919.

# **ROGOZINA A.A. DSC APPLICATION FOR THE STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ENERGETIC MATERIALS**

**Rogozina A.A., Milekhin Yu.M., Koptelov A.A., Matveev A.A., Baranets Yu.N.**

Russian Federation, Dzerzhinsky, Moscow region, Federal Centre for Dual-Use Technologies

«Soyuz»

e-mail: [fcdt@monnet.ru](mailto:fcdt@monnet.ru)

*Research results of thermal degradation of HMX and a composition containing nitrate esters are presented that were obtained by differential scanning calorimetry at various pressures and heating rates. The discovered kinetic parameters were compared with published data obtained in the study of thermal explosion.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ДСК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**Рогозина А.А., Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Матвеев А.А., Баранец Ю.Н.**

Россия, Московская обл., г. Дзержинский, Федеральный центр двойных технологий

«Союз»

e-mail: [fcdt@monnet.ru](mailto:fcdt@monnet.ru)

*Приведены результаты исследования термического разложения октогена и композиции, содержащей нитроэфиры, методом дифференциальной сканирующей калориметрии при различных давлениях и скоростях нагрева. Найденные кинетические параметры сопоставлены с литературными данными, полученными при исследовании теплового взрыва.*

Термическое разложение энергетических материалов (ЭМ) является сложным многостадийным процессом, протекающим с образованием реакционноспособных газообразных продуктов. В ходе разложения они могут реагировать и между собой, и с веществами, остающимися в конденсированной фазе. Протекание вторичных реакций, а также испарение (сублимация) исходного материала приводят к зависимости теплового потока, регистрируемого методом ДСК, от ряда физических факторов и конструктивных особенностей прибора. К их числу относятся скорость истечения газов из зоны реакции, геометрия и материал измерительных ячеек, способ упаковки образца, условия теплообмена, давление окружающего газа и т.д. Различие условий измерения – одна из основных причин больших разбросов в оценке кинетических параметров термического разложения ЭМ, полученных в разных лабораториях. В качестве индикатора различий в условиях измерений может быть использована удельная энталпия разложения образца  $\Delta H_d$ . Значения  $\Delta H_d$  для октогена (HMX), приведенные в работах [1–8], составили от 1126 до 2077 Дж·г<sup>-1</sup>. Все данные [1–8] получены в инертной среде при атмосферном давлении методом ДСК, но на разных приборах, отличающихся конструкцией измерительных ячеек. Еще более широкий разброс оценок получен в этих работах для энергии активации процесса разложения HMX – от 117 до 588 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Влияние конструктивных особенностей ДСК и условий измерения на кинетику термического разложения ЭМ рассмотрено в докладе на конкретных примерах.

Объектами исследования являлись порошкообразные промышленные образцы HMX со средним размером частиц 60 мкм, а также модельная композиция K-1 на основе полиуретанового каучука, пластифицированного нитроэфирами (основной компонент пластификатора – нитроглицерин [9]), содержащая октоген и перхлорат аммония.

Эксперименты проводили на совмещенном TGA/DSC термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments) и дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 HP (Netzsch). Первый из этих приборов позволяет изучать процесс разложения в открытых измерительных ячейках (тиглях) при атмосферном давлении. Второй прибор дает возможность проводить исследование физико-химических процессов в материалах при давлениях до 150 бар (в алюминиевых перфорированных тиглях), а также с использованием герметично закрытых тиглей из титана и нержавеющей стали. Во всех опытах через зону реакции протекал чистый азот (99.999% N<sub>2</sub>) с расходом 100 мл·мин<sup>-1</sup>.

Примеры кривых термического разложения октогена, средние значения тепловых эффектов  $\Delta H_d$  при разных давлениях ( $p$ ) и скоростях нагрева ( $b$ ), а также кинетические параметры (энергия активации  $E$  и предэкспоненциальный множитель  $A$ ) представлены в докладе. Значения  $\Delta H_d$ , измеренные в открытых тиглях на SDT Q600 при атмосферном давлении при  $b \leq 1$  К·мин<sup>-1</sup> лежат в пределах 1050–1230 Дж·г<sup>-1</sup>. Однако, при увеличении скорости нагрева до 10 К·мин<sup>-1</sup> разложение октогена протекает в расплаве и тепловой эффект возрастает до 2000 Дж·г<sup>-1</sup>.

Увеличение давления азота над тиглями с перфорированными крышками от 3 до 50 бар при  $b = 1.0$  К·мин<sup>-1</sup> привело к возрастанию  $\Delta H_d$  с 1800 до 2400 Дж·г<sup>-1</sup>.

В герметичных стальных тиглях объемом  $V = 30$  мкл степень заполнения (отношение исходной массы образца  $m_0$  к объему  $V$ ) не превышала 0.067 г·см<sup>-3</sup>; применение больших степеней заполнения может приводить к разрушению измерительной ячейки и выходу прибора из строя. Максимальное давление в герметичном тигле оценить затруднительно, т.к. неизвестен состав конечных продуктов. Среднее значение  $\Delta H_d$  при  $b = 0.1$ –1.0 К·мин<sup>-1</sup> составило около 2400 Дж·г<sup>-1</sup>.

Для описания кинетики разложения использовано кинетическое уравнение вида:

$$d\alpha/d\tau = Af(\alpha)\exp[-E/(RT)], \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень превращения,  $\tau$  – время,  $f(\alpha)$  – «реакционная модель»,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Энергию активации определяли методами Озава-Флинна-Уолла ( $E_1$  – среднее значение в диапазоне  $\alpha = 0.1$ –0.9) и Киссинджера ( $E_2$ ) [10]; во всех случаях в кинетических расчетах использован диапазон скоростей нагрева  $b = 0.1$ –1.0 К·мин<sup>-1</sup>. Значения  $A$  найдены чисто формально в предположении модели реакции первого порядка:  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ .

Экзотермические пики, полученные на приборе SDT Q600 (открытые тигли, атмосферное давление), сильно «размыты» из-за высокого термического сопротивления в системе печь-тигель-образец и не могут быть использованы для построения модели реакции. Искажающая роль термического сопротивления подробно проанализирована в работе [11].

С повышением давления скорость термического разложения НМХ существенно возрастает, пики тепловыделения на кривых ДСК сдвигаются в область более низких температур.

Для обработки данных ДСК и ODTX (One Dimension Time to Explosion – система для измерения индукционного периода воспламенения ЭМ на шарообразных образцах диаметром 1.27 см) в работах [12] и [13] использована расширенная модель Prout-Tompkins, согласно которой  $f(\alpha)$  в формуле (1) имеет вид:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n [1 - j(1 - \alpha)]^m. \quad (2)$$

В работе [12] при исследовании НМХ методом ДСК получены следующие параметры:  $E = 164.42$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $A = 3.806 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $n = 320$ ,  $m = 0.635$ ,  $j = 0.99$ . Сравнение с нашими данными, полученными в негерметичных тиглях при внешнем давлении 50 бар,

приведено в докладе. Даже при величине  $\Delta H_d$ , равной 4000 Дж·г<sup>-1</sup>, принятой в расчетах, наши экспериментальные пики значительно уже и выше. Значение энергии активации, полученное в серии опытов при этом давлении ( $E_1 \approx 155$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E_2 \approx 153$  кДж·моль<sup>-1</sup>), сравнительно немного отличается от полученного при описании экспериментов ODTX с образцами HMX диаметром 1.27 см (~158 кДж·моль<sup>-1</sup>) [13].

В работе [13] в серии опытов ODTX с HMX получены следующие параметры уравнения (2):  $n = 0$ ;  $m = 1$ ;  $j = 0.999999999$ ;  $A = 9.09 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>. По сравнению с нашими экспериментальными данными ДСК, полученными в герметичных тиглях, пики ODTX, рассчитанные при этих параметрах, имеют значительно более высокую амплитуду и реализуются при более низких температурах (на 15–20 К при  $b = 0.1$ –1.0 К·мин<sup>-1</sup>). Это связано, конечно, с существенным различием степеней заполнения  $m_0/V$  в ODTX и ДСК. В ODTX она составляла 0.95–0.98 от максимальной плотности HMX [14], что, как уже отмечено выше, в классических ДСК недостижимо.

Основная часть тепловыделения при разложении октогена и ряда других ЭМ, по-видимому, реализуется в конденсированной фазе; реакция разложения, как правило, одностадийная. При наличии в сложных композициях ЭМ компонентов, летучих при относительно низких температурах, вид термограмм ДСК существенно изменяется.

Термическое разложение композиции K-1, содержащей нитроэфиры, протекает в две стадии, первая из которых – выделение нитроэфиров в отдельную фазу, их испарение и разложение [9]. На кривой, полученной на приборе SDT Q600 при атмосферном давлении и  $b = 10$  К·мин<sup>-1</sup> в открытом тигле, пик, соответствующий разложению нитроэфира, отсутствует, тепловые эффекты разложения и испарения практически компенсируют друг друга (избыток тепла не успевает передаться тиглю). Наблюдаемый пик с максимумом при  $T \approx 239^\circ\text{C}$  соответствует разложению энергетических компонентов в составе K-1. На ДСК-кривых, полученных на приборе DSC 204 HP с использованием герметично закрытого тигля из титана (степень заполнения 0.05 г·см<sup>-3</sup>), разделение пиков, соответствующих разложению нитроэфиров и остальных компонентов K-1, выражено наиболее наглядно. Максимумы пиков соответствуют ~139 и 239°C. Среднее значение энергии активации термического разложения нитроэфирного компонента по результатам измерений в герметичных тиглях ( $b = 0.1$ –1.0 К·мин<sup>-1</sup>) составило ~113 кДж·моль<sup>-1</sup>.

В условиях системы ODTX (герметичная система с высокой степенью заполнения) при тепловом эффекте разложения нитроглицерина в составе K-1  $\Delta H_d \approx 1500$  Дж·г<sup>-1</sup> [9] возникнет неизбежный перегрев образца с его тепловым взрывом при температуре, значительно меньшей по сравнению с температурой пиков на термограммах ДСК. Коэффициенты диффузии продуктов разложения нитроэфиров в энергетических конденсированных системах (ЭКС) имеют невысокие значения, поэтому относительно низкие температуры теплового взрыва должны наблюдаться в больших образцах даже при наличии свободного объема в испытательной камере.

Применение приборов ДСК высокого давления, а также использование герметичных измерительных ячеек (тиглей) дает возможность до некоторой степени приблизить условия исследования реакций термического разложения ЭМ в конденсированной фазе к условиям определения параметров самовоспламенения образцов макроскопических размеров. Данные о влиянии давления на кинетику термического разложения могут оказаться полезными при построении моделей горения энергетических конденсированных систем.

В то же время определение возможности использования кинетических данных ДСК по термическому разложению ЭМ для прогнозирования теплового взрыва реальных изделий – это сложная задача, решение которой требует проведения комплекса расчетных и экспериментальных работ. В частном случае применения в ЭКС нитроэфиров,

разлагающихся при относительно низких температурах в газовой фазе, оценка критических параметров теплового взрыва должна проводиться при максимальной плотности заполнения рабочей камеры, что в приборах ДСК реализовать невозможно.

- [1] C.P. Lin, Y.M. Chang, J.M. Tseng, C.M. Shu. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010. V. 100. P. 607.
- [2] A.K. Nandy, M. Ghosh, V.B. Sutar, R.K. Pandey. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 2012. V. 9. P. 119.
- [3] L.Q. Liao, Q.L. Yan, Y. Zheng, Z.W. Song, J.Q. Li, P. Liu. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2011. V. 18. P. 393.
- [4] J.S. Lee, C.K. Hsu, C.L. Chang. *Thermochim. Acta*, 2002. V. 392-393. P. 173.
- [5] G. Singh, S.P. Felix, P. Soni. *Thermochim. Acta*, 2003. V. 399. P. 153.
- [6] B. Seo, K.H. Ahn, B.C. Lee, H.S. Kim, J.M. Lee, Y.W. Lee. *Asian Crystallization Technology Symposium. Korea, May 23-25<sup>th</sup>*, 2012. Report MB-3.
- [7] О.С. Орджоникидзе, А.Н. Пивкина, Ю.В. Фролов, Н.В. Муравьев, К.А. Моногаров, И.В. Фоменков. *Журнал структурной химии*, 2010. Т. 51. С129.
- [8] K. Kishore. *Defence Science Journal*, 1977. V. 28. P. 59.
- [9] Ю.М. Милёхин, А.А. Коптелов, Д.Н. Садовничий, Н.И. Шишов, Т.А. Бестужева, Е.А. Бутенко. *ФГБ*, 2006. Т. 42. № 2. С. 133.
- [10] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Perez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli. *Thermochim. Acta*, 2011. V. 520. P. 1.
- [11] А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин, Д.Н. Садовничий, Н.И. Шишов. *TBT*, 2008. Т. 46. №2. С. 290.
- [12] A.K. Burnham, R.K. Weese. *36 Intl. ICT Conf and 32<sup>nd</sup> Pyrotechnics Seminar. Karsruhe, Germany. June 28-July 1*, 2005. URCL-CONF-210681.
- [13] A.K. Burnham, R.K. Weese, A.P. Wemhoff, J.L. Maienschein. *NATAS 34<sup>th</sup> conference. Bowling Green, KY, United States. August 6-9*, 2006. UCRL-CONF-221803.
- [14] P.C. Hsu, G. Hust, M.X. Zhang, T.K. Lorenz, J.G. Reynolds, L. Fried, H.K. Springer, J.L. Maienschein. *The APS Shock Compression of Cond. Matter. Seattle, WA, US. July 7-12*, 2013. LLNL-CONF-642893.

## **SAFRONOV A.P. THE ENTHALPY OF THE CONFORMATIONAL TRANSITION OF GELLAN IN THE SOLUTION AND IN THE GEL**

**Merkur'eva O.V.<sup>1</sup>, Tyukova I.S.<sup>1</sup>, Safronov A.P.<sup>1</sup>, Kurlyandskaya G.V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Ekaterinburg, Ural Federal University

named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

<sup>2</sup>Spain, Leioa, University of the Basque Country

e-mail: Safronov@iep.uran.ru

*The coil – helix conformational transition of the natural polysaccharide – gellan was studied by the differential scanning calorimetry. The measurements were performed at cooling gellan solutions in 130 mM NaCl starting at 90 down to 25°C using SETARAM C80 calorimeter in passive temperature scanning mode. The exothermal peak of the conformational transition was registered in the temperature range 40–50°C. The enthalpy of the transition was from –6 to –60 J·g<sup>-1</sup> depended on the concentration of gellan. It was shown that the conformational transition was entirely suppressed if polyacrylamide gel was used as a medium.*

## **ЭНТАЛЬПИЯ КОНФОРМАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА ГЕЛЛАНА В РАСТВОРЕ И ГЕЛЕ**

**Меркульева О.В.<sup>1</sup>, Тюкова И.С.<sup>1</sup>, Сафонов А.П.<sup>1</sup>, Курляндская Г.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

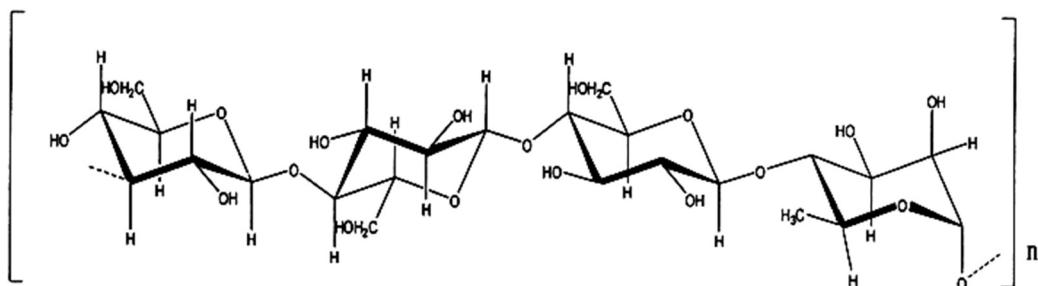
<sup>2</sup>Испания, Лейоа, Университет Страны Басков

e-mail: Safronov@iep.uran.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован конформационный переход клубок – спираль природного полисахарида – геллана. Измерения проводили при охлаждении растворов геллана в 130 mM NaCl от 90 до 25°C с использованием калориметра SETARAM C80 в режиме пассивного сканирования по температуре. Регистрировали экзотермический пик конформационного перехода в диапазоне температур 40–50°C. Энталпия перехода принимала значения от –6 до –60 Дж·г<sup>–1</sup> в зависимости от концентрации геллана. Показано, что конформационный переход полностью подавляется, если в качестве среды использовать полиакрилатный гель.*

В настоящее время в качестве гелеобразующего агента в биотехнологии, медицине, косметической и пищевой промышленности широко используется открытый в 1978 году природный линейный полисахарид – геллан, получаемый аэробной ферментацией из биомассы бактерии *Pseudomonas elodea*. Повторяющееся звено в макромолекулярной структуре геллана состоит из двух остатков  $\beta$ -D-глюкозы, остатка  $\beta$ -D-глюкуроновой кислоты и остатка  $\alpha$ -L-рамнозы (рис. 1).

Как и многие природные полисахариды, геллан хорошо растворим в воде при высоких температурах, но при понижении температуры раствор переходит в гелеобразное состояние. В литературе это связывают с конформационным переходом клубок – спираль, который является типичным для всех полисахаридных цепочек [1]. В результате этого перехода в системе формируется физическая сетка, обеспечивающая гелеобразование. Помимо охлаждения этому процессу способствует присутствие низкомолекулярных электролитов – солей, которые сдвигают температуру перехода в область повышенных температур [1]. Согласно литературным данным, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра SETARAM DSC Evo, конформационный переход в растворах геллана сопровождается экзотермическим эффектом, и температура перехода зависит от концентрации низкомолекулярной соли в растворе [1]. Однако, влияние концентрации природного полисахарида – геллана – на термодинамические параметры перехода остается не выясненным. В этой связи, цель настоящего исследования состояла в измерении энталпии конформационного перехода в растворах геллана в зависимости от его концентрации.



**Рисунок 1.** Схематическое изображение повторяющегося звена геллана

Экспериментальная трудность калориметрических измерений в этой системе состоит в том, что исследуемый раствор имеет низкую концентрацию – менее  $10 \text{ г}\cdot\text{l}^{-1}$ . Принимая во внимание то, что рабочий объем ячеек SETARAM DSC Evo не превышает 1 мл, измерения растворов, содержащих 10 мг геллана, находятся практически на пределе чувствительности. Это делает невозможным существенное понижение концентрации геллана в исследуемом растворе. Для того чтобы преодолеть это ограничение, мы проводили измерения на калориметре SETARAM C80 с ячейками объемом 10 мл, что позволило на порядок понизить концентрацию раствора геллана при сохранении чувствительности. В принципе, калориметр SETARAM C80 позволяет проводить измерения в режиме контролируемого нагрева с задаваемой скоростью, однако контролируемое охлаждение данного прибора в интересующем диапазоне от 90 до  $25^\circ\text{C}$  конструктивно невозможно. Поэтому мы применили режим пассивного температурного сканирования, который нами был ранее успешно использован для регистрации конформационного перехода клубок – глобула в растворе полистирола в циклогексане [2].

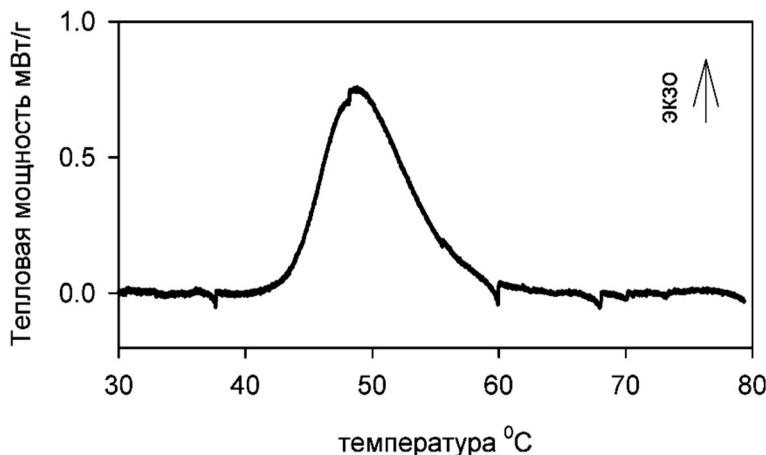
В режиме пассивного температурного сканирования рабочий блок калориметра SETARAM C80 сначала разогревали от комнатной температуры до  $90^\circ\text{C}$  со скоростью  $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , выдерживали 90 мин при данной температуре, после чего отключали нагрев, и рабочий блок медленно самопроизвольно охлаждался до комнатной температуры. При этом температуры рабочей и эталонной ячеек снижались экспоненциально с характерным временем  $2.85\cdot10^4 \text{ с}$ . Скорость охлаждения была переменной: выше в начале стадии охлаждения, ниже – в конце. В диапазоне регистрации конформационного перехода она составляла  $0.04 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Очевидным ограничением режима пассивного сканирования является невозможность регулирования скорости охлаждения. Его достоинствами являются малая скорость охлаждения и высокая стабильность базовой линии калориметра, которая не испытывает возмущений от включения и выключения нагревательных элементов. Обе особенности режима пассивного сканирования имеют первостепенное значение при исследовании растворов полимеров, поскольку, с одной стороны, малая скорость охлаждения позволяет проводить измерения в квазиравновесных условиях, а с другой стороны, стабильность базовой линии позволяет проводить измерения малых тепловых эффектов.

Для исследования конформационных переходов использовали геллан производства Sigma-Aldrich (Сент-Луис, США). Геллан растворяли при  $90^\circ\text{C}$  в течение 4 часов при перемешивании в водном растворе хлорида натрия (130 mM). Готовили растворы в диапазоне концентраций геллана от 0.1 до  $15 \text{ г}\cdot\text{l}^{-1}$ . Наряду с растворами исследовали также геллан, иммобилизованный в матрице полиакриламидного (ПАА) гидрогеля. Для получения геля в горячий раствор геллана концентрацией  $10 \text{ г}\cdot\text{l}^{-1}$  в 130 mM NaCl добавляли мономер (акриламид) и сшивающий агент (метилендиакриламид), взятые в мольном соотношении 100:1. Затем к данной смеси добавляли инициатор – персульфат аммония. Полученную систему полимеризовали один час при  $80^\circ\text{C}$ . Гели полиакриламида, содержащие геллан, промывали в течение двух недель 130 mM раствором хлорида натрия с заменой промывной жидкости раз в два дня.

При проведении калориметрических исследований в рабочую ячейку калориметра помещали около 12 г раствора геллана, а в ячейку сравнения – близкую навеску воды. Ячейки герметично закрывали и проводили измерения методом пассивного температурного сканирования по описанной выше методике. Измерения одного образца занимали приблизительно 20 часов.

На рис. 2 представлена ДСК-кривая раствора геллана концентрацией  $15 \text{ г}\cdot\text{l}^{-1}$ . На кривой проведена коррекция базовой линии калориметра. Базовую линию определяли аппроксимацией участков ДСК-кривой до и после пика единой экспоненциальной

зависимостью. Видно, что в диапазоне температур от 57 до 42°C на термограмме наблюдается четкий экзотермический пик, отвечающий конформационному переходу в растворе геллана. Аналогичные ДСК-кривые были получены для всех растворов и для полиакриламидного геля, содержащего геллан. Энталпию конформационного перехода определяли как площадь под экзотермическим пиком.



**Рисунок 2.** ДСК-кривая геллана в растворе концентрацией 15 г·л<sup>-1</sup>

В таблице приведены значения диапазона температур, в котором наблюдался переход, и значения энталпии конформационного перехода для растворов с разной концентрацией геллана. Видно, что во всех случаях переход сопровождался экзотермическим эффектом, который зависел от концентрации раствора геллана. Порядок величины энталпии перехода составляет 5–50 Дж·г<sup>-1</sup>. В пересчете на элементарное звено макромолекулы геллана энталпия перехода несколько превышает энергию теплового движения. В целом наблюдается тенденция уменьшения экзотермических значений энталпии конформационного перехода с ростом концентрации раствора геллана. Максимальные отрицательные значения энталпии наблюдались для минимальной концентрации раствора.

**Таблица .** Параметры конформационного перехода в растворах геллана

№	$C, \text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{тр}}H, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$\Delta_{\text{тр}}H, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
1	0.1	44	$-44 \pm 8$	$-28 \pm 5$
2	0.2	43	$-66 \pm 7$	$-43 \pm 5$
3	0.5	44	$-51 \pm 6$	$-33 \pm 4$
4	1.0	45	$-50 \pm 4$	$-32 \pm 3$
5	2.5	46	$-16 \pm 3$	$-10 \pm 2$
6	3.0	46	$-17 \pm 2$	$-11 \pm 1$
7	5.0	49	$-17 \pm 2$	$-11 \pm 1$
8	10.0	47	$-12 \pm 1$	$-8 \pm 1$
9	15.0	53	$-6 \pm 1$	$-4 \pm 1$
10	10.0 (гель ПАА)	—	0	0

Полученные результаты показывают, что степень конформационного превращения зависит от концентрации геллана в растворе. При низкой концентрации макромолекулы

геллана изолированы друг от друга и изменяют свою конформацию независимым образом. По-видимому, значения энталпии, полученные в разбавленном растворе, отвечают термодинамически равновесным значениям энталпии перехода клубок – спираль для одиночных макромолекул. По мере увеличения концентрации геллана макромолекулярные клубки начинают перекрываться, что накладывает ограничения на их подвижность. Возникающие стерические затруднения не позволяют переходу реализоваться в полной мере. По-видимому, в условиях повышенной концентрации переход происходит только на некоторых участках макромолекул геллана, которые обладают достаточным числом поступательных степеней свободы.

О необходимости трансляционной подвижности макромолекул геллана для осуществления перехода клубок – спираль свидетельствуют результаты измерений для геля ПАА (таблица). В то время как для раствора геллана той же концентрации наблюдается отчетливый переход, в геле данный переход отсутствует. Очевидно, что химическая сетка геля ПАА, в которой размещены макромолекулы геллана, предотвращает их перемещения. В результате макромолекулы являются иммобилизованными, что полностью подавляет переход клубок – спираль внутри химической сетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-19-00989).

- [1] E.R. Morris, K. Nishinari, M. Rinaudo. *Food Hydrocolloids*, 2012. V. 28. P. 373.  
[2] S.A. Vshivkov, A.P. Safronov. *Macromol. Chem. and Phys.*, 1997. V. 198. P. 3015.

**SAMOSUDOVA Y.A.S. THERMODYNAMICS OF POLY(PHENYLENE-PYRIDYL)  
DENDRONS OF THE SECOND AND THE THIRD GENERATIONS IN THE  
TEMPERATURE RANGE FROM  $T \rightarrow 0$  TO 550 K**

**Samosudova Ya.S.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>1</sup>, Markin A.V.<sup>1</sup>, Klimova M.N.<sup>1</sup>, Shifrina Z.B.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS

e-mail: sayanina@yandex.ru

*The temperature dependences of the heat capacity of poly(phenylene-pyridyl) dendrons of the second and the third generations have been measured by the method of adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry over the range from 6 to 550 K in the present study. The phase transformations have been detected and their thermodynamic characteristics have been estimated and analyzed in the above temperature range. The standard thermodynamic functions, for the range from  $T \rightarrow 0$  K to (475–550) K and the standard entropy of formation of the dendrons in different physical states at  $T = 298.15$  K have been calculated based on the experimental data. The thermodynamic characteristics of the samples under study and investigated earlier poly(phenylene-pyridyl) dendrons decorated with dodecyl groups of the same generations have been compared and discussed.*

**ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРОНОВ ВТОРОЙ И  
ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИЙ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ОТ  $T \rightarrow 0$  ДО 550 К**

**Самосудова Я.С.<sup>1</sup>, Смирнова Н.Н.<sup>1</sup>, Маркин А.В.<sup>1</sup>, Климова М.Н.<sup>1</sup>, Шифрина З.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>Россия, Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмeyанова РАН  
e-mail: sayanina@yandex.ru

В настоящей работе впервые исследованы температурные зависимости теплоемкости полипиридилифениленовых дендронов второй и третьей генераций в области от 6 до (475– 550) К. В указанном температурном диапазоне выявлены фазовые превращения, оценены и проанализированы их термодинамические характеристики. По полученным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 550 К и стандартные энтропии образования дендронов при  $T = 298.15$  К. Сопоставлены термодинамические свойства изученных образцов с исследованными ранее полипиридилифениленовыми дендронами второй и третьей генераций, декорированными доцеильными группами.

Дендримеры и составляющие их дендроны представляют собой уникальный класс макромолекул с регулярной трехмерной архитектурой и заданной молекулярной структурой. Дендроны являются структурными единицами дендримеров и могут быть использованы для получения последних по конвергентному подходу, согласно которому сначала формируются раззвеленные мономеры (дендроны), которые на конечной стадии синтеза присоединяются к ядру дендримера. Дендроны, в свою очередь, получают путем последовательно повторяющихся реакций роста и активации.

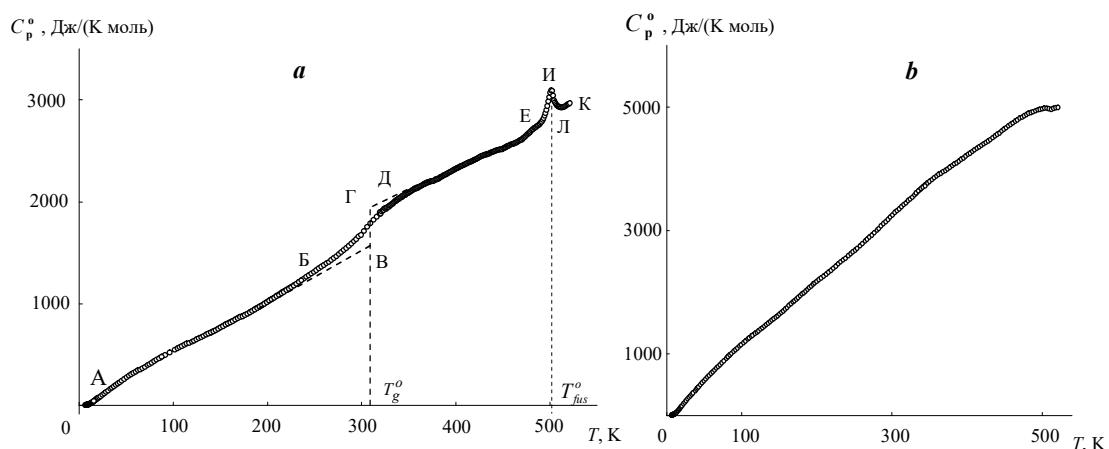
Если исследованием термодинамических свойств различных классов дендримеров, в том числе и полипиридилифениленовых, занимаются уже на протяжении последних нескольких десятилетий, то термодинамические свойства дендронов остаются достаточно мало изученными. Только в работе [1] методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии в области 6–(475–520) К впервые исследованы температурные зависимости теплоемкости полипиридилифениленовых дендронов второй и третьей генераций, декорированных доцеильными группами. Очевидно, что термодинамические свойства дендронов и соответствующих дендримеров, представляют несомненный интерес, как для получения справочных стандартных термодинамических данных, так и для анализа закономерностей изменения их свойств от состава и структуры рассматриваемых соединений.

В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной динамической калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости и термодинамические характеристики физических превращений полипиридилифениленовых дендронов второй и третьей генераций в области от  $T \rightarrow 0$  до (475–550) К (рисунок).

Образцы полипиридилифениленовых дендронов D2-PhPy и D3-PhPy (бруттоформулы  $C_{91}H_{60}O_2N_6$  и  $C_{203}H_{132}O_2N_{14}$ , соответственно) были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения состава и структуры в ИНЭОС им. А.Н. Несмиянова РАН. Чистота и монодисперсность соединений были доказаны методом MALDI-TOF масс-спектрометрии и дополнены данными элементного анализа. Образец дендрона второй генерации D2-PhPy был частично кристаллическим, что подтверждено методом рентгеновской дифракции (дифрактометр XRD-6000, Shimadzu). Степень кристалличности  $\alpha$  по нашим калориметрическим данным составляла около 80%. Что касается D3-PhPy, то он был полностью аморфным. Термическую деструкцию дендронов изучали с помощью термомикровесов TG 209 F1 фирмы Netzsch Gerätebau (Германия).

Для изучения температурной зависимости теплоемкости в области 6–350 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис», в области от 350 К до температуры начала термической деструкции теплоемкость изучали с помощью

дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch Gerätebau (Германия).



**Рисунок.** Температурные зависимости теплоемкости полипиридилифениленовых дендронов второй D2-PhPy (**a**) и третьей D3-PhPy (**b**) генераций: АБ – аморфная часть D2-PhPy в стеклообразном состоянии; ДЕ – аморфная часть D2-PhPy в переохлажденном жидким состоянием; ВГ – теплоёмкость D2-PhPy в интервале расстекловывания; ЕИЛ – кажущаяся теплоёмкость в интервале плавления D2-PhPy; ЛК – теплоемкость жидкости

Как видно из рисунка (**a**), полипиридилифениленовый дендрон D2-PhPy в интервале 230–320 К претерпевает превращение, связанное с расстекловыванием аморфной части. В интервале 470–510 К имеет место плавление, а впоследствии термическая деструкция образца. Для D3-PhPy (**b**) теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до 500 К. Наблюдаемое уменьшение теплоемкости (начиная с 500 К) обусловлено начинаящимся разложением дендрона.

По полученным в работе экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции исследуемых соединений: энталпия нагревания, энтропия, изменение функции Гиббса в области от  $T \rightarrow 0$  до (475–520) К и стандартные энтропии образования при  $T = 298.15$  К.

Проведено сопоставление термодинамических свойств изученных полипиридилифениленовых дендронов D2-PhPy и D3-PhPy с исследованными ранее полипиридилифениленовыми дендронами второй и третьей генераций, декорированными додецильными группами D3-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> и D3-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, и сделано заключение об общем характере изменения их свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в рамках проектной части (ГЗ № 4.1275.2014/К) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 15-03-02112\_a, 16-33-00713 мол\_a).

- [1] Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин, Л.Я. Цветкова, Н.В. Кучкина, Е.Ю. Юзик-Климова, З.Б. Шифрина. *Журнал физической химии*, 2015. Т. 43. С. 1601.

**SARMINI Y.U.A. THE DEPENDENCE OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE CARBOSILANE DENDRIMERS ON THE NUMBER OF GENERATION AND THEIR TERMINAL GROUPS**

**Sarmini Yu.A., Sologubov S.S., Markin A.V., Samosudova Ya.S., Smirnova N.N.**  
Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod  
e-mail: uliarybakova93@gmail.com

*By adiabatic vacuum and differential scanning calorimetry the temperature dependences of heat capacities of carbosilane dendrimers with phenylethyl and phenyldioxolane terminal groups were studied in the temperature range 6–580 K. In the above temperature range the physical transformations were detected, and its thermodynamic characteristics were determined and analyzed. The standard thermodynamic functions, namely, heat capacity  $C_p^\circ(T)$ , enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ , and the Gibbs energy  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  for the range from  $T \rightarrow 0$  to 520 K were calculated for different physical states. Dependences of thermodynamic properties of dendrimers vs. their generation number and the nature of terminal groups were obtained.*

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ОТ НОМЕРА ИХ ГЕНЕРАЦИИ И КОНЦЕВЫХ ГРУПП**

**Сармини Ю.А., Сологубов С.С., Маркин А.В., Самосудова Я.С., Смирнова Н.Н.**  
Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный университет им. Н.И.  
Лобачевского  
e-mail: uliarybakova93@gmail.com

*Методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены температурные зависимости теплоёмкостей карбосилановых дендримеров с концевыми фенилэтильными и фенилдиоксолановыми группами в температурной области 6–580 K. В указанном температурном диапазоне были обнаружены физические превращения; определены и проанализированы их термодинамические характеристики. Были рассчитаны стандартные термодинамические функции: теплоемкость  $C_p^\circ(T)$ , энталпия  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , энтропия  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ , и энергия Гиббса  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для диапазона от  $T \rightarrow 0$  до 520 K для различных физических состояний. Получены зависимости термодинамических свойств дендримеров от их номера генерации и природы концевых групп.*

Дендримеры – новый класс сверхразветвленных полимеров с регулярной архитектурой молекулы и высокой функциональностью, что делает их перспективными для создания новых материалов с практически важными свойствами. Это позволяет их использовать в медицине как контейнеры инкапсулируя лекарства внутрь дендримера а также в катализе и электронике.

В настоящей работе были изучены четыре образца карбосилановых дендримеров: третьей и шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами  $G3[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_{32}$  и  $G6[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_{256}$ ; первой и третьей генерации с концевыми фенилдиоксолановыми группами  $G1[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]_8$  и  $G3[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2]_{32}$  в температурной области 6–580 K.

Все образцы были синтезированы в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва). Состав и структура изученных образцов подтверждены методами элементного анализа и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

Температурная зависимость теплоёмкости дендримеров получена при помощи адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 в области от 6 до 350 K, в области от 350

до 580 К теплоёмкость изучали при помощи дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Gerätebau (Германия).

Для всех образцов было выявлено расстеклование, которое воспроизводилось каждый раз при охлаждении и последующем нагревании при повторном измерении теплоемкости; при этом характеристики процесса не изменялись. Установлено, что температура расстеклования и термодинамические свойства изученных карбосилановых дендримеров не зависят от номера генерации и определяются только природой их внешнего слоя и плотностью упаковки.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчёта стандартных термодинамических функций: теплоёмкости, энталпии, энтропии и функции Гиббса для области от  $T \rightarrow 0$  К до 580 К для различных физических состояний дендримеров. Также была оценена стандартная энтропия образования изученных соединений при  $T = 298.15$  К в расстеклованном состоянии.

Выявлено интересное термическое поведение дендримера шестой генерации с концевыми фенилэтильными группами в области высоких температур. При нагревании в интервале 390–480 К для него наблюдался высокотемпературный релаксационный переход, обозначенный нами как «наноразмерный эффект», который воспроизводился при последующих охлаждении и нагревании дендримера.

У дендримеров первой и третьей генерации выявлена низкотемпературная аномалия теплоёмкости: в интервале 53–86 К для дендримера G1[ $(C_6H_4)C_3H_5O_2$ ]<sub>8</sub>, в области 51–77 К – для G3[ $CH_2CH_2C_6H_5$ ]<sub>32</sub>, в интервале 51–80 К – для G3[ $(C_6H_4)C_3H_5O_2$ ]<sub>32</sub>. Аномалия воспроизводилась при повторном нагревании; были определены термодинамические характеристики аномалии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГЗ № 4.1275.2014/К) и РФФИ (проекты №№ 15-03-02112, 16-33-00713 мол\_а).

## **SCHAWE J.E.K. MEASUREMENTS OF THE SHEAR MODULUS OF THIN POLYMER FILMS**

**Schawe J.E.K.**

Switzerland, Schwerzenbach, Mettler-Toledo GmbH

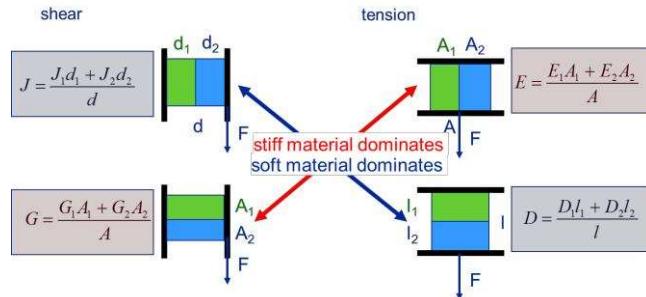
e-mail: juergen.schawe@mt.com

*The rheological behavior of thin polymer layers in composite materials could depend on the layer thickness and on the substrate surface properties. Therefore, mechanical characterization of the bulk polymeric materials is not sufficient to predict the behavior of adhesive layers between substrate. Measurements in the glass transition region of polymer layers of up to 10  $\mu m$  thickness require a measuring device with a high stiffness of the clamping device. Because of small deformation amplitudes in the linear range, high sensitivity for the two measured parameters force and displacement is required.*

*Previous investigations of different adhesive films between polymers demonstrate the potential of the DMA 861<sup>e</sup> (Mettler-Toledo) for such applications. With this instrument the dependence of the rheological properties on the thickness of a PU-adhesive between metallic substrate was measured at thicknesses from 50  $\mu m$  to 500  $\mu m$  in a frequency range between 0.1 Hz and 100 Hz we used. The results show an increase of the glass transition temperature and the modulus in the rubbery range with decreasing the layer thickness.*

In the case of composite materials the sample orientation has an important impact on the

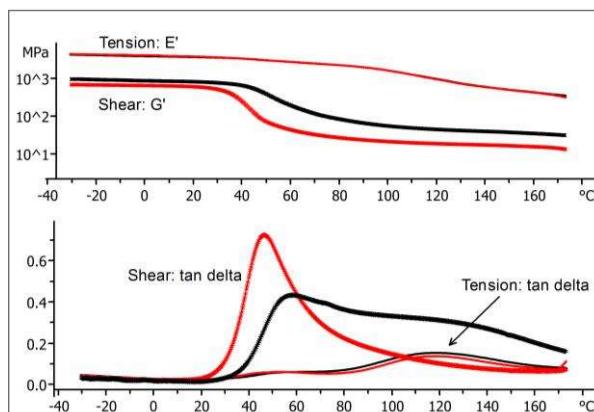
detection of effects and on the selection of the optimal measurement mode and display of the measurement curve. This is demonstrated by a simple example of an anisotropic material having just two components with different mechanical parameters as it is the case for coatings or laminates (Fig. 1). Usually the adhesive layer is the soft component in the composite. The shear mode in direction of the polymer film is the recommended mode for the measurement.



**Figure 1.** Schema of the direction dependence of the mechanical properties of laminates

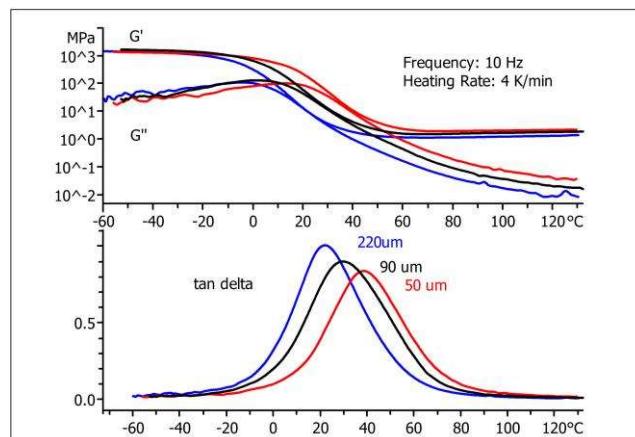
To measure thin samples in the shear mode the used DMA has to have a large stiffness,  $S$ . The stiffness of the DMA861<sup>e</sup> higher than  $10^8$  N/m. The sample stiffness must be significantly lower. If we assume a shear modulus of 1 GPa the maximum area of a sample with a 40  $\mu\text{m}$  thick sample should be in the order of 1  $\text{mm}^2$ . For preparation of such a small sample the external sample preparation, as it is possible with DMA 861<sup>e</sup>, is necessary.

To demonstrate the different sensitivities of tension and shear measurements to laminated composites, two single sided tapes with different adhesive layers are measured. The materials of the adhesives are different. The thickness of substrate and the adhesive are 65  $\mu\text{m}$ . The measured curves of the storage modulus and the loss factor  $\tan \delta$  are shown in Fig. 2. The thin curves represent the tension measurements. The thick curves are measured in the shear mode. The colors characterize the two different adhesives. The tension curves are mainly dominated by the hard component, the thermoplastic substrate. The influence of the soft adhesive layer on the measured curve is small. The tension measurements show no significant differences in the Young's modulus  $E'$  and the  $\tan \delta$  curves. In contrast the shear measurements show differences in the mechanical behavior. The tape characterized by the red curves has an adhesive layer with a lower modulus and a significantly lower glass transition temperature than the other tape. The glass transition range is related to the step-wise decrease of the storage modulus curve.



**Figure 2.** Tension and shear measurements of two tapes with different adhesive layers

Polyurethane (PU) bonds with gold interfaces on both sides are prepared with a PU layer thickness between 30  $\mu\text{m}$  and 500  $\mu\text{m}$ . Samples with a typical area of 1  $\text{mm}^2$  are measured in the shear mode at a heating rate of 4 K/min (Fig. 2) [1]. The curves show the storage modulus decrease from about 1 GPa to about 2 MPa in the glass transition range. The temperature of the  $G''$ -peak is set as the glass transition temperature  $T_g$ .



**Figure 3.** Shear measurements of metal-PU-metal composites with a polymer layer with different thickness

The interface to the substrate influences the behavior of polymer layers in composites. Therefore the analysis of such layers should be performed in contact with the substrate. A favorite method for the dynamic mechanical analysis of laminating systems is the measurement in the shear mode. In the glass transition region such measurements require an instrument with a high stiffness, an excellent displacement resolution and good opportunities for preparation of small samples. The analysis of a polyurethane adhesive between gold interfaces shows that the glass transition temperature increases with decreasing layer thickness.

[1] L. Krogh, J.E.K. Schawe, W. Possart. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016. V. 133. P. 42058.

## **SHIPLOVA A.S. THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY OF B VITAMINS AND STEROID HORMONES**

**Shipilova A.S.<sup>1</sup>, Gusarova E.V.<sup>1</sup>, Knyazeva S.S.<sup>1</sup>, Knyazev A.V.<sup>1</sup>, Smirnova N.N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federarion, Nizhni Novgorod, Lobachevsky University,  
e-mail: 28\_stasy@bk.ru

*The temperature dependences of heat capacity of  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $B_9$  and  $B_{12}$  have been measured for the first time in the range from 5 to 350 K by precision adiabatic vacuum calorimetry. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions, namely the heat capacity, enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and Gibbs function  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , for the range from 0 to 350 K. Enthalpies of combustion of the riboflavin, folic acid dihydrate, cyanocobalamin, prednisolone, hydrocortisone acetate were measured for the first time using high-precision combustion calorimeter. The standard molar enthalpies of formation in the crystalline state at 298 K were derived from the combustion experiments. Using combination of the adiabatic and combustion calorimetry results the thermodynamic functions of formation of the studied substances at  $T = 298$  K and  $p = 0.1$  MPa have been calculated. For the tested substances*

using differential scanning calorimetry were determined by the decomposition temperatures. The thermodynamic analysis of reactions involving nicotinic acid and the thermochemical analysis of the acylation reaction of hydrocortisone into hydrocortisone acetate were made.

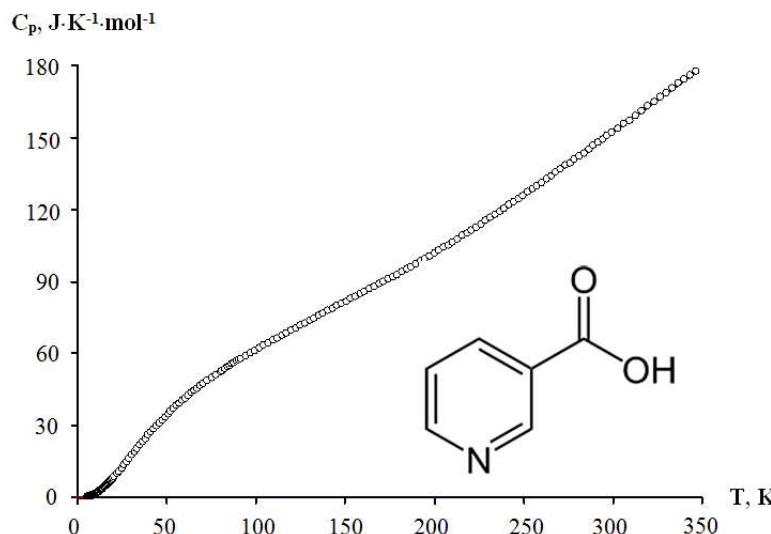
Vitamins and hormones are the most important biologically active substances. Biologically active substances are essential food components, which have biological effects on the human body.

B vitamins are water soluble. Adequate levels of vitamin B are essential for the optimal performance and metabolic activity of a host and several studies have also confirmed that they can improve cognitive performance and mood. However, they cannot be synthesized by the human body, and thus, daily intakes are necessary. B vitamins include vitamin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>7</sub>, B<sub>9</sub>, and B<sub>12</sub>. B vitamins as a group are essential for the normal functioning of all living cells.

Steroid hormones help control metabolism, inflammation, immune functions, salt and water balance, development of sexual characteristics, and the ability to withstand illness and injury. The term steroid describes both hormones produced by the body and artificially produced medications that duplicate the action for the naturally occurring steroids.

The goals of this work include calorimetric determination of the temperature dependences of the heat capacity of B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>9</sub> and B<sub>12</sub> from 6 to 350 K, definition the energies and enthalpies of combustion of riboflavin, nicotinic acid, folic acid dihydrate, cyanocobalamin, prednisolone, hydrocortisone acetate and calculation of the standard thermodynamic functions.

All tested substances were purchased from Fluka. For phases identification, an X-ray diffraction patterns of the samples were recorded on a Shimadzu X-ray diffractometer XRD-6000 (CuK $\alpha$  radiation, geometry  $\theta$ -2 $\theta$ ) in the 2 $\theta$  range from 5° to 60° with scan increment of 0.02°.



**Figure 1.** Temperature dependence of the heat capacity of nicotinic acid

to 330 K. The experimental values of the molar heat capacity of nicotinic acid over the range from 5 to 346 K are presented in Figure 1. The heat capacity for all substances gradually increases with rising temperature and does not show any peculiarities. The absolute entropies of compounds and the corresponding simple substances were used to calculate the standard entropy of formation of the compound under study at 298 K.

To measure the heat capacities of B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>9</sub> and B<sub>12</sub> in the range from 6 to 350 K a BKT-3.0 automatic precision adiabatic vacuum calorimeter with discrete heating were used. Experimental values of the all substance were obtained in two series of experiments. The experimental data were used to calculate standard thermodynamic functions, namely the heat capacity, enthalpy  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , entropy  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$  and Gibbs energy  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ , for the range from 0

**Table 1.** The values of the fractal dimensions D and Debye characteristic temperatures

Compound	D	$\theta_D$ , K
Riboflavin (C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	2.0	83.0
Nicotinic acid (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-COOH)	2.2	108.7
Folic acid dihydrate (C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	2.0	95.5
Cyanocobalamin (C <sub>63</sub> H <sub>89</sub> CoN <sub>14</sub> O <sub>14</sub> P)	1.8	55.0

acetate have been measured at 298 K. The enthalpies of combustion  $\Delta_c H^\circ$  and the thermodynamic parameters of formation  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  of the studied substances from simple substances at  $T = 298$  K and  $p = 0.1$  MPa have been calculated. The enthalpy of formation of nicotinic acid was experimentally determined in J. Bickerton's *et al.* work. Received values of standard enthalpies and entropies of formation were used to calculate the standard Gibbs function of formation at 298 K by Gibbs-Helmholtz equation (Table 2).

The standard thermodynamic functions can be used for optimization of methods of synthesis, as well as for validation of theoretical and empirical methods for prediction of thermodynamic properties.

**Table 2.** Enthalpies of combustions and thermodynamic characteristics of formation of B vitamins and hormones

Compound	$-\Delta_c H^\circ$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H^\circ(298)$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G^\circ(298)$ , kJ·mol <sup>-1</sup>
Riboflavin (C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	8116 ± 13	1432 ± 13	1961 ± 3	847 ± 14
Nicotinic acid (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-COOH)	-	344.9 ± 0.9	503 ± 3	195 ± 2
Folic acid dihydrate (C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	8942.8 ± 5.2	1821.0 ± 5.7	2515.5 ± 9.5	1071 ± 6
Cyanocobalamin (C <sub>63</sub> H <sub>89</sub> CoN <sub>14</sub> O <sub>14</sub> P)	33459 ± 14	5017 ± 15	7281 ± 5	2846 ± 15
Prednisolone (C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> )	11244.8 ± 7.6	1020.6 ± 7.6	-	-
Hydrocortisone acetate (C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> )	12317.1 ± 11.6	1307.0 ± 11.6	-	-

For the studied substances using differential scanning calorimetry were determined by the decomposition temperatures. Thermal analysis made it possible to establish some peculiarities of processes taking place in the compound under investigation during heating. DSC curve of riboflavin has the endothermic effect at 571 K. This effect is connected with melting and decomposition of compound. DSC curve of cyanocobalamin has the endothermic effects at 504, 522, 530 K. These effects are connected with the decomposition of ligands coordinated to the cobalt atom.

From the experimental values in the range 20 – 40K the value of the fractal dimension D of the tested substances were evaluated. According to the fractal theory of the heat capacity, D is the most important parameter that specifies the character of heterodynamics of the substance structure.

The D-values point to the layer structure of compounds (Table 1).

In a calorimeter with a static bomb and an isothermal shield, the energies of combustion of the riboflavin, folic acid dihydrate, cyanocobalamin, prednisolone and hydrocortisone

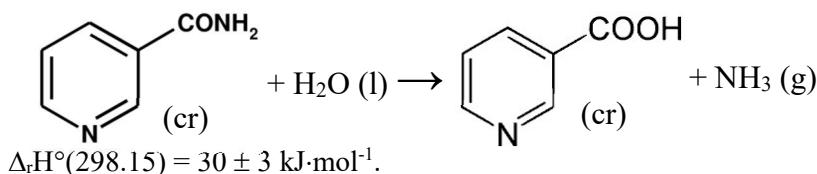
acetate have been measured at 298 K. The enthalpies of combustion  $\Delta_c H^\circ$  and the thermodynamic parameters of formation  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f S^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  of the studied substances from simple substances at  $T = 298$  K and  $p = 0.1$  MPa have been calculated. The enthalpy of formation of nicotinic acid was experimentally determined in J. Bickerton's *et al.* work. Received values of standard enthalpies and entropies of formation were used to calculate the standard Gibbs function of formation at 298 K by Gibbs-Helmholtz equation (Table 2).

The standard thermodynamic functions can be used for optimization of methods of synthesis, as well as for validation of theoretical and empirical methods for prediction of thermodynamic properties.

**Table 2.** Enthalpies of combustions and thermodynamic characteristics of formation of B vitamins and hormones

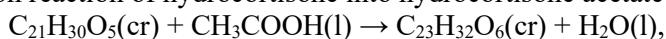
Compound	$-\Delta_c H^\circ$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H^\circ(298)$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f S^\circ(298)$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G^\circ(298)$ , kJ·mol <sup>-1</sup>
Riboflavin (C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	8116 ± 13	1432 ± 13	1961 ± 3	847 ± 14
Nicotinic acid (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-COOH)	-	344.9 ± 0.9	503 ± 3	195 ± 2
Folic acid dihydrate (C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	8942.8 ± 5.2	1821.0 ± 5.7	2515.5 ± 9.5	1071 ± 6
Cyanocobalamin (C <sub>63</sub> H <sub>89</sub> CoN <sub>14</sub> O <sub>14</sub> P)	33459 ± 14	5017 ± 15	7281 ± 5	2846 ± 15
Prednisolone (C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> )	11244.8 ± 7.6	1020.6 ± 7.6	-	-
Hydrocortisone acetate (C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> )	12317.1 ± 11.6	1307.0 ± 11.6	-	-

The thermodynamic analysis of reactions involving nicotinic acid was made. As an example consider the possible hypothetical hydrolysis reaction of nicotinamide to nicotinic acid.



The reaction is slightly endothermic and Gibbs function of this reaction will be very much dependent on the entropy summand. Unfortunately, the Gibbs function of reaction is not yet possible to calculate due to the lack of Gibbs function of formation of nicotinamide.

The thermochemical analysis of the acylation reaction of hydrocortisone into hydrocortisone acetate was made. Hydrocortisone and acetic acid under the condition of azabenzenes can be used to manufacture hydrocortisone acetate. The standard enthalpy of the acylation reaction of hydrocortisone into hydrocortisone acetate was calculated.



$$\Delta_f H^\circ(298) = -39 \pm 32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

The reaction is exothermic and deeper thermodynamic analysis will be possible if the entropy of the reaction will be determined. The large uncertainty in the enthalpy of the reaction is due to a large uncertainty in the enthalpy of formation of hydrocortisone.

The work was performed with the financial support of the Russian Foundation of Basic Research (Project Number 16-03-00288).

## **SHUSHANYAN A.D. THERMAL PROPERTIES OF PALLADIUM, COPPER B-KETOIMINATES – MOCVD PRECURSORS FOR DEPOSITION OF PD-CONTAINING LAYERS**

**Shushanyan A.D.<sup>1,2</sup>, Nikolaeva N.S.<sup>2</sup>, Zelenina L.N.<sup>1,2</sup>, Dorovskikh S.I.<sup>1,2</sup>, Morozova N.B.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Novosibirsk State University

<sup>2</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
e-mail: shushart@yandex.ru

*Inorganic palladium-containing membranes, particularly Pd-Cu ones, are widely used for hydrogen purification and separating. The possible technique to produce Pd-containing film materials is the Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) in which coatings are formed at thermodecomposition of precursor vapor on the heated substrate. To deposit Pd-Cu-coatings in a single process precursors with compatible thermal properties are required, and Pd(II) and Cu(II) β-ketoiminates are considered for these purposes.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β-КЕТОИМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II), МЕДИ(II) – MOCVD ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ Pd-СОДЕРЖАЩИХ СЛОЁВ**

**Шушанян А.Д.<sup>1,2</sup>, Николаева Н.С.<sup>2</sup>, Зеленина Л.Н.<sup>1,2</sup>, Доровских С.И.<sup>1,2</sup>, Морозова Н.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, Новосибирский государственный университет

<sup>2</sup>Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
e-mail: shushart@yandex.ru

*Для выделения и очистки водорода используются неорганические палладий-содержащие мембранны, в частности сплав Pd-Cu. Одним из способов получения Pd-Cu*

пленочных материалов является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD), в котором покрытия формируются при разложении паров летучих прекурсоров на нагретой подложке. Для получения Pd-Cu покрытий в едином процессе необходимы прекурсоры, совместимые по термическим свойствам, в качестве которых могут быть использованы  $\beta$ -кетоиминаты Pd(II) и Cu(II).

Одним из перспективных способов получения сверхчистого водорода является одностадийный процесс разделения водородсодержащих газовых смесей на неорганических палладий-содержащих мембранах. В качестве активного компонента мембран применяют композитные пленочные материалы, например Pd-Ag, Pd-Ru, Pd-Au, Pd-Y, Pd-Cu и т.д. В данном ряду система Pd-Cu активно используется ввиду своей доступности, высоких эксплуатационных характеристик и низкой цены (Zhang F. et al. J. Phys. Chem., 112, 7665–7671). Одним из методов получения Pd-Cu-содержащих пленок является метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Данный метод позволяет напылять Pd-Cu-содержащие пленки необходимого фазового состава и структуры при относительно низких температурах на подложки сложной геометрической формы.

Физико-химические свойства используемых соединений (прекурсоров) определяют параметры процессов осаждения. Для успешной реализации метода MOCVD необходимы прекурсоры, обладающие такими свойствами, как летучесть, термическая стабильность и т.д. Одними из востребованных прекурсоров являются  $\beta$ -дикетонатные производные палладия и меди, в частности их  $\beta$ -кетоиминаты, обладающие необходимыми термическими свойствами.

Цель данной работы – анализ термического поведения новых  $\beta$ -кетоиминатов Pd(II) и Cu(II) для выбора совместимых по термическим свойствам прекурсоров при осаждении Pd-Cu-содержащих пленок в одном процессе методом MOCVD.

По оригинальной методике с высокими выходами синтезированы  $\beta$ -кетоиминаты палладия(II) и меди(II) с общей формулой  $M(CH_3C(O)CHC(NN(CH_3)_2)R)_2$ , где R = CH<sub>3</sub> – (dmha), CF<sub>3</sub> – (dmht). Соединения идентифицированы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии для Cu(dmht)<sub>2</sub> определены термодинамические параметры плавления ( $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = (27.2 \pm 0.5)$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ = (68.7 \pm 0.6)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>). Для Pd(dmht)<sub>2</sub> методом Кнудсена определены температурные зависимости давления насыщенного пара ( $\lg(p, \text{Torr}) = 23 - 8674/(T, \text{K})$ , рис. 1) и рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации ( $\Delta_{\text{sub}}H = (72.1 \pm 3.1)$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{sub}}S^\circ = (191.1 \pm 5.9)$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>).

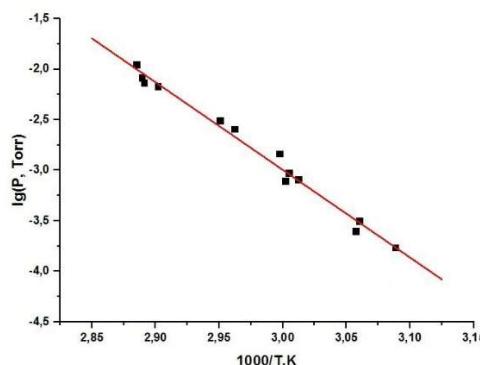
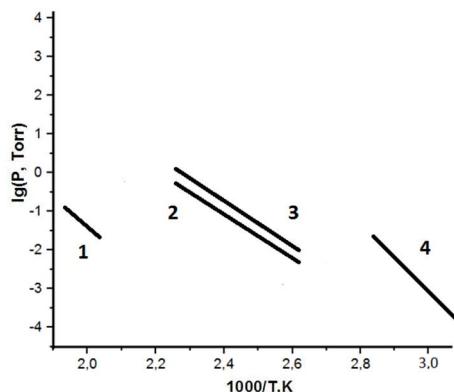


Рисунок 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара Pd(dmht)<sub>2</sub>

Совместно с литературными данными (Zharkova G. I. et al J. Struct. Chem., 46, 320-327) для комплексов Pd(II) с общей формулой  $Pd(CH_3C(O)CHC(NY)R)_2$ , где R = CH<sub>3</sub>, Y = H – (i-acac), R = CF<sub>3</sub>, Y = H – (i-tfac), R = CH<sub>3</sub>, Y = CH<sub>3</sub> – (Mei-acac), R = CF<sub>3</sub>, Y = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – (dmht) построен количественный ряд летучести при 383 К (рис. 2):  $Pd(i\text{-}acac)_2$  ( $6 \cdot 10^{-6}$  Torr) <  $Pd(Mei\text{-}acac)_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  Torr) <  $Pd(i\text{-}tfac)_2$  ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  Torr) <  $Pd(dmht)_2$  (2,3 Torr).



**Рисунок 2.** Температурные зависимости давления насыщенного пара  $\beta$ -кетоиминатов палладия(II): 1 –  $Pd(i\text{-}acac)_2$ , 2 –  $Pd(Mei\text{-}acac)_2$ , 3 –  $Pd(i\text{-}tfac)_2$ , 4 –  $Pd(dmht)_2$

Показано, что введение объёмных заместителей у донорного атома азота, а также CF<sub>3</sub> терминальных заместителей ряду  $\beta$ -кетоиминатов палладия (II) приводит к увеличению различия длин связей Pd–O и Pd–N в комплексах (таблица), что способствует увеличению давления насыщенного пара на 2-3 порядка.

**Таблица.** Длины связей (Å) Pd–O и Pd–N в ряду  $\beta$ -кетоиминатов палладия(II)

	$Pd(i\text{-}acac)_2$	$Pd(Mei\text{-}acac)_2$	$Pd(i\text{-}tfac)_2$	$Pd(dmht)_2$
Pd–O	1.972	1.978	1.983	1.987
Pd–N	1.975	2.006	1.962	2.057

Установленные закономерности в ряду «прекурсор – термические свойства» могут быть использованы при выборе прекурсоров и определении параметров осаждения. Таким образом, наиболее перспективной парой прекурсоров для совместного осаждения Pd–Cu содержащих плёнок является пара  $Pd(dmht)_2$ – $Cu(dmht)_2$ , так как оба соединения соответствуют требованиям к прекурсорам (высокая летучесть, стабильность на воздухе, нетоксичность и т. д.), а также благодаря их схожему термическому поведению в конденсированной и газовой фазе, что позволяет получать Pd–Cu плёнки в едином процессе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 15-13-10014).

# **SHUSHUNOV A.N. CALORIMETRIC STUDY OF POLYMPHENYLQUINOXALINE AND ITS COMPOSITES WITH $Fe_3O_4$ NANOPARTICLES**

**Shushunov A.N.**<sup>1</sup>, **Smirnova N.N.**<sup>1</sup>, **Markin A.V.**<sup>1</sup>, **Goryunova P.E.**<sup>1</sup>, **Shifrina Z.B.**<sup>2</sup>,  
**Serkova E.S.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Russian Federation, Nizhni Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS

e-mail: anshu@nifti.unn.ru

*The temperature dependences of the heat capacities for poly(phenylquinoxaline) and its composite containing  $Fe_3O_4$  nanoparticles were measured over the temperature range from 6 to 570 K. The standard thermodynamic functions for the range from  $T \rightarrow 0$  to 570 K have been calculated from obtained results. The experimental values of heat capacity of composite were compared with values for its components based on additive scheme.*

## **КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА И ЕГО КОМПОЗИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ $Fe_3O_4$**

**Шушунов А.Н.**<sup>1</sup>, **Смирнова Н.Н.**<sup>1</sup>, **Маркин А.В.**<sup>1</sup>, **Горюнова П.Е.**<sup>1</sup>, **Шифрина З.Б.**<sup>2</sup>,  
**Серкова Е.С.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Нижний Новгород, Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup>Россия, Москва, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова РАН  
e-mail: anshu@nifti.unn.ru

*В настоящей работе исследованы температурные зависимости теплоемкости полифенилхиноксалина и его композита, содержащего наночастицы  $Fe_3O_4$ , в области 6–570 K. По полученным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции в интервале от  $T \rightarrow 0$  до 570 K. Сопоставлены экспериментальные значения теплоемкости композита со значениями, полученными, исходя из аддитивной схемы его составляющих.*

Полифенилхиноксалин (ПФХ) используется в тонкопленочных оптико-электронных приборах, таких как органические солнечные элементы, светоизлучающие диоды и тонкопленочные транзисторы, для электронного транспорта в электролюминесцентных (EL) устройствах [1]. Сопряженные полимеры, к которым относится ПФХ, применяются в качестве электропроводящих наполнителей, приводящих к росту электропроводности композита на несколько порядков. Отличные полупроводниковые свойства таких композитов открыли новые возможности для недорогой и гибкой пластиковой электроники.

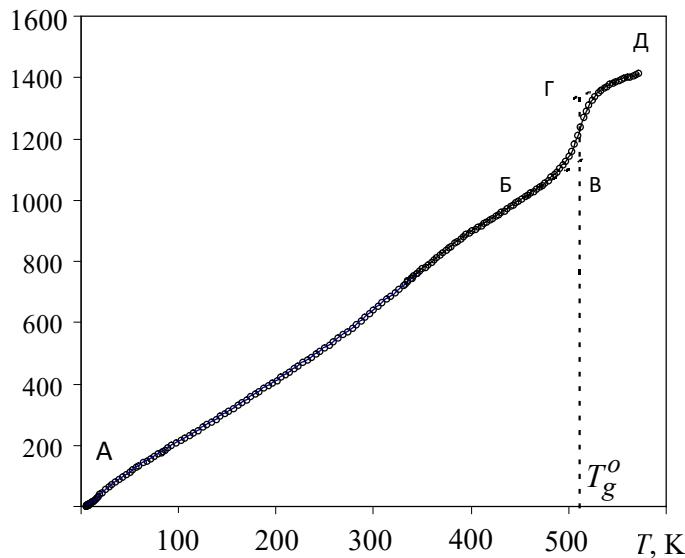
Очевидно, что термодинамические свойства ПФХ и соответствующих композитов, представляют несомненный интерес, как для получения справочных термодинамических данных, так и для анализа закономерностей их изменения от состава и структуры соединений.

В настоящей работе изучены температурные зависимости теплоемкости и определены термодинамические характеристики физических превращений ПФХ и его композита, содержащего наночастицы  $Fe_3O_4$ , в области от 6 до 570 K. Для изучения теплоемкости в области 6–350 K использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ «Термис», в области 350–570 K – дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix производства фирмы Netzsch Gerätebau (Германия).

Образцы ПФХ (брутто-формулы повторяющегося звена  $-[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4]-$ ) и композита ( $-\text{[C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4-$ ) были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения состава и структуры в ИНЭОС им. А.Н. Несмиянова РАН. Чистота и монодисперсность соединений были доказаны методом MALDI-TOF масс-спектрометрии и дополнены данными элементного анализа.

В качестве примера, на рисунке приведена температурная зависимость теплоемкости ПФХ. Для ПФХ теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до 490 К. Полифенилхиноксалин в интервале 498–526 К претерпевает превращение, связанное с его расстеклованием.

$$C_p^o, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$



**Рисунок.** Температурная зависимость теплоемкости ПФХ:

АБ – аморфная часть в стеклообразном состоянии; ГД – высокоэластичное состояние;

ВГ – теплоёмкость в интервале расстеклования,  $T_g^o$  – температура расстеклования

Установлено, что для композита кривая теплоемкости лежит ниже теплоемкости исходного ПФХ. На кривой теплоемкости также наблюдается переход в высокоэластическое состояние с небольшим смещением  $T_g^o$  по отношению к ПФХ. При температурах около 118 К фазового перехода не обнаружено, который наблюдается для исходного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

По полученным в работе экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции исследуемых объектов: энталпия нагревания, энтропия, изменение функции Гиббса в области от  $T \rightarrow 0$  до 570 К и стандартные энтропии образования при  $T = 298.15$  К.

Сопоставлены экспериментальные значения теплоемкости композита со значениями, полученными, исходя из аддитивной схемы его составляющих.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания в сфере научной деятельности в рамках проектной части (Задание № 4.1275.2014/К) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 15-33-50697 мол\_нр).

- [1] D. O'Brien, M.S. Weaver, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley. *Applied Physics Letters*, 1996. V. 69. P. 881.

**SMELTSOVA I.L., COMPARISON OF THE KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF AMINO ACIDS AND THEIR COPPER COMPLEXES**

**Smeltsova I.L., Yablokov V.A.**

Russian Federation, Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod State University  
of Architecture and Civil Engineering  
e-mail: Irina-Smelcova@yandex.ru

*Comparison of the kinetic parameters of thermal decomposition of amino acids and their copper complexes using correlation analysis. The limiting stage of the process is the polycondensation of heterocyclic amino acids in the linear oligopeptides and diketopiperazine. Copper complexes of amino acids undergo homolytic decomposition with the formation of radicals.*

**СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АМИНОКИСЛОТ И ИХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**Смельцова И.Л., Яблоков В.А.**

Россия, Нижний Новгород, Нижегородский государственный  
архитектурно-строительный университет  
e-mail: Irina-Smelcova@yandex.ru

*Проведено сравнение кинетических параметров термического распада аминокислот и их медных комплексов с помощью корреляционного анализа. Лимитирующей стадией процесса является гетеролитическая поликонденсация аминокислот в линейные олигопептиды и дикетопиперазины. Медные комплексы аминокислот подвергаются гомолитическому разложению с образованием радикалов.*

Одним из важнейших достижений современной физической органической химии является построение и теоретическое обоснование корреляционных соотношений типа строение – реакционная способность, на базе которых возможно перейти от качественного описания реакционной способности соединений к их количественному рассмотрению [1]. Для исследования термической стабильности аминокислот также оказался продуктивным корреляционный анализ.

Целью нашего исследования являлось сравнение кинетических параметров термического распада аминокислот и их медных комплексов с помощью корреляционного анализа.

Ранее нами проведено систематическое исследование скорости термического превращения аминокислот и их синтезированных комплексов с медью статическим методом в вакуумированной системе [2, 3]. Мы воспользовались уравнением Тафта для оценки влияния индуктивного эффекта заместителя на скорость термического превращения аминокислот. Кинетические параметры термического превращения аминокислот в твердой фазе приведены в табл. 1.

Полученная величина  $\rho^* = 3.7$  в уравнении Тафта:

$$\lg(k_R/k_{Me}) = 3.7\sigma^* - 0.21$$

свидетельствует в пользу полярного переходного состояния в гетеролитическом процессе превращения аминокислот (рис. 1). Из этого реакционного ряда выпадает серин ( $R=\text{HOCH}_2-$ ).

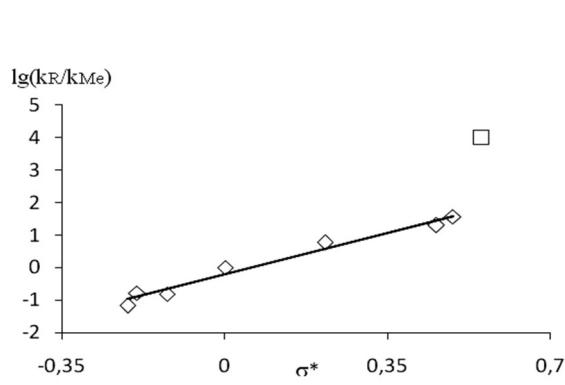
**Таблица 1.** Кинетические параметры термического превращения аминокислот  $^+\text{H}_3\text{NCH}(R)\text{COO}^-$

$R$	$\sigma^*$	$k_R(270^\circ\text{C}) \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$\lg(k_R/k_{\text{Me}})$	$E_a, \text{ кДж}$	$\ln k_0$
$\text{HOCH}_2-$	0.555	563110	4.01	344	77.8
$\text{H}-$	0.49	2050	1.572	157	30.8
$\text{HO}(\text{CH}_3)\text{CH}-$	0.455*	1113	1.31	209	41.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	0.215	317	0.76	204	34.3
$\text{CH}_3-$	0.0	54.8	0.0	101	15.4
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	-0.125	8.44	-0.81	184	31.3
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	-0.19	9.0	-0.78	190	32.8
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}-$	-0.21	3.75	-1.16	195	33.1

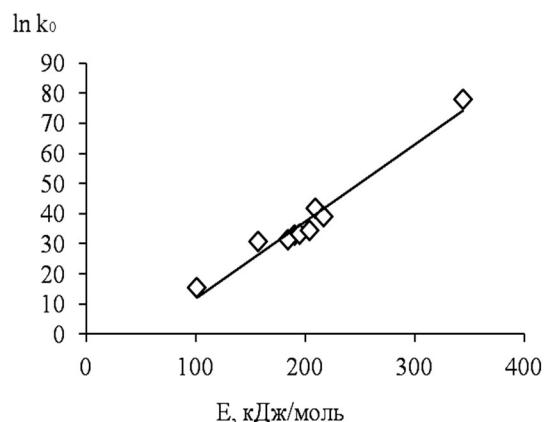
\* Значение  $\sigma^*$  рассчитано по аддитивной схеме.

Гидроксигруппа серина влияет на процесс термораспада не только за счет индуктивного эффекта фрагмента, в котором она находится, но одновременно она является реакционным центром в реакциях деаминирования. Для треонина этот процесс менее выражен, чем у серина.

Известно, что кинетический компенсационный эффект наблюдается в однотипных химических реакциях. Значения энергий активации  $E_a$  и предэкспоненциальных множителей  $\ln k_0$  в уравнении  $k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$  для ряда однотипных химических реакций изменяются согласованно. Обнаружение этого эффекта в случае исследованных аминокислот, различающихся лишь структурой заместителя  $R$  в составе цвиллер-иона  $^+\text{H}_3\text{NCH}(R)\text{COO}^-$ , указывает на однотипность механизма твердофазного термического превращения соединений (рис. 2).



**Рисунок 1.** Зависимость  $\lg(k_R/k_{\text{Me}})$  термического ( $270^\circ\text{C}$ ) превращения аминокислот от индукционных констант заместителей  $R$



**Рисунок 2.** Компенсационный эффект в серии однотипных твердофазных термических превращений аминокислот

На основании наблюдаемого кинетического компенсационного эффекта можно утверждать, что в лимитирующей стадии процесса термического превращения аминокислот реализуются коллективные взаимодействия цвиттер-ионов в узлах кристаллической решетки. Коллективными являются элементарные акты взаимодействия положительно и отрицательно заряженных концов диполей цвиттер-ионов, сопровождающиеся выделением молекул воды и формированием звеньев олигомерной цепи.

Присутствие в продуктах разложения медных комплексов аминокислот аминов, ацетамидов и углекислого газа говорит об участии гомолитических реакций. Скорость гомолитического разрыва связи в металлокомплексе находится в прямой зависимости от стабильности образующихся в результате распада свободных радикалов. Большую стабильность и, следовательно, большую скорость разложения обеспечивают объемные алкильные группы, входящие в состав заместителя *R*. Кинетические параметры термического превращения медных комплексов аминокислот, представленные в табл. 2, подтверждают это.

Энергетические параметры термического превращения медных комплексов аминокислот, представленные в табл. 2., прекрасно ложатся на прямую в координатах  $\ln k_0 - E_a$  (рис. 3):

$$\ln k_0 = 0.24E_a - 7.6 \text{ (коэффициент корреляции 0.99),}$$

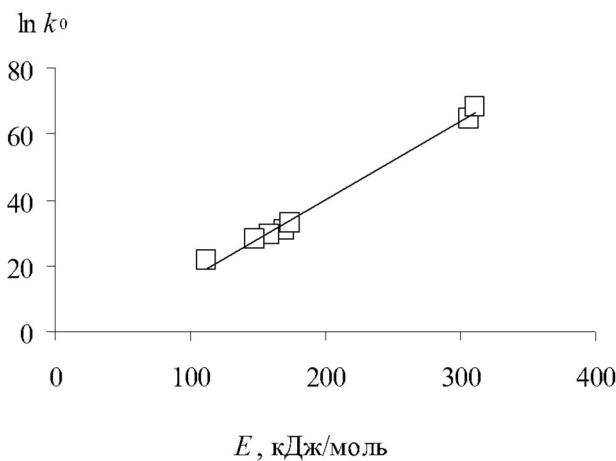
то есть наблюдается компенсационный эффект, характерный для близких по типу механизма реакций.

**Таблица 2.** Кинетические параметры термического разложения комплексов  $\text{Cu}[\text{H}_2\text{NCH}(\text{R})\text{COO}]_2$

<i>R</i>	$E_a, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\ln k_0$
H–	307	64.7
CH <sub>3</sub> –	170	30.9
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH–	159	29.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> –	148	27.8
CH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH–	174	32.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> –	311	68.4
HOCH <sub>2</sub> –	112	21.7

На основании наблюдаемого кинетического компенсационного эффекта еще раз можно утверждать, что в лимитирующей стадии процесса термического превращения медных комплексов аминокислот осуществляется однотипный процесс гомолитического разрыва связи металл–кислород.

Таким образом, кинетические данные и анализ продуктов твердофазного термического превращения *L*- $\alpha$ -аминокислот показывают, что лимитирующей стадией процесса является гетеролитическая реакция поликонденсации, сопровождающаяся образованием линейных олигомеров и дикетопиразинов. При разложении медных солей аминокислот получен другой набор продуктов реакции, свидетельствующий о радикальном механизме превращения этих соединений.



**Рисунок 3.** Компенсационный эффект в серии однотипных твердофазных термических превращений комплексов аминокислот с медью

- [1] Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. *Корреляционный анализ в органической химии*. Изд-во Ростовского ун-та, 1966. 470 с.
- [2] В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, В.И. Фаерман. *Журнал общей химии*, 2013. Т. 83. № 3. С. 423.
- [3] В.А. Яблоков, И.Л. Смельцова, В.И. Фаерман. *Журнал общей химии*, 2014. Т. 84. № 3. С. 514.

### **SMIRNYAGINA N.N. RESEARCH OF MODIFYING MECHANISMS OF BITUMEN'S BY FULLERENES C<sub>60</sub> AND C<sub>70</sub> FOR CREATION COLD-RESISTANT ASPHALT COATING**

**Smirnyagina N.N.<sup>1</sup>, Semenov A.P.<sup>1</sup>, Urkhanova L.A.<sup>1,2</sup>, Shestakov N.I.<sup>2</sup>, Ayurova O.Zh.<sup>3</sup>, Tsyrenov B.O.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Ulan-Ude, Institute of Physical Materials Science of SB RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Ulan-Ude, East Siberia State University of Technology and Management

<sup>3</sup>Russian Federation, Ulan-Ude, Baikal Institute of Nature Management of SB RAS  
e-mail: ionbeam@ipms.bscnet.ru

*The mechanism of action of carbon nanomodifiers with the various structures on change of group structure and bitumen structure is revealed. Introduction of carbon nanomodifiers in bitumen structure leads to creation of additional elements of a disperse phase of bitumen that conducts to increase in resistance to compression, shift and a stretching asphalt coating.*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ БИТУМОВ ФУЛЛЕРЕНАМИ С<sub>60</sub> И С<sub>70</sub> ДЛЯ СОЗДАНИЯ МОРОЗОУСТОЙЧИВЫХ АСФАЛЬТОБЕТОНОВ**

**Смирнягина Н.Н.<sup>1</sup>, Семенов А.П.<sup>1</sup>, Урханова Л.А.<sup>1,2</sup>, Шестаков Н.И.<sup>2</sup>, Аюрова О.Ж.<sup>3</sup>, Цыренов Б.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Улан-Удэ, Институт физического материаловедения СО РАН

<sup>2</sup>Россия, Улан-Удэ, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

*Выявлен механизм действия углеродных наномодификаторов различного состава на изменение группового состава и структуру битума. Введение углеродных наномодификаторов в состав битума приводит к созданию дополнительных элементов дисперсной фазы битума, что ведет к увеличению сопротивления сжатию, сдвигу и растяжению асфальтобетона.*

Известно, что для получения дорожно-строительных материалов используются углеродные нанотрубки, введение которых в состав асфальтобетонов повышает прочность, водостойкость, морозостойкость и долговечность битума и асфальтобетонов на его основе. Целью проводимых исследований являлось изучение влияния углеродного наномодификатора (УНМ), содержащего фуллереновую смесь (ФСМ), на свойства дорожно-строительных материалов, эксплуатируемых в условиях резко-континентального климата.

Молекулы органических веществ, входящие в состав битума, являются сложными и содержат большое количество разнообразных функциональных групп. Можно предположить, что связь между молекулами фуллерена и соединениями, входящими в состав битума, будут образовывать прочные связи. При повышении концентрации добавки в составе битума возможен рост центров кластеров и, следовательно, повышается плотность образующейся полимерной матрицы, что, в свою очередь, приводит к улучшению прочностных характеристик.

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в плазмохимическом реакторе (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск). В основе работы установки лежит эрозия графитовых электродов в плазме дугового разряда. Разряд инициируется при давлении  $10^5$  Па путем пропускания через электроды тока частотой до 66 кГц. Эрозия стержней происходит в замкнутом герметичном объеме, заполненном гелием.

Работоспособность битумного вяжущего в составе асфальтобетона при периодическом воздействии напряжений сдвига, сжатия и перепадатемпературы во многом зависит от пластичности дорожного битума (битум нефтяной дорожный вязкий БНД90/130 производства АО «Ангарская нефтехимическая компания», согласно требованиям ГОСТ 22245-90). Ввод УНМ в битум и асфальтобетонную смесь осуществлялся при нагревании битума до 140°C при механическом перемешивании. Кроме того, исследовалась возможность получения устойчивой суспензии модифицирующей добавки в толуоле с дальнейшим ее введением в асфальтобетонную смесь. При этом учитывалось образование качественной микроструктуры асфальтобетона с прочным сцеплением заполнителей и органическим вяжущим.

Определение ИК-спектров проводилось на ИКФурье-спектрометре ALPHA (Bruker). ТГ- и ДСК-анализ выполнялись на приборе STA 449CJupiter (Netzsch).

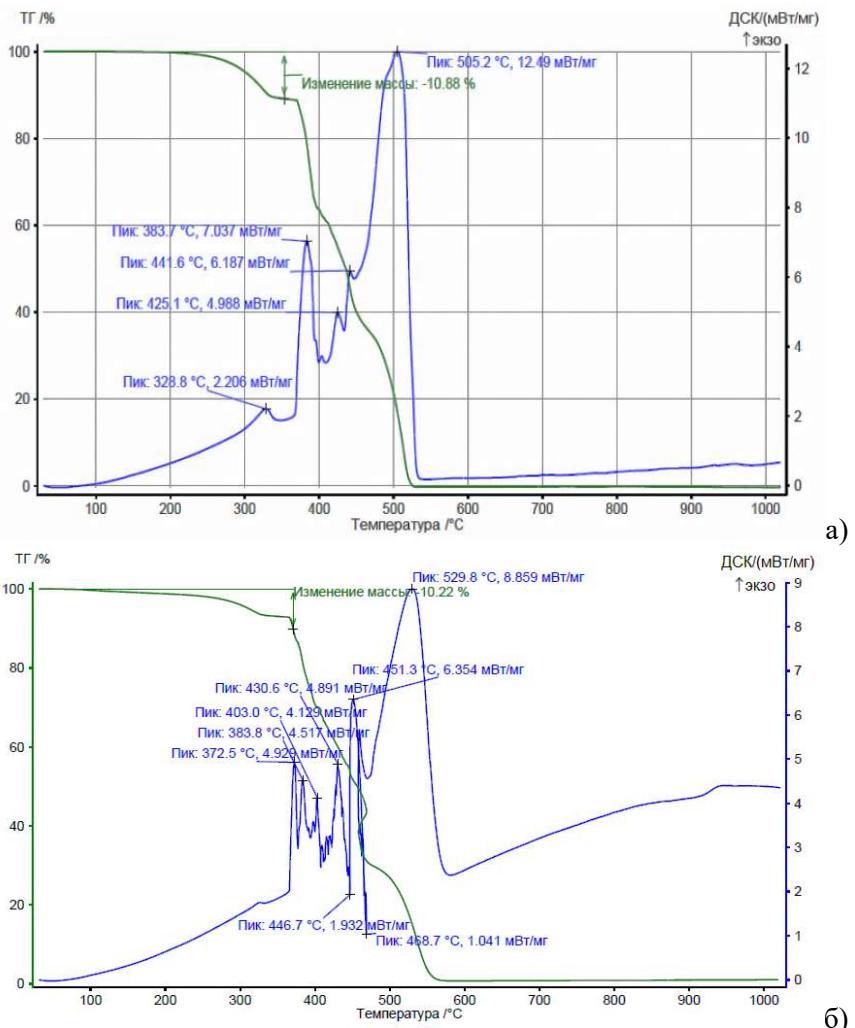
Сравнение ИК-спектров исходного и модифицированного битума показало изменение интенсивности полосы поглощения при  $1600\text{ cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям бензольных колец групповых элементов битума, а именно увеличение площади пика при введении 0.1 мас.% УНМ. При введении ФСМ происходит увеличение площади пика в два раза. Высокочастотный пик в области  $3050\text{ cm}^{-1}$  исходного битума относится к валентным колебаниям гидроксильных групп  $-\text{OH}$ , не ассоциированных водородными связями. Введение УНМ приводит к ослаблению пика и уменьшению соответствующей ему интенсивности ИК-спектров. Это изменение связано с перестройкой в структуре водородных связей битума с введением модификаторов.

Для определения изменения структуры битума с УНМ рассчитывалась величина энергии активации. Для этого определялась твердость битума с различным содержанием добавок в интервале температур 0–30°C и по уравнению Аррениуса рассчитывалась энергия активации. Установлено, что при введении 0.1 мас.% УНМ происходит снижение энергии активации процесса перестройки водородных связей в битуме от 75.05 до 74.79 кДж·моль<sup>-1</sup> при постоянных значениях остальных параметров. При увеличении концентрации наномодификатора наблюдается увеличение энергии активации до 77.35 кДж·моль<sup>-1</sup> для ФСМ. Наблюдаемое увеличение энергии активации свидетельствуют о том, что введение наномодификаторов в количествах, превышающих 0.1 мас.% в составе битума, приводит к образованию протяженных надмолекулярных структур за счет агрегации. При введении 0.1 мас.% УНМ таких структур не образуется: добавка распределяется равномерно в межмолекулярном пространстве вяжущего. Таким образом, оптимальное содержание УНМ составляет 0.1 мас.%, при котором наблюдается улучшение свойств битума.

Известно, что битумы, являясь представителями сложных нефтяных дисперсных систем, не имеют заряженных частиц, но, благодаря свободной валентности углерода в конденсированной ароматической структуре асфальтенов, обладают парамагнитными характеристиками. Парамагнетизм асфальтенов придает им свободнорадикальные свойства, способствуя молекулярному ассоциированию и образованию сложных структурных единиц за счет обменных взаимодействий. В работе установлен механизм действия УНМ на изменение группового состава и структуры битума, который заключается в том, что молекулы фуллеренов, в которых атомы углерода связаны между собой как одинарными, так и двойными связями, обладая высокой электроотрицательностью, выступают в химических реакциях как сильные окислители, присоединяя к себе радикалы различной химической природы. Вокруг фуллеренов формируется слой частиц, образуя структуру типа «ежа», (по определению Н.А. Пивоваровой и Ф.Г. Угнера) которая, в свою очередь, покрывается слоем поляризованных частиц. Благодаря высокой концентрации парамагнитных центров в асфальтенах, происходит спаривание некоторого количества неспаренных электронов с образованием слабых ковалентных связей. Это приводит к снижению количества парамагнитных центров в асфальтенах, объясняемое процессом рекомбинации радикалов и фуллеренов, способствующей перераспределению нефтяных компонентов между ядром, сольватным слоем и дисперсной средой битума. В результате образуется материал с более однородной и бездефектной структурой, что обеспечивает образование более плотной пленки битума и повышение прочности асфальтобетона.

По результатам термогравиметрического анализа (рисунок) исходного и модифицированного битума установлено, что температура разложения битума варьируется в интервале 350–360°C. При этом наблюдается сдвиг температуры, соответствующий потере массы 10%, у модифицированного битума в область более высоких температур: 353°C – для исходного битума, 382°C – для битума с ФСМ. Повышение температуры на этой стадии связано с изменением группового состава битума при введении УНМ, причем этот эффект усиливается с возрастанием содержания фуллеренов в добавках.

Изменения потери массы при нагреве до 400°C практически не наблюдается, что свидетельствует о неизменности количества состава масел и отсутствии взаимодействия легкокипящих соединений с фуллеренами. При дальнейшем повышении температуры наблюдается изменение количества твердых парафиновых углеводородов и смолянистой составляющей битума. Потеря массы при термоокислительной деструкции в области температур 500–600°C связана с содержанием нафтено-ароматических конденсированных соединений – асфальтенов.



**Рисунок.** ТГ- и ДСК-кривые битумов: (а) – БНД 90/130; (б) – БНД 90/130+ 0.1 мас.% ФСМ

Характер влияния УНМ на термическое поведение битума остается таким же: на ТГ-кривых наблюдается сдвиг температур от 505°C до 530°C. Это свидетельствует о формировании совместной структуры, иммобилизовавшей часть средних фракций углеводородов.

На СТА-кривых модифицированных битумов появляются эндотермы изотропизации, которые обусловлены плавлением кристаллической мезофазы, образованной высокомолекулярными парафинами битума и фуллеренами. Введение УНМ ведет к изменению процессов термодеструкции, что указывает на химический механизм взаимодействия этих добавок с продуктами термомеханодеструкции вяжущего. Можно утверждать, что образующиеся агрегаты при конденсации переводят битум из метастабильного состояния в стабильное.

По результатам проведенных исследований выявлено, что наименьшая потеря массы битума наблюдается при введении 0.1 мас.% ФСМ, что объясняется большим содержанием в модификаторе фуллеренов, за счет чего происходит сокращение поверхностного улетучивания имеющихся или образующихся при старении низкокипящих компонентов нефтяного битума. Это связано с наличием системы  $\pi$ -конъюгированных двойных связей на поверхности, благодаря которым молекула  $C_{60}$  улавливает свободные

радикалы. Таким образом, введение и увеличение концентрации ФСМ приводит к изменению группового состава битума: происходит образование надмолекулярных элементов дисперсной фазы битума путем агломерации фуллеренов и асфальтенов с образованием химических связей.

Использование УНМ для модификации битума приводит к сокращению количества парафинов в битуме за счет перераспределения водородных связей и освобождения бензольных колец структурных элементов. Это приводит к увеличению структурированности и термостабильности битума. Результаты ТГ-анализа показали, что введение УНМ ведет к изменению процессов термодеструкции, что указывает на химический механизм взаимодействия этих добавок с продуктами термомеханодеструкции вяжущего. Расчет энергии активации показал, что при введении более 0.1 мас.% УНМ в составе битума образуются протяженные надмолекулярные структуры, образовавшиеся путем агрегации нанодобавок. При введении 0.1 мас.% УНМ и ФСМ таких структур не образуется; следовательно, добавка распределяется равномерно в межмолекулярном пространстве вяжущего.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН 4П «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» (проект №84).

**SMOTROVA N.V.DSC ANALYSIS OF THE EFFECT OF BIOPOLYMERS,  
POLYUNSATURATED FATTY ACIDS, AND PLANT ANTIOXIDANTS ON THE PHASE  
STATE OF BILAYERS OF MODEL PHOSPHOLIPID LIPOSOMES**

Vorobyeva N.S.<sup>1</sup>, Smotrova N.V.<sup>2</sup>, Chebotarev S.A.<sup>2</sup>, Antipova A.S.<sup>1</sup>, Palmina N.P.<sup>1</sup>,  
Misharina T.A.<sup>1</sup>, Vorobyeva A.K.<sup>1</sup>, Binyukov V.I.<sup>1</sup>, Bogdanova N.I.<sup>1</sup>, Kasparov V.V.<sup>1</sup>,  
Semenova M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Moscow, D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia  
e-mail: natalia.vorobyeva.sergeevna@gmail.com

*Significant increase in the thermodynamic stability of the bilayers of model dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) liposomes was found as a result of their encapsulation by biopolymers (sodium caseinate and covalent conjugate of sodium caseinate with maltodextrin). Such biopolymer effect was revealed for both pure and loaded by polyunsaturated omega-3 fatty acids (PUFAs: (( $\alpha$ -linolenic (ALA, 18 : 3), docosahexaenoic (DHA, 22 : 6))) and/or plant antioxidants (EO of clove buds, extract of ginger). A good agreement was found between DSC and ESR data on the effect of biopolymers, PUFAs and plant antioxidants on the state of the model (DPPC) and natural (PC) bilayers both separately, and in their supramolecular complex particles. 3-D images of the supramolecular complex particles (biopolymer + phospholipid liposomes + PUFAs + plant antioxidant) were obtained on the atomic force microscopy basis.*

**ДСК АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ, ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ  
ЛИПИДОВ И РАСТИТЕЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ФАЗОВОЕ  
СОСТОЯНИЕ БИСЛОЁВ МОДЕЛЬНЫХ ЛИПОСОМ ФОСФОЛИПИДА**

Воробьёва Н.С.<sup>1</sup>, Смотрова Н.В.<sup>2</sup>, Чеботарёв С.А.<sup>2</sup>, Антипова А.С.<sup>1</sup>, Пальмина Н.П.<sup>1</sup>,  
Мишарина Т.А.<sup>1</sup>, Воробьёва А.К.<sup>1</sup>, Бинюков В.И.<sup>1</sup>, Богданова Н.Г.<sup>1</sup>, Каспаров В.В.<sup>1</sup>,  
Семёнова М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Россия, Москва, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук

<sup>2</sup>Россия, Москва, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева  
e-mail: natalia.vorobyeva.sergeevna@gmail.com

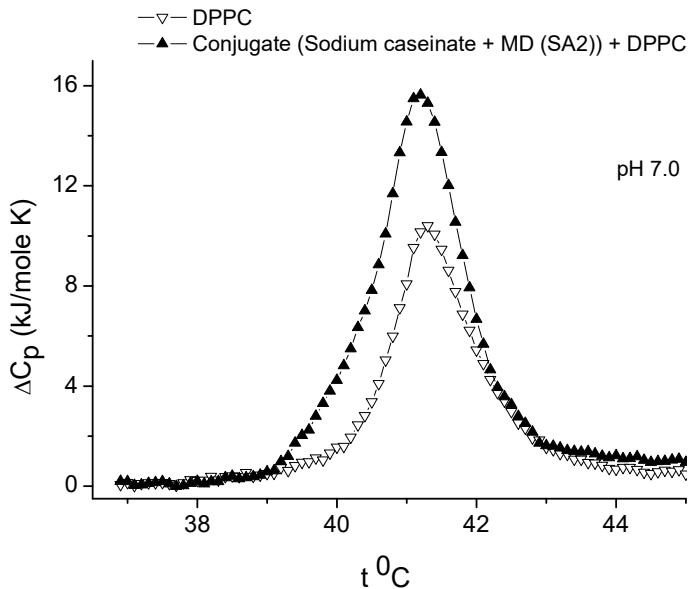
*Инкапсулирование модельных липосом дипальмитоил-фосфатидилхолина (ДПФХ) биополимерами (казеинатом натрия и ковалентным коньюгатом казеината натрия с мальтодекстрином) приводило к значительному возрастанию термодинамической стабильности их бислойёв. Влияние биополимеров было обнаружено как для чистых, так и для наполненных полиненасыщенными омега-3 жирными кислотами (ПНЖК: альфа-линоленовой и докозагексаеновой) и растительными антиоксидантами (эфирным маслом бутонаов гвоздики и экстрактом имбиря) липосом ДПФХ. Наблюдалась хорошая корреляция между данными ДСК и ЭПР по влиянию биополимеров, ПНЖК и растительных антиоксидантов, как по-отдельности, так и в их супрамолекулярных комплексных частицах, на состояние бислойёв модельного и природного фосфатидилхолина (ФХ), соответственно. Трёхмерное изображение супрамолекулярных комплексных частиц (биополимер + ФХ + ПНЖК + растительный антиоксидант) было получено по данным атомно-силовой микроскопии.*

Molecular design of biopolymer-based nanosized natural delivery systems for biologically active compounds, containing prophylactic and therapeutic agents for the improvement of human health (so-called nutraceuticals), has aroused considerable interest under the novel functional food formulation nowadays.

Recently, we have shown that the encapsulation of soy phosphatidylcholine liposomes, loaded by polyunsaturated fatty acids (PUFAs) and plant antioxidants, by biopolymer particles provide to the polyunsaturated lipids both the long-term protection against oxidation and the high level of solubility in an aqueous medium. In this study we have focused on the effect of biopolymers (sodium caseinate and covalent conjugate of sodium caseinate with maltodextrin), ω-3 PUFAs (( $\alpha$ -linolenic (ALA, 18 : 3), docosahexaenoic (DHA, 22 : 6)) and plant antioxidants (EO of clove buds, extract of ginger) on the phase state of bilayers of model dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) liposomes using differential scanning calorimetry (DSC) measurements.

DSC measurements of the inherent phase transition for the DPPC liposome bilayers were performed by the high sensitivity differential scanning calorimetry using a DASM-4M model, Differential Scanning Calorimeter (Pushino, Russia). The baseline thermogram was obtained using the appropriate buffer (0.5 ml) in all two cells including the reference cell to normalize cell to cell differences. The measurements were carried out in the temperature range from 10 to 110°C at the constant pressure 2.5 atm. The heating scan rate was maintained at 0.5°C·min<sup>-1</sup> for all experiments. The thermograms for the investigated samples were obtained by subtracting the respective baseline thermogram from the sample thermogram using the software provided by the manufacturer. The peak position in the plot of the «excess heat capacity»,  $\Delta C_p$ , versus temperature on a heating scan was taken as the temperature,  $T_{tr}$ , of the solid-like gel to the fluid liquid-crystalline phase transition for DPPC liposome bilayers in an aqueous medium. The thermodynamic parameters ( $T_{tr}$ ,  $\Delta T$ ,  $H_{peak}$ ), and functions ( $\Delta_{tr}H$ ,  $\Delta_{tr}S$  and  $\Delta_{tr}G$ ) of the phase transition were also computed using the same software as reported. The experimental error in their determination, which was estimated on the basis of not less than 2 experimental repetitions, did not exceed 5%.

Figure 1 shows an example of the measured thermograms for the pure DPPC liposomes and their complexes with the covalent conjugate.



**Figure 1.** Thermograms of the phase transition of the DPPC ( $0.5 \times 10^{-3}$  M) bilayers from the solid-like gel state to the fluid liquid-crystalline state for DPPC liposomes in the buffered aqueous medium (pH = 7.0, ionic strength = 0.001 M)

First and foremost, the measured thermograms infer that bilayers of the DPPC liposomes become more thermodynamically stable in the cases of the complex particles with biopolymers studied. It was generally manifested itself both as the larger height ( $H_{peak}$ ) and the larger area under the endothermic peak of the transition on the thermograms that meant the greater value of the molar enthalpy of the transition,  $\Delta_t H$ . In addition, the transition became less cooperative as a rule that appeared as the higher values of the temperature difference at the half-height of the transition peak ( $\Delta T$ ). The observed positive impact of the complex formation between the DPPC liposomes and particles of the conjugate on the thermodynamic stability of DPPC bilayer could be attributed, on the one hand, to the neutralization of uncompensated charges of the DPPC polar heads as a result of the attractive interactions with the oppositely charged functional groups of protein, and, on the other hand, to strengthening of the hydrophobic attraction between hydrocarbon chains of DPPC molecules induced by some optimization of their packaging caused, in turn, by the incorporation of hydrophobic parts of most likely casein molecules into the bilayers of DPPC liposomes.

In support of this interpretation the electron spin resonance spectroscopy (ESR) measurements indicate the increase in the microviscosity of PC bilayers as a result of their encapsulation by conjugate particles. ESR spectra were recorded on a Bruker EMX spectrometer (Germany). 16-doxylstearic acid radical (16-DSA, Sigma) was used as a spin probe. 16-DSA localizes in the hydrophobic region of the phospholipid particles at a depth of 20 Å of a lipid layer. The microviscosity of the phospholipid layers was estimated by the rotational correlation time ( $\tau_c$ ) of the 16-DSA. Relying on the literature data, the found increase in the microviscosity of encapsulated DPPC bilayers could be likely attributed to the strengthening of the hydrophobic attraction between their hydrocarbon chains as a result of the penetration of hydrophobic protein patches into the bilayers.

The opposite effect of PUFAs (ALA and DHA) on both thermodynamic stability of the DPPC bilayers and the microviscosity of the PC bilayers was found. On the literature basis, this result could be attributed to an increase in the extent of the total unsaturation of the PC bilayers.

An addition of plant antioxidants (EO of clove buds and extract of ginger) did not practically influence on the effect of PUFAs on PC bilayers revealed.

The encapsulation of phosphatidylcholine liposomes, loaded by both PUFAs and plant antioxidants, by biopolymers leads to the leveling of the effects of the latter on both thermodynamic stability and microviscosity of the liposome bilayers.

Visualization of the supramolecular complex particles studied was performed by AFM data.

Authors are most grateful to the Russian Science Foundation for the financial support of this study (Grant 14-16-00102). We would like also to express our gratitude to both the Lipoid GmbH (Germany) and the AVEBE (the Netherlands) for the free supply of soy PC and maltodextrins for this work, respectively. Binyukov V.I. and Kasparov V.V. were supported financially by the Federal Agency of the Scientific organizations in their kind assistance in conducting measurements using AFM and ESR in the IBPC Centers of the collective use of scientific equipment, respectively.

## STEPANOVA O.V. STUDIES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF METHYLPRENISOLONE ACEPONATE IN THE RANGE FROM $T \rightarrow 0$ TO 350 K

**Stepanova O.V., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Samosudova Ya.S., Markin A.V.**

Russian Federation, Nizhny Novgorod, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,  
e-mail: [olga\\_step@rambler.ru](mailto:olga_step@rambler.ru)

*The temperature dependence of heat capacity of methylprednisolone aceponate ( $6\alpha$ -methylprednisolone-17-propionate-21-acetate) was determined for the first time by precision adiabatic vacuum calorimetry in the range from 6 to 350 K. In the above temperature range the physical transformation was detected and their standard thermodynamic characteristics were estimated. By the experimental data were calculated the standard thermodynamic functions  $C_p(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  for the range from  $T \rightarrow 0$  to 350 K. The standard entropy of formation of methylprednisolone aceponate was calculated at temperature  $T = 298.15$  K.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТИЛПРЕДНИЗОЛОНА АЦЕПОНАТА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К

**Степанова О.В., Смирнова Н.Н., Князев А.В., Самосудова Я.С., Маркин А.В.**

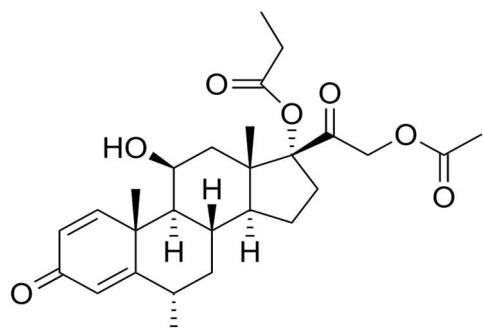
Россия, Нижний Новгород, Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского

e-mail: [olga\\_step@rambler.ru](mailto:olga_step@rambler.ru)

*Методом адиабатической вакуумной калориметрии впервые изучена температурная зависимость теплоемкости метилпреднизолона ацепоната ( $6\alpha$ -метилпреднизолона-17-пропионата-21-ацетата) в области температур 6 – 350 K. В указанном температурном интервале выявлены физические превращения и определены их термодинамические характеристики. По полученным экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции  $C_p(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  области от  $T \rightarrow 0$  до 350 K. Вычислена стандартная энтропия образования  $\Delta_f S^\circ$  метилпреднизолона ацепоната при  $T = 298.15$  K.*

Метилпреднизолона ацепонат является фармакологически активным веществом и используется в фармацевтической промышленности для изготовления лекарственных препаратов для наружного и внутреннего применения. Метилпреднизолона ацепонат

является негалогенизованным синтетическим глюокортикоидом, который характеризуется сочетанием высокой терапевтической эффективности и минимального риска развития нежелательных побочных реакций [1 – 3]. Структурная формула метилпреднизолона ацепоната приведена на рис. 1.



Молекулярная формула:  $C_{27}H_{36}O_7$   
Молярная масса: 472.57 г/моль

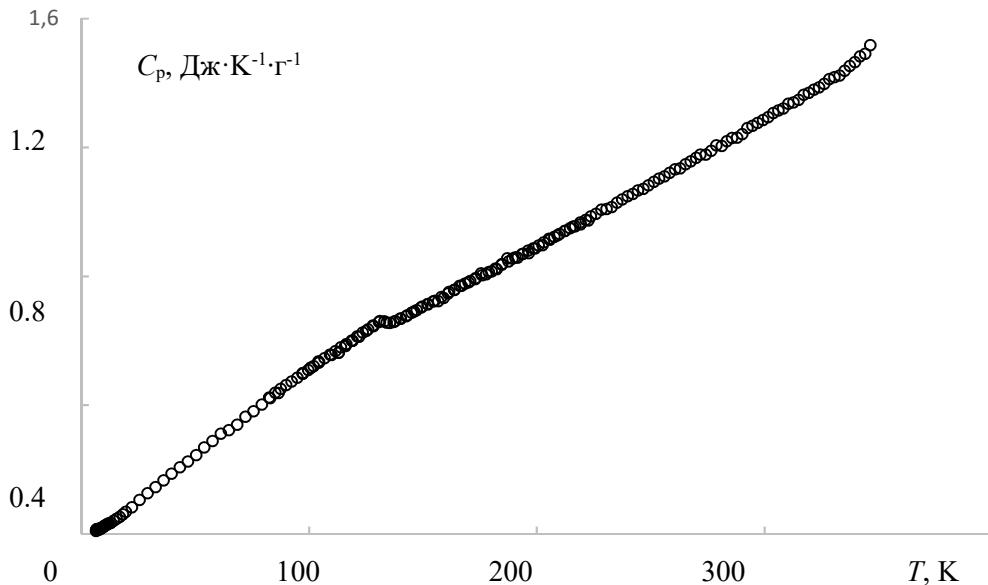
Рисунок 1. Структурная формула метилпреднизолона ацепоната

В связи с возросшим интересом к терапии кортикоидами, проводятся научно-исследовательские работы по синтезу новых эффективных кортикоидов, а также по изучению их физико-химических свойств. Калориметрическое изучение позволяет получить точные термодинамические данные для соединений данного класса в широком диапазоне температур, открывающие возможность выявления их связи с составом и структурой. Результаты, полученные в ходе исследований, могут быть применимы в будущем для оценки фармакологической активности веществ. Из обзора литературных данных следует, что для класса кортикоидов отсутствуют термодинамические данные, позволяющие в полном объеме оценить физико-химические свойства веществ указанного класса.

Настоящая работа посвящена изучению методом прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии температурной зависимости теплоемкости метилпреднизолона ацепоната в области температур 6–350 К с погрешностью, в основном, 0,2%.

На кривой зависимости теплоемкости от температуры выявлено аномальное изменение теплоемкости в области 120 – 140 К, которое требует дополнительных исследований, связанных со структурой вещества и возможных конформационных превращений в молекуле в ходе нагревания и охлаждения вещества в указанной области температур.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции  $C_p(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К. Вычислена стандартная энтропия образования  $\Delta_f S^\circ$  метилпреднизолона ацепоната при  $T = 298.15$  К.



**Рисунок 2.** Теплоемкость метилпреднизолона ацепоната

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-03-00288).

- [1] M. Töpert, A. Olivar, D. Optiz. *J. Dermatol. Treat.*, 1990. V. 1 (3). P. 5.
- [2] R.-P. Zaumsell, A. Kecskes, U. Täuber, M. Töpert. *J. Dermatol. Treat.*, 1992. V. 3 (2). P. 3.
- [3] Я.А. Сигидин, Г.Я. Шварц, А.П. Арзамасцев, С.С. Либерман. *Лекарственная терапия воспалительного процесса*. М.: Медицина, 1988. 240 с.

## **TARASOV I.V. AN APPROACH TO THE DETERMINATION OF POLYMERIC COMPOSITE DEGREE OF CURE USING RESULTS OF DEA SCANNING**

**Tarasov I.V.<sup>1</sup>, Evlanov A.V.<sup>2</sup>, Orozaliev E.E.<sup>3</sup>, Shevtsov S.N.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint-Petersburg, LTD «APGroup», e-mail: [ilya.tarasov@carbonstudio.ru](mailto:ilya.tarasov@carbonstudio.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Taganrog, Beriev Aircraft Company, e-mail: [evlanov@beriev.com](mailto:evlanov@beriev.com)

<sup>3</sup>Russian Federation, Saratov, Gagarin State Technical University of Saratov, e-mail: [orozaliev.ee@mail.ru](mailto:orozaliev.ee@mail.ru)

<sup>4</sup>Russian Federation, Rostov on Don, South Scientific Center of RAS, e-mail: [sergnshevtsov@gmail.com](mailto:sergnshevtsov@gmail.com)

*The main purpose of the present work is determination of relation between ion viscosity at DEA monitoring and actual value of degree of cure. As the results of DSC, DEA, DMA testing with a group of glass fiber / epoxy based prepgres the regularities of their curing process have been established, and the model for estimation of degree of cure using only data of logarithm of ion viscosity has been proposed.*

## **К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КОМПОЗИТА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДЭА-МОНИТОРИНГА**

**Тарасов И.В.<sup>1</sup>, Евланов А.В.<sup>2</sup>, Орозалиев Э.Э.<sup>3</sup>, Шевцов С.Н.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, ООО «АйПиГрупп», e-mail: [ilya.tarasov@carbonstudio.ru](mailto:ilya.tarasov@carbonstudio.ru)

<sup>2</sup>Россия, Таганрог, ТАНТК им. Г.М. Бериева, e-mail: [evlanov@beriev.com](mailto:evlanov@beriev.com)

<sup>3</sup>Россия, Саратов, СГТУ им. Ю.А. Гагарина, e-mail: [orozaliev.ee@mail.ru](mailto:orozaliev.ee@mail.ru)

<sup>4</sup>Россия, Ростов-на-Дону, Южный научный центр РАН, e-mail: [sergnshevtssov@gmail.com](mailto:sergnshevtssov@gmail.com)

Целью представленной работы является определение связи между температурными зависимостями ионной вязкости, полученными при диэлектрическом анализе (ДЭА) мониторинге, и актуальным значением степени полимеризации связующего. В результате серии ДСК, ДЭА, ДМА экспериментов с группой препрегов на эпоксидных связующих установлены закономерности процессов их полимеризации и предложена модель для оценки актуального значения степени полимеризации, учитывающая актуальное значение логарифма ионной вязкости, его минимальное значение в состоянии ожидания связующего и максимальное значение, полученное при завершении процесса.

Метод ДЭА позволяет осуществлять непрерывный мониторинг ионной вязкости и фактора потерь в процессе полимеризации малых и достаточно крупногабаритных образцов, что обуславливает повышенный интерес к этому методу специалистов авиационной технологии. Прежде всего, это объясняется некоторой проблемностью изучения завершенности полимеризации составляющих несущих композитных конструкций, особенно, крупногабаритных и разностенных [1].

Между тем, возможность мониторинга в реальном времени степени полимеризации связующего исключительно важна для оптимизации режимов процесса, исключения дефектов типа пористости, возникновения областей, обедненных или переобогащенных связующим, неравномерности состояния полимеризации препрега в теле конструкции уже по завершении процесса [2]. Благодаря наличию современного многоканального оборудования, программной опции фильтрации помех, метод ДЭА обеспечивает исследователя объективной информацией о диэлектрических свойствах испытывающего фазовые превращения материала в различных точках конструкции (проводимость, зависящая от ионной вязкости, и фактор потерь), коррелирующих с реологическими характеристиками материала – механической вязкостью и диссипативными характеристиками. Однако, эти характеристики материала не связаны непосредственно со степенью полимеризации  $\alpha$  реактопласта, определяемой как отношение энталпии  $\Delta H$  к энталпии  $\Delta H_R$ , соответствующей полному протеканию полимеризации. Величина  $\alpha$  хорошо коррелирует с плотностью молекулярной цепи (crosslink density) [3], как и результаты ДЭА-мониторинга, однако связь между ними весьма сложна и до настоящего времени в достаточной степени не выявлена.

В частности, в работе [4] предлагается определять степень полимеризации из соотношения

$$\alpha(t) = (\varepsilon''_{\max} - \varepsilon''_t) / (\varepsilon''_{\max} - \varepsilon''_{\min}), \quad (1)$$

где  $\varepsilon''_{\max}$  – максимальное значение фактора диэлектрических потерь,  $\varepsilon''_t$  – текущее значение фактора потерь в процессе полимеризации,  $\varepsilon''_{\min}$  – значение фактора диэлектрических потерь сырого материала, или при одночастотном сканировании  $\omega=const$  из соотношения

$$\alpha(t) = (G_{\max} - G_t) / (G_{\max} - G_{\min}), \quad (2)$$

где  $G_{\max}$  – максимальное значение ионной проводимости образца,  $G_t$  – ее текущее значение,  $G_{\min}$  – минимальная проводимость. Однако соотношения (1) и (2) ошибочны, т.к. не учитывают того факта, что максимум диэлектрических потерь наблюдается при переходе материала через желатинообразное состояние и достигает минимальных значений при полном отвердевании полимера.

В работе [5], где рассматривается проблема существования корреляции между данными калориметрии и диэлектрического мониторинга, предложено полуэмпирическое соотношение для оценки степени полимеризации при изотермическом режиме ДЭА мониторинга

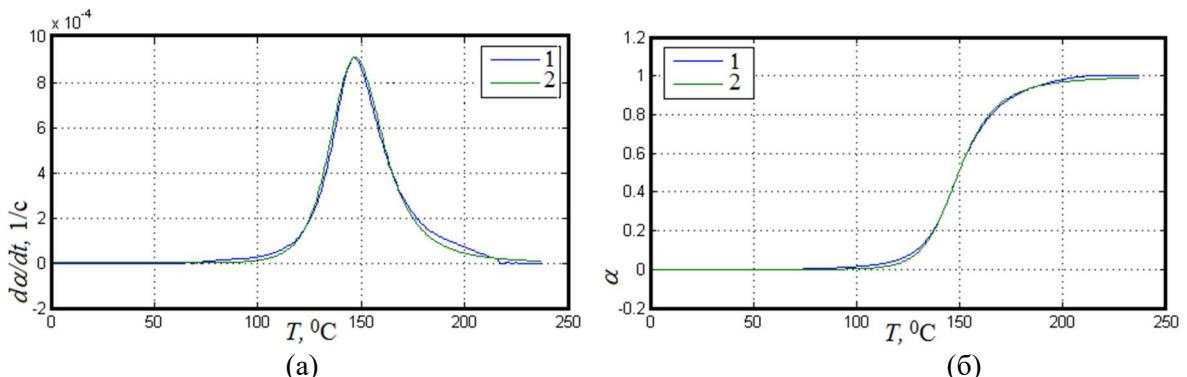
$$\alpha(t) = \alpha_m \frac{\log(\rho) - \log(\rho_0)}{\log(\rho_{\max}) - \log(\rho_0)} \left( \frac{\log(\rho_{\max})}{\log(\rho)} \right)^p, \quad (3)$$

где  $\alpha_m$  – максимальная степень полимеризации при данной температуре,  $\rho_0$  – ионное сопротивление неотверженного полимера;  $\rho_{\max}$  – максимальное значение ионного сопротивления полностью отверженного материала при данной температуре в изотермических условиях;  $p$  – эмпирический параметр. Для исследованных материалов параметр был получен из регрессионного анализа для анализируемого диапазона температур равным  $p = 1.75 \pm 0.05$  и не зависящим от температуры [5].

Соотношения (1) – (3) проверялись нами с использованием собственных экспериментальных данных для оценки возможности их использования с целью определения степени полимеризации по результатам ДЭА-мониторинга. В экспериментах использовалась группа тканых и однонаправленных препрегов на эпоксидном связующем; испытания производились на оборудовании фирмы NETZSCH: DSC 200 F3 Maia, DEA 230/2 Epsilon, DMA 242 C Artemis. По результатам ДСК-экспериментов, проводимых при линейном наборе температуры, последующей изотермической выдержке и повторном нагреве, идентифицировались параметры кинетической модели Камала [6]

$$d\alpha(T, \alpha)/dt = [A_2 \exp(-E_2/RT) \cdot \alpha^m] [1 - \alpha]^n, \quad (4)$$

и определялся тепловой эффект реакции с помощью специального программного обеспечения, основанного на использовании эволюционных алгоритмов (рис. 1).



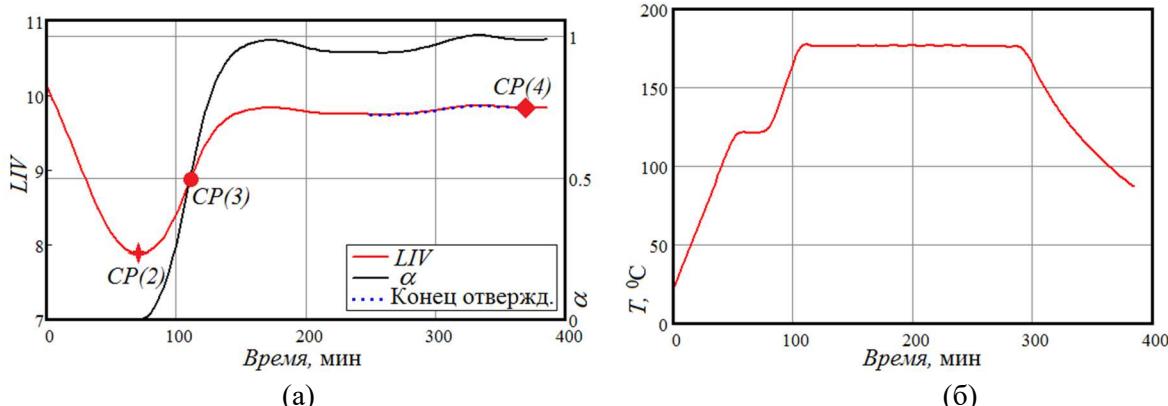
**Рисунок 1.** Представление результатов идентификации термокинетики полимеризации препрега (а – скорости и б – степени полимеризации) при ДСК-сканировании:  
1 – экспериментальные данные; 2 – данные по модели Камала

ДЭА-сканирование производилось при двухстадийном нагреве с 3-х часовой выдержкой при температуре 180°C, и при повторном нагреве после остывания образцов вместе с печью до комнатной температуры. Характерные точки процесса: СР(2) – минимум ионной вязкости, СР(3) – точка перегиба (признак желатинизации) и СР(4) – определяемый наклон, указывающий на завершение полимеризации, – определялись программно.

Результаты проведенных исследований показали, что температура стеклования  $T_g$  ниже максимальной температуры, при которой осуществлялась полимеризация. Предельные значения состояния полимеризации любого препрега (то есть те, которые достигаются при максимально возможных для данного связующего температурах) могут

быть получены только путем серии ДСК-испытаний с последующим контролем механических свойств методом ДМА. Это, в основном, касается циклических механических испытаний на сдвиг и на сжатие, результаты которых определяются свойствами связующего.

Эти выводы были учтены при разработке модельного представления зависимости степени полимеризации (*достижимой при заданном температурном цикле!*). Предполагается, что процесс полимеризации начинается только с момента, когда связующее достигло минимальной вязкости, то есть увеличением степени полимеризации в процессе первичного ожидания связующего пренебрежимо мало. Это допущение обосновано результатами ДСК-анализа, который выявил границы экзотермических пиков. Модель включает две константы, получаемые из результатов ДЭА-мониторинга: минимальное  $LIV_{\min}$  (минимум при ожидании) и максимальное  $LIV_{\max}$  (максимум на завершающей стадии температурного цикла) значения логарифма ионной вязкости. Переменной величиной является текущее значение логарифма ионной вязкости [ $LIV(t)$ ]. Графическое представление предложенной модельной зависимости (5) дано на рис. 2, где приведен график изменения температуры во времени, временные зависимости логарифма ионной вязкости на частоте 1 Гц с наложенным графиком значений степени полимеризации (*достижимой при заданном температурном цикле!*) вычисленных по уравнению (5).



**Рисунок 2.** Зависимости степени полимеризации от логарифма ионной вязкости, полученные по уравнению (5) для частоты ДЭА-мониторинга 1 Гц (синие точки соответствуют концу отверждения) (а) при температурах полимеризации с двумя изотермами ( $T = 125$  и  $175^{\circ}\text{C}$ ) (б)

$$\alpha(t) = [LIV(t) - LIV_{\min}] / (LIV_{\max} - LIV_{\min}), \quad LIV(t) \geq LIV_{\min}. \quad (5)$$

Разработанная модель учитывает только актуальное значение логарифма ионной вязкости, его минимальное значение в состоянии ожидания связующего и максимальное значение, полученное при завершении процесса. Преимуществом этой модели является отсутствие дополнительных коэффициентов, выбор которых всегда в значительной мере произволен, хорошее согласие с данными ДСК-мониторинга, что достигается предварительным проведением сравнительных исследований методами ДСК и ДЭА. Результаты предварительных исследований ДЭА-мониторинга позволяют использовать предложенную модель полимеризации составляющих в реальных конструкциях.

- [1] G. Chiesura et al. RTM Production Monitoring of the A380 Hinge Arm Droop Nose Mechanism: A Multi-Sensor Approach. *Sensors*, 2016. (preprint). 17 p.
- [2] S. Shevtsov et al. Optimization of the Composite Cure Process Based on Thermo-Kinetic Model. *Advanced Materials Research*, 2012. № 569. P. 185.
- [3] H.L. Lee. The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring. *Lambient Technology Inc.*, 2014. P. 156.
- [4] M. Sernek, F.A. Kamke. Application of dielectric analysis for monitoring the cure process of phenol formaldehyde adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2007. V. 27. P. 562.
- [5] A. Maffezoli et al. Correlation between dielectric and chemorheological properties during cure of epoxy-based composites. *J. of Material Science*, 1994. V. 29. P. 800.
- [6] M.R. Kamal, S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering and Science*, 1973. V. 13. P. 59.

## TERTYSHNAYA YU.V. MELTING BEHAVIOR OF L-POLYLACTIDE: DSC ANALYSES OF THE MELTING PROCESS

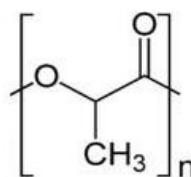
**Tertyshnaya Yu.V.<sup>1</sup>, Shibryaeva L.S.<sup>1</sup>, Popov A.A.<sup>1,2</sup>, Podzorova M.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Moscow, Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences  
e-mail: [terj@rambler.ru](mailto:terj@rambler.ru)

<sup>2</sup>Russia, Moscow, Plekhanov Russian University of Economics  
e-mail: [yersinia@bk.ru](mailto:yersinia@bk.ru)

*To clarify the melting behavior of L-polylactide, the wide X-ray diffraction patterns of nonisothermally crystallized PLLA samples together with DSC analysis were obtained. It was found that the degrees of crystallinity of PLLA samples were similar. As for  $T_{fus}$  it was 170°C for the pellets and 165-167°C for the films. X-ray analysis showed the possibility of formation of crystal structure of the orthorhombic ( $\alpha$ ) modification in polylactide.*

L-polylactide is currently investigated for a great number of applications from a view point of an environmentally degradable polymer and sustainable biomass resources [1]. The structural unit of PLLA is represented in Fig. 1.



**Figure 1.** Structural unit

The thermal behavior, melting behavior of a semi-crystalline polymer is one of the most important characteristics of its physical properties. Since L-polylactide (PLLA) is a typical semi-crystalline polymer, melting behavior of it has also been performed with various experimental techniques. The double melting behavior of an isothermally melt-crystallized PLLA sample was studied by several authors [2, 3]. Zhang and coworkers studied the heating process of PLLA by infrared spectroscopy [4]. They suggested the recrystallization and the change in the crystal structure during heating from the change in the characteristic crystalline and amorphous bands in the FTIR spectra.

The present study deals with the melting behavior of PLLA: neat polymer, films obtained in a laboratory press and films obtained from the solution of trichloromethane.

### **Preparation of the samples**

The following PLLA was used: PLLA 4032D (Nature Works, United States). The samples obtained in a laboratory press at  $T = 185 - 190^\circ\text{C}$  followed by cooling in air. The films from the solution of trichloromethane were obtained as following: 5 mass% of PLLA were dissolved in trichloromethane and put to the Petri plates. After evaporation of  $\text{CHCl}_3$  the films were taken out for the investigation.

### **Differential Scanning Calorimetry**

Thermophysical characteristics of the studied films were determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a Polyma 204 F1 (Netzsch, Germany). The scanning speed was  $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , the sample mass was varied within the limits 4 – 7 mg, the calibration was performed for indium with  $T_{\text{fus}} = 156.6^\circ\text{C}$ . The measurement precision was  $T = 0.1^\circ\text{C}$ .

The degree of crystallinity,  $\chi_{\text{cr}}$  %, was calculated according to the equation:

$$\chi_{\text{cr}}(\%) = 100 \cdot \Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}H^*,$$

where  $\Delta_{\text{fus}}H^*$  - melting enthalpy of the ideal crystal, for PLLA is equal to  $93 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [5].

### **X-ray diffraction**

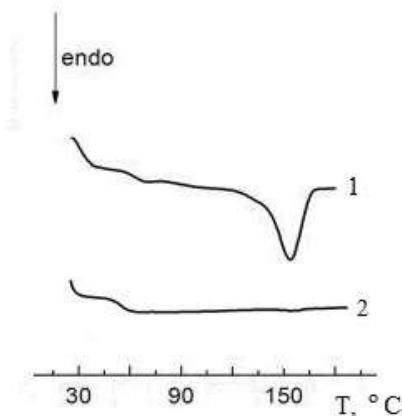
Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) was used to obtain the information on the crystal structure. The X-ray beam was focused with a glass mirror and slit collimation. Measurements were performed in the transmittance mode at room temperature. All diffraction patterns have a module of diffraction

$$S = (2\sin\theta)/\lambda,$$

where  $\theta$  is half scattering angle,  $\lambda$  is the X-ray wavelength ( $0.154 \text{ nm}$  for the  $\text{CuK}_\alpha$  line).

### **Results and discussion**

The thermograms of melting of the PLLA films are shown in Fig. 2. DSC data are given in table 1.



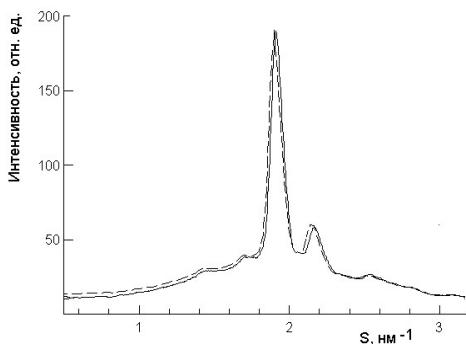
**Figure 2.** First (1) and second (2) melting of PLLA films

**Table 1.** Thermophysical properties of PLLA samples

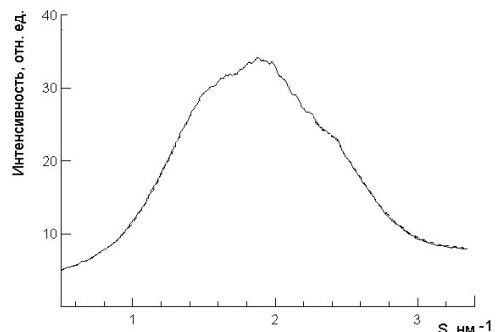
Sample	$T_{\text{fus}}$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H$ , $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\chi_{\text{cr}}$ , %
PLA (pellets)	170	41.9	45
PLA (press)	165	40.9	44
PLA ( $\text{CHCl}_3$ )	167	41.4	44.5

It can be seen that  $T_{\text{fus}}$  of the neat PLLA is 3 – 5°C higher than  $T_{\text{fus}}$  of the films obtained in a press and similar to the films obtained from the solution of trichloromethane. Although the degrees of crystallinity of all samples are similar, the crystal structures are different.

Under the influence of temperature during the preparation of the films and subsequent cooling, the mobility of the macromolecules of the polymer changes and some stresses that do not allow the formation of the initial crystalline structure emerge. This result is confirmed by X-ray diffraction data (Fig. 3, 4).



**Figure 3.** Diffraction patterns of the neat LLA and PLLA from  $\text{CHCl}_3$



**Figure 4.** Diffraction pattern of the film (after press)

Two intense narrow and two weak diffraction maxima (Fig. 3) are observed of the diffraction patterns of the neat polymer and PLLA obtained from the solution of trichloromethane. Their position on the abscissa axis corresponds to the position of the main reflections of  $\alpha$  form. The diffraction pattern of the film obtained in press is represented in Fig.4. It has no distinct reflections of the crystal phase, and a broad diffraction maximum that apparently corresponds to the metastable state of the PLLA crystallites or to the frustrated structure, as it called in [5].

These results suggest that the method of PLLA production has a strong influence on the crystal phase and properties in future.

- [1] S.K. Saha, H. Tsuji. *Polymer Degrad. Stab.*, 2006. V. 91. P. 1665.
- [2] M.L. Di Lorenzo. *J. Appl. Polym Sci.*, 2006. V. 100. P. 3145.
- [3] M. Yasuniva, K. Iura, Y. Dan. *Polymer*, 2007. V. 48. P. 5398.
- [4] J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, et al., *Macromolecules*, 2005. V. 38. P. 8012.
- [5] Yu.V. Tertyshnaya, S.G. Karpova, O.V. Shatalova, A.V. Krivandin, L.S. Shibryaeva. *Polymer Sci. Ser. A.*, 2016. V. 58. № 1. P. 50.

#### **TIKHOVA V.D. THERMAL ANALYSIS OF HUMIC ACIDS**

**Tikhova V.D.<sup>1</sup>, Sartakov M.P.<sup>2</sup>, Dergacheva M.I.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of SB RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Khanty-Mansiysk, Yugra State University

<sup>3</sup>Russian Federation, Institute of Soil Science and Agrochemistry of SB RAS

e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

*A review of thermoanalytical methods for studying of humic acids is presented. Wide experience of working with simultaneous thermal analyzer STA 409 (Netzsch) is summarized for the comparative analysis of different humic acids, obtained from soil, peat, coal. Thermal decomposition parameters are shown depending on the type of soil or coal, methods of humic acids isolating, botanical composition of peat and its deposits' depth of burial.*

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

**Тихова В.Д.<sup>1</sup>, Сартаков М.П.<sup>2</sup>, Дергачева М.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН

<sup>2</sup>Россия, Ханты-Мансийск, Югорский государственный университет

<sup>3</sup>Россия, Новосибирск, Институт почвоведения и агрохимии СО РАН

e-mail: tikhova@nioch.nsc.ru

*Представлен обзор развития методов термического анализа, использованных для исследования гуминовых кислот. Обобщен обширный опыт применения синхронного термического анализатора STA 409 (Netzsch) для сравнительного анализа гуминовых кислот различного генезиса: почвенных, торфяных, угольных. Показаны зависимости параметров термодеструкции от типа почвы или угля, способов выделения гуминовых кислот, ботанического состава и глубины залегания торфа.*

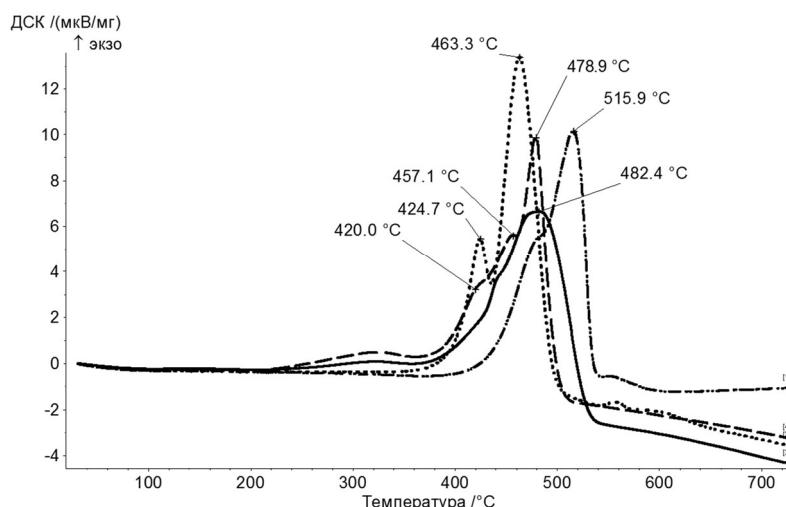
Методы термического анализа используются для анализа органического вещества почв с середины XX века. Первоначально исследования проводились на приборах, выполняющих либо термогравиметрические измерения, либо измерения тепловых эффектов. В 1960-е годы появились комбинированные приборы для одновременного измерения (ТГ-ДТА); особенно широко в СССР были распространены дериватографы Paulik, Paulik & Erdey (Венгрия), с помощью которых были впервые исследованы термические свойства гуминовых кислот (ГК) почв и торфов различных регионов. Существенными недостатками данного типа приборов были, во-первых, большая масса навески вещества, требующейся для анализа (около 100 мг), которая после анализа невосполнимо терялась, и, во-вторых, невозможность количественной оценки тепловых эффектов происходящих процессов. В 1990-е годы появились приборы синхронного ТГ-ДСК-анализа, позволяющие получить количественные данные о термодеструкции всего лишь 2–4 мг вещества. Кроме того, в это же время наблюдается экспоненциальный рост интереса к ГК как важнейшей составляющей плодородности почв и экологической безопасности.

Гуминовые кислоты – это азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты переменного состава с интенсивной темной окраской, выделяемые из почв, торфов, углей, сапропелей и т.п. водными растворами щелочей. Их особая роль определяется термодинамической, биохимической устойчивостью и многообразием функций. Современное представление о строении макромолекулы ГК связано с наличием в структуре этого сложного природного образования двух основных частей – «ядра», состоящего из слабоконденсированных ароматических фрагментов, разделенных алифатическими цепочками, и «периферийной части», состоящей из легкогидролизуемых кислородсодержащих фрагментов, таких как полисахариды, эфиры, полифенолы, аминокислоты [1].

В работе представлены результаты многолетних исследований термодеструкции ГК, выделенных различными способами из разнообразных источников: почв, торфов, сапропелей, углей Сибирского региона.

Термический анализ гуминовых кислот проводили как на дериватографах Paulik, Paulik & Erdey, так и на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch), который позволяет одновременно регистрировать потерю массы, определять характеристические температуры и тепловые эффекты. Разложение проводили в платиновом тигле как в атмосфере воздуха, так и в инертной атмосфере при скорости нагревания  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

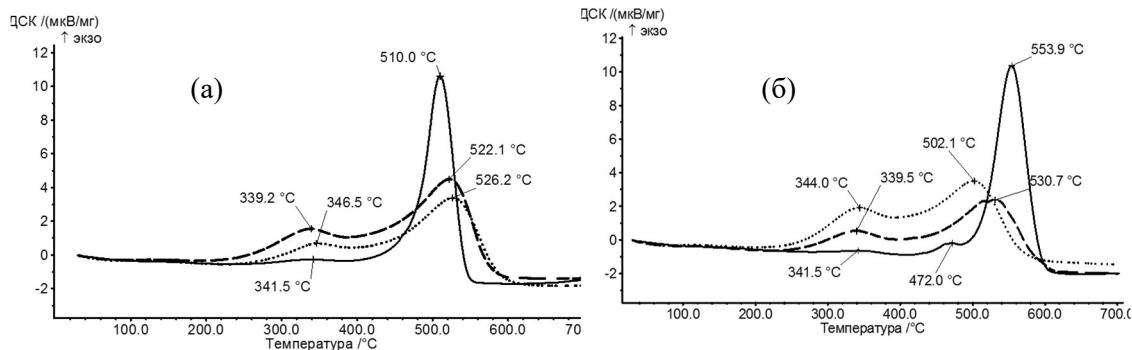
Была проведена статистическая оценка результатов термогравиметрического анализа. Показано, что максимальное  $S_r = 7.1\%$  проявляется в начале разложения ( $20\text{--}100^{\circ}\text{C}$ ) при потере образцом гигроскопической и кристаллизационной воды, количество которой в ГК может зависеть от разных причин, в том числе от атмосферной влажности. Минимальное  $S_r = 1.1\%$  имеет место в интервале  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ . Стабильность потери массы в этом интервале можно объяснить устойчивостью и постоянством состава разлагающихся в этих условиях фрагментов ГК. Для температурных диапазонов потерь массы  $20\text{--}400^{\circ}\text{C}$  (разложение периферийной части (**П**) макромолекулы) и  $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$  (разложение «ядра» (**Я**) макромолекулы) были получены стандартные отклонения по правилу суммирования дисперсий отдельных диапазонов и вычислены соответствующие значения доверительных интервалов:  $\pm 1.9\%$  и  $\pm 2.2\%$ .



**Рисунок 1.** ДСК-кривые почвенных гуминовых кислот: (сплошная линия) – ГК тундровой поверхностно-глеевой почвы; (прерывистая линия) – ГК тундровой подзолисто-глеевой почвы; (точечная линия) – ГК чернозема южного; (прерывистая с точками) – ГК каштановой почвы

Для исследования термических свойств **ГК почв** были получены более 40 ДСК-кривых, из них 26 – ДСК-кривые ГК тундровых почв, отличавшихся как по условиям формирования и степени промороженности, так и подвергавшихся различным видам обработки: 1 гидролиз – обработка ГК 6Н HCl (1:25) в запаянной ампуле в термостате в течение 20 часов при  $120^{\circ}\text{C}$ ; 2 гидролиз – последующая обработка ГК 0.1Н NaOH в тех же условиях с последующим осаждением ГК; обработка ГК 1Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; обработка ГК смесью 1Н HF + HCl в тех же условиях. Было показано, что кислотный гидролиз, который используется некоторыми исследователями для обеззоливания почвенных ГК, обезличивает их ДСК-кривые, нивелирует их качественные различия для теплых и холодных почв, подтверждая единую природу «ядра» ГК.

Для исследования термической устойчивости ГК торфов были отобраны 30 образцов из поверхностных слоев верховых, переходных и низинных торfov 7 районов Ханты-Мансийского АО, имеющих различный ботанический состав. Образцы были распределены на три группы по основному виду торфообразующего растения и расположены по мере возрастания степени разложения. Общее для всех образцов – две стадии разложения ГК (первый температурный максимум – в интервале 330–350°C, второй температурный максимум – в интервале 490–600°C). Для ГК, выделенных из древесных торfov, характерна значительная разница в величине тепловых эффектов первого и второго максимумов (рис. 2). Для образцов, содержащих в своем ботаническом составе березу, второй максимум сдвинут в область высоких температур, и находится в интервале 550–560°C, в отличие от большинства образцов (максимум – в интервале 510–530°C). ДСК-кривые ГК осокового торфа практически совпадают: первый температурный максимум наблюдается при 340°C, второй – при 530°C; тепловые эффекты для них практически схожие. На ДСК-кривых образцов также имеют место экзоэффекты. Можно предположить, что в ботаническом составе этих торfov, основным торфообразователем которых является осока, есть дерево. И действительно, в ботаническом составе каждого из образцов содержится 10% березы. ДСК-кривые ГК фускум торфа напоминают ДСК-кривые ГК осокового торфа, однако второй максимум в этом случае обнаружен при 520°C.



**Рисунок 2.** ДСК-кривые ГК торfov со степенью разложения 15% (а) и 50% (б):  
(сплошная линия) – ГК древесного торфа; (точечная линия) – ГК осокового торфа,  
(прерывистая линия) – ГК фускум торфа

Таким образом, по виду ДСК-кривой можно точно диагностировать наличие древесной растительности в торфяной залежи. Кроме того, температура разложения «ядра» ГК наиболее высока для образцов из древесно-травяного торфа, содержащего березу (560°C и 552°C), меньше – для образцов из торфа, содержащего сосну (495°C и 515°C). Была определена величина суммарного теплового эффекта для каждого из образцов. Можно констатировать, что максимальное количество теплоты выделяется при сгорании образца 1.2, выделенного из торфа, основной составляющей которого является сосна, а минимальное – из образца 4.7 (сфагновый верховой торф). Все образцы являются малозольными, общая потеря массы составляет более 90%. Отношения «периферия»/«ядро» (П/Я) для данных образцов мало отличаются даже при условии значительной разницы в величине теплового эффекта.

Для нескольких образцов ГК торфа был проведен эксперимент с остановкой нагрева образца при 150 и 400°C и последующим анализом полученного остатка методом ИК-спектроскопии. Было показано, что после 150°C спектр образца практически не

изменяется; лишь некоторые полосы становятся более отчетливыми, а после 400°C существенно меняются соотношения полос 1720/1622 см<sup>-1</sup> и 2852/1622 см<sup>-1</sup>, что, предположительно, соответствует декарбоксилированию и терморазложению алифатической части ГК.

Был проведен послойный анализ (по 10 см) ГК торфяного керна высотой 370 см. Вид полученных кривых существенно зависит не от глубины залегания, а от ботанического состава и степени разложения исходного торфа.

На ДСК-кривых ГК углей, а также ископаемых палеопочв обнаружен один экзотермический пик в диапазоне температур от 400 до 700°C, что подтверждает их преимущественно ароматическое строение.

Таким образом, термический анализ позволил провести интегральную оценку состава гуминовых кислот, соотношения «периферийной части» и «ядра» макромолекулы. Показана зависимость этой величины от обработки исходного сырья, способов выделения и генезиса ГК.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ханты-Мансийского АО – Югры (договор № НК 15-44-00090\15 от 28.04.2015 г.)

[1] Д.С. Орлов. *Гумусовые кислоты почв*. М.: Изд-во МГУ, 1974.

## **VASARENKO I.V. STANDARD ENERGY OF COMBUSTION AND ENTHALPIES OF FORMATION FOR MONO-SUBSTITUTED GUAIACOLS**

**Maksimuk Yu.V.<sup>1</sup>, Sushkova A.V.<sup>1</sup>, Ponomarev D.A.<sup>2</sup>, Antonava Z.A.<sup>1</sup>, Vasarenko I.V.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Belarus, Minsk, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,

e-mail: maksimuk@bsu.by

<sup>2</sup> Russia, Saint-Petersburg, Saint Petersburg State Forest Technical University,

e-mail: dponomarev1@mail.ru

<sup>3</sup> Minsk, Belarus, JSC «BMC», e-mail: vasar87@mail.ru

*Standard specific energies of combustion and standard molar enthalpies of formation for 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde and 4-hydroxy-3-methoxy-acetophenone in crystalline state are determined by bomb calorimetry method. The analysis of thermochemical characteristics of benzene derivatives with OH, OCH<sub>3</sub>, COH и COCH<sub>3</sub>-substituents on a benzene ring was performed in different state.*

## **СТАНДАРТНЫЕ ЭНЕРГИИ СГОРАНИЯ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ГВАЯКОЛОВ**

**Максимук Ю.В.<sup>1</sup>, Сушкова А.В.<sup>1</sup>, Пономарев Д.А.<sup>2</sup>, Антонова З.А.<sup>1</sup>, Васаренко И.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Беларусь, г. Минск, НИИ физико-химических проблем, Белорусский государственный университет,

e-mail: maksimuk@bsu.by

<sup>2</sup> Россия, г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, e-mail: dponomarev1@mail.ru

<sup>3</sup> Беларусь, г. Минск, ЗАО «БМЦ», e-mail: vasar87@mail.ru

*Методом бомбовой калориметрии определены стандартные удельные энергии сгорания и вычислены стандартные молярные энталпии образования 4-гидрокси-3-*

*метоксибензальдегида и 4-гидрокси-3-метоксиацетофенона в кристаллическом состоянии. Выполнен анализ термохимических характеристик производных бензола с OH, OCH<sub>3</sub>, COH и COCH<sub>3</sub> заместителями в бензольном кольце в различных агрегатных состояниях.*

Гвайкол (2-метоксифенол) широко используется для синтеза душистых веществ и лекарственных препаратов. Замещенные гвайколы являются структурными фрагментами лигнина хвойных пород древесины, который представляет собой группу полимерных веществ ароматической природы с различными заместителями в бензольном кольце. Вид, количество и расположение этих заместителей обуславливает значения физико-химических характеристик получаемых индивидуальных ароматических производных и веществ в целом. Фундаментальными характеристиками являются величины энергий сгорания и энタルпий образования, которые имеют ключевое значение при оценке тепловых эффектов химических реакций с участием рассматриваемых классов соединений и веществ.

Наибольшее количество термохимических характеристик определено для соединений с двумя заместителями в бензольном кольце, главным образом, для замещенных фенола, анизола и бензойной кислоты. Аналогичные характеристики для соединений с тремя заместителями известны для ограниченного круга ароматических соединений. Например, для замещенных гвайков – это 2-метокси-4-метилфенол, 2,3-диметоксифенол, 2,6-диметоксифенол, 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (данные 1928 года), 2-гидрокси-3-метоксибензальдегид.

В данной работе представлены результаты определений энергий сгорания и энタルпий образования двух замещенных гвайков: ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида) и ацетогвайка (4-гидрокси-3-метоксиацетофенона) в кристаллическом состоянии. В качестве исходных образцов использовались продукты, изготовленные корпорацией Sigma-Aldrich Co: ванилин 99%, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, CAS 121-33-5, Product Number V1104, номер партии BCBQ3211V и ацетогвайкал 98%, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, CAS 498-02-2, Product Number A10809. Образцы очищались фракционной сублимацией при давлении 0.2 кПа и интервале температур 313 – 318 К (ванилин) и 358 – 363 К (ацетогвайкал). Перед экспериментами образцы хранились в эксикаторе над ангидридом фосфора в течение 48 ч. Анализ чистоты и идентификацию примесей проводили на газожидкостном хроматографе GC-2010 Shimadzu с масс-детектором GCMS-QP2010 Plus с использованием капиллярной колонки Supelco Equity 5 (30 м × 0.25 мм × 0.25 μм) и гелия в качестве газа носителя с программированием температуры колонки от 60 до 260°C со скоростью 5°C·мин<sup>-1</sup>. Чистота исследуемых образцов по данным хроматографического анализа составила не менее 99.94%.

Энергии сгорания исследуемых соединений определены методом бомбовой калориметрии с использованием калориметра БИК 100 (ЗАО «БМЦ», Беларусь) с водянной изотермической ( $T = 299.35$  К) оболочкой. Особенности конструкции, технические и метрологические характеристики бомбового изопериболического калориметра опубликованы в отдельных тезисах данной конференции (Секция 6). Калибровку (определение постоянной эффективной теплоемкости) калориметра проводили по стандартному образцу бензойной кислоты марки К-1 с молярной долей основного компонента  $99.995 \pm 0.001$  % и удельной энергией сгорания  $(26434.4 \pm 0.6)$  Дж·г<sup>-1</sup> для массы навески приведенной к вакууму. Постоянная калориметра по данным калибровочных опытов составила  $10242.02 \pm 3.52$  Дж·К<sup>-1</sup>.

Образцы как бензойной кислоты, так и исследуемых соединений сжигались в платиновом тигле массой 7.8 г в форме спрессованных на воздухе таблеток массой в интервале от 0.9 до 1.1 г, взвешиваемых на весах *Sartorius CPA225D* с погрешностью  $\pm 0.01$

мг. Исправленный подъем температуры в калибровочных и исследовательских экспериментах примерно одинаковый и варьировался от 2.44 до 2.70 К. В качестве запала применялась платиновая проволока диаметром 0.05 мм и длиной 35 мм (расстояние между электродами), на которой таблетка образца, имеющая внутреннее отверстие, подвешивалась над тиглем. После размещения образца на дно калориметрической бомбы объемом 260 см<sup>3</sup> добавлялся 1.00 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Снаряженная калориметрическая бомба после предварительной продувки заполнялась высокочистым кислородом марки 5.0 с содержанием основного компонента 99.999 об.% до давления 3.00 МПа. Масса калориметрический сосуда с водой и бомбой во всех опытах поддерживалась постоянной ( $5450.0 \pm 0.1$ ) г. После эксперимента промывные воды калориметрической бомбы оттитровывались 0.1 н. раствором KOH с использованием в качестве индикатора метилового красного. Поджиг образца осуществлялся при температуре 298.15 К. Полнота сгорания образцов контролировалась визуально по отсутствию следов сажи в тигле, электродах или стенках бомбы. Поправка на образование азотной кислоты рассчитывалась на основании молярной энергии образования 0.1 моль·дм<sup>-3</sup> водного раствора HNO<sub>3</sub> из газов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и жидкой H<sub>2</sub>O равной 59.7 кДж·моль<sup>-1</sup>. Сумма поправок Washburn на приведение к стандартным условиям рассчитывалась по методике Hubbard с учетом рекомендаций Александрова для бензойной кислоты. Величина поправки не превышала 1.8 Дж, в калибровочных опытах 1.5 Дж. Поправки на сгорание запальной проволоки и энергии поджига были одинаковы при калибровочных и исследовательских экспериментах и в расчетах не учитывались. При вычислении удельной энергии сгорания использовался вес таблеток, пересчитанный на вакуум с учетом плотности.

По результатам всех калориметрических опытов для исследуемых соединений вычислены среднеарифметические значения стандартных удельных энергий сгорания при 298.15 К. Погрешность полученных значений рассчитывалась как двойное стандартное отклонение с учетом погрешности определения постоянной калориметра.

Расчет стандартных молярных энергий сгорания проводился на основании молекулярных масс соединений, подсчитанных по средним значениям относительных атомных весов элементов:  $H = 1.00798$ ,  $C = 12.0106$ ,  $O = 15.9994$ , рекомендованных комиссией IUPAC в 2011 году; расчет стандартных молярных энталпий образования – с учетом аналогичных величин для жидкой воды и газообразного углекислого газа, равных – ( $285.83 \pm 0.04$ ) и –( $393.51 \pm 0.13$ ) кДж·моль<sup>-1</sup>, соответственно.

На основании полученной стандартной молярной энталпии образования ванилина в кристаллическом состоянии при 298.15 К и литературных данных по энталпии сублимации вычислена стандартная молярная энталпия образования ванилина в газовой фазе.

Проведен анализ термохимических характеристик изомеров ванилина: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида, 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегида и других замещенных гваяколов с дизамещенными бензола, имеющих OH, OCH<sub>3</sub>, COH и COCH<sub>3</sub> заместители в бензольном кольце в различных агрегатных состояниях.

**VIKULOVA E.S. THERMOCHEMICAL INVESTIGATION OF VOLATILE  
MAGNESIUM COMPLEXES WITH  $\beta$ -DIKETONES AND N,N,N',N'-  
TETRAMETHYLETHYLENEDIAMINE**

**Vikulova E.S.<sup>1</sup>, Zherikova K.V.<sup>1</sup>, Zelenina L.N.<sup>1,2</sup>, Sysoev S.V.<sup>1</sup>, Trubin S.V.<sup>1</sup>, Morozova  
N.B.<sup>1</sup>, Igumenov I.K.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

<sup>2</sup>Russian Federation, Novosibirsk, Novosibirsk State University

e-mail: lazorevka@mail.ru

*The present work deals with the thermochemical investigation of volatile mixed-ligand magnesium complexes  $[Mg(tmeda)(L)_2]$  ( $tmeda = N,N,N',N'$ -tetramethylethylenediamine,  $L = \beta$ -diketonate,  $R^1C(O)CHC(O)R^2$ ). The influence of  $\beta$ -diketonate ligand ( $R^1 = CF_3$ ,  $R^2 = CF_3$  ( $hfac$ ), Me ( $tfac$ );  $'Bu$  ( $ptac$ ),  $R^1 = R^2 = 'Bu$  ( $thd$ )) on thermal properties of this type of complexes in condensed and gas phases was investigated using thermogravimetry, differential scanning calorimetry and three independent methods of vapour pressure measurement: static, flow (transpiration) and Knudsen's effusion.*

Термохимическое исследование летучих комплексов магния с  $\beta$ -дикетонами и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином

**Викулова Е.С.<sup>1</sup>, Жерикова К.В.<sup>1</sup>, Зеленина Л.Н.<sup>1,2</sup>, Сысоев С.В.<sup>1</sup>, Трубин С.В.<sup>1</sup>,  
Морозова Н.Б.<sup>1</sup>, Игуменов И.К.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

<sup>2</sup>Россия, Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный  
университет

e-mail: lazorevka@mail.ru

*В работе представлены результаты термохимического исследования летучих разнолигандных комплексов магния  $[Mg(tmeda)(L)_2]$  ( $tmeda = N,N,N',N'$ -тетраметилэтилендиамин,  $L = \beta$ -дикетонат,  $R^1C(O)CHC(O)R^2$ ). С помощью термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и трех независимых методов измерения давления насыщенного пара (статического, потока, эффиузионного метода Кнудсена) было исследовано влияние  $\beta$ -дикетонатного лиганда на термические свойства данных комплексов в конденсированной и газовой фазах.*

Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) of magnesium oxide have been intensively developed for the last few decades due to wide use of MgO thin films as buffer, dielectric, optical, protective or emissive layers in microelectronics.

The choice of volatile metal-organic compounds (precursors) plays the key role in successful realization of MOCVD processes because the experimental conditions and film characteristics are determined by thermochemical properties of volatile precursors. A great number of organometallic and coordination compounds containing (O,C,N)-ligands of various organic classes (alkyls, alkoxides,  $\beta$ -diketonates,  $\beta$ -ketoiminates, carbamates, cyclopentadienyls, diamines, etc.) have been used as MgO MOCVD precursors. Among them, the mixed-ligand complexes with  $\beta$ -diketonates L and diamines Q  $[MgQ(L)_2]$  are one of the most promising class due to their synthetic accessibility, good volatility and stability in the condensed and gas phases [1–4]. The present work is devoted to the precise thermodynamic study of the mixed-ligand magnesium complexes with commercially available N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (tmeda) since the complexes with this ligand seems to be more perspective for MOCVD than the ones with ethylenediamine [1] or propylenediamine derivatives [4]. Four  $\beta$ -diketonate ligands L

with different terminal substituents were used:  $R^1C(O)CHC(O)R^2$ :  $R^1 = CF_3$ ,  $R^2 = CF_3$  (hfac), Me (tfac);  $'Bu$  (ptac),  $R^1 = R^2 = 'Bu$  (thd).

Compounds were synthesized by the reaction between corresponding magnesium  $\beta$ -diketonate and tmeda in hexane ( $L = hfac, tfac, ptac$ ) or by one-pot procedure similar to [3] ( $L = thd, hfac$ ) with 70-85% yields. Complexes obtained were characterized by elemental analysis, IR- and NMR-spectroscopy, mass-spectrometry, powder X-Ray diffraction. Crystal structure of  $[Mg(tmeda)(tfac)_2]$  was determined by single-crystal XRD.

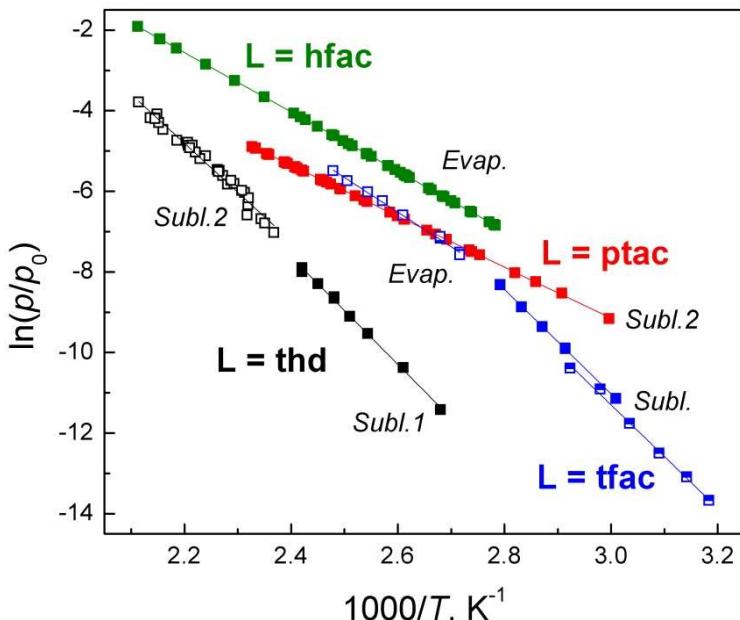
Thermal properties of complexes in condensed phase were investigated by thermogravimetry (TG/DTA, Netzsch TG 209 F1 Iris, He,  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 298–883 K) and differential scanning calorimetry (DSC, Setaram DSC 111, vacuum,  $0.5\text{--}1.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

The results of DSC investigation for complexes are presented in the Table 1. As it was expected, the melting temperatures decrease with the introducing of fluorine in  $\beta$ -diketonate:  $thd > ptac > tfac > hfac$ . It should be noted that complexes with  $L = thd, ptac$  exhibit the solid (according to XRD, structural) phase transition before melting. It can be assumed that these phase transitions are related to structure rearrangements due to the rotation of bulky  $'Bu$ -groups in the  $\beta$ -diketonates. The presence of these endothermic structural reconstructions in the substances effects on the values of their thermodynamic characteristics of melting process; they are rather low (see Table 1). In principle, such solid phase transitions are typical for metal  $\beta$ -diketonates with  $'Bu$ -substituents in the ligand and have already observed in case of  $Y(thd)_3$ ,  $Zr(thd)_4$ ,  $Hf(thd)_4$  etc [5, 6].

**Table 1.** Thermodynamic parameters of phase transitions for  $[MgQ(L)_2]$  compounds

L	Phase transition			Melting		
	$T_{tr}, \text{K}$	$\Delta_{tr}H(T_{tr}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{tr}S(T_{tr}), \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_{fus}, \text{K}$	$\Delta_{fus}H(T_{fus}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{fus}S(T_{fus}), \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
thd [4]	$420.7 \pm 0.5$	$14.9 \pm 0.2$	$35.4 \pm 0.4$	$489.0 \pm 0.5$	$8.2 \pm 0.4$	$16.8 \pm 0.7$
ptac	$317.6 \pm 1.6$	$18.7 \pm 0.5$	$58.9 \pm 1.7$	$431.5 \pm 0.2$	$4.4 \pm 0.1$	$10.3 \pm 0.2$
tfac [4]	—	—	—	$365.2 \pm 0.5$	$25.2 \pm 0.5$	$69.0 \pm 0.6$
hfac	—	—	—	$352.5 \pm 0.5$	$21.8 \pm 0.1$	$61.8 \pm 0.2$

According to TG data,  $[Mg(tmeda)(thd)_2]$  is significantly less volatile and less stable than complexes with fluorinated  $\beta$ -diketones. It is impossible to make any conclusions about relative volatility of other compounds since the TG curves are indistinguishable. Taking this into account, three independent tensiometry methods were used to measure the temperature dependencies of saturated vapor pressure: static with membrane zero-manometer (**S**,  $L = thd, ptac, hfac$ ), flow (transpiration) with gravimetric registration of sample mass (**F**,  $L = thd, tfac$ ) and Knudsen's effusion one with mass spectrometric registration of the gas phase composition (**K**,  $L = tfac$ ). The results are presented in the Table 2. The data obtained by different methods used are coincided within the method errors uncertainties confirming the correctness of the results. The average molecular weight of gas calculated using ideal gas law from the experimental data on unsaturated vapor was obtained for complexes with  $L = hfac, ptac$  (static method) to be close to the molecular weight of monomer for both compounds, that was evidence of the absence of other molecular forms in the gas phase to within the accuracy specified above. In general, the volatility of mixed-ligand magnesium complexes studied increases during transition to fluorinated  $\beta$ -diketonate in the typical for other metal complexes order (Figure):  $p = 2 \text{ Torr}$ :  $L = thd$  (423K)  $\ll$   $ptac$  (402K)  $\approx$   $tfac$  (397K)  $<$   $hfac$  (376K) [7-10].



**Figure.** Temperature dependences of saturated vapour pressure of complexes  $[\text{Mg}(\text{tmeda})(\text{L})_2]$

**Table 2.** Thermodynamic parameters of vaporization processes for  $[\text{MgQ}(\text{L})_2]$  compounds, normalized to the mean temperature ( $T^*$ ) in the examined interval ( $\Delta T$ )

L	Process	Method	$\Delta T, \text{K}$	$N^*$	$\ln(p/p_0) = A - B/(T/\text{K})$		$\Delta H_{T^*}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^o_{T^*}, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
					A	B		
hfac	Evap.	S	359 – 473	40	13.6	7351	$61.0 \pm 0.4$	$113.2 \pm 0.9$
	Subl.	K	314 – 342	6	27.2	12750	$106 \pm 3$	$226 \pm 9$
tfac	Subl. [4]	F	333 – 363	9	25.4	12028	$100 \pm 3$	$211 \pm 7$
	Evap.	F	368 – 403	10	17.1	9141	$76 \pm 4$	$142 \pm 10$
ptac	Subl.2**	S	335 – 428	41	9.8	6325	$53 \pm 1$	$82 \pm 3$
	Subl.2** [4]	S	422 – 475	30	13.5	8233	$93.5 \pm 2.4$	$166 \pm 4$
thd	Subl.1** [4]	F	373 – 413	9	24.3	13327	$111 \pm 2$	$202 \pm 5$

\*N – number of points

\*\*Subl.1 – sublimation before the solid phase transition; Subl.2 – sublimation after this transition

The work was partially financially supported by the Government of the Novosibirsk region, the project «Developing the processes of obtaining film oxide nanomaterials with a high coefficient of secondary electron emission».

- [1] J.R. Babcock, D.D. Benson, A. Wang, N.L. Edleman, J.A. Belot, M.V. Metz, T.J. Marks. *Chem. Vap. Deposit.*, 2000. V. 6. P. 180.
- [2] T. Hatanpää, J. Kansikas, I. Mutikainen, M. Leskelä. *Inorg. Chem.*, 2001. V. 40. P. 788.
- [3] L. Wang, Y. Yang, J. Ni, C. L. Stern and T. J. Marks. *Chem. Mater.*, 2005. V. 17. P. 5697.
- [4] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova, I.V. Korolkov, L.N. Zelenina, T.P. Chusova, S.V. Sysoev, N.I. Alferova, N.B. Morozova, I.K. Igumenov. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014. V. 118. P. 849.
- [5] K.V. Zherikova, N.B. Morozova, L.N. Zelenina, S.V. Sysoev, T.P. Chusova, I.K. Igumenov. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008. V. 92. P. 729.
- [6] M. Fulem, K. Ruzicka, V. Ruzicka, T. Simecek, E. Hulicius, J. Pangrac. *J. Cryst. Growth*, 2004. V. 264. P. 192.

- [7] I.K. Igumenov, Yu.I. Chumachenko, S.V. Zemskov. Tenzimetric investigation of volatile beta-diketonates, in *Problems of Chemistry and Application of Metal beta-Diketonates*, ed. V.I. Spitsyn.M.: Nauka, 1982. 100 p. (in Russian)
- [8] N.B. Morozova, S.V. Sysoev, I.K. Igumenov, A.N. Golubenko. *J. Therm. Anal.*, 1996. V. 46. P. 1367.
- [9] V.V. Krisyuk, A.E. Turgambaeva, I.K. Igumenov. *Chem. Vapor Deposit.*, 1998. V. 4. P. 43.
- [10] I.K. Igumenov, T.V. Basova, V.R. Belosludov. in *Application of thermodynamics to biological and material Science*, ed. T. Mizutani, InTech, Rijeka, 2011. 521 p.

## **YANKOVSKY S.A. KINETIC STUDY OF COMBINED FUELS GASIFICATION BASED ON LOW-GRADE COAL AND WASTE TIMBER PRODUCTION**

**Yankovsky S.A., Kachan A.D., Kuznetsov G.V., Gubin V.E.**

Russian Federation, Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University  
e-mail: [tpu@tpu.ru](mailto:tpu@tpu.ru)

*Experimental study of the influence of component composition on the gasification process with the mixtures of 2B coal (Balahta deposit) and pine sawdust was carried out. The aim was to determine the optimal composition of mixed fuel in terms of combustible gases release intensification.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ КОМБИНИРОВАННЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Янковский С.А., Качан А.Д., Кузнецов Г.В., Губин В.Е.**

Россия, Томск, Томский политехнический университет  
e-mail: [tpu@tpu.ru](mailto:tpu@tpu.ru)

*Проведены экспериментальные исследования влияния компонентного состава на процесс газификации смеси угля Балахтинского месторождения марки 2Б и сосновых опилок с целью определения оптимального состава смесевого топлива, в условиях высокой интенсификации выделения горючих газов.*

Известно, что в России большая часть добываемого угля используется как альтернативный источник энергии путем прямого сжигания на тепловых электрических станциях: лишь 15% – в металлургии, а 5% – в химической промышленности [1–4]. Рациональное использование природных ресурсов и эффективное потребление энергии – два основных требования Директивы №2008/1/ЕС Европейского парламента и Совета Европейского Союза «О комплексном предотвращении и контроле загрязнений». В целях реализации директивы в России определены три направления по эффективному использованию энергоресурсов:

1. Газификация с целью получения синтез-газа, водорода и других восстановительных газов для химической промышленности.

2. Газификация низкосортных углей с последующим сжиганием очищенных газов на тепловых электростанциях.

3. Производство заменителей природного газа, используемого в промышленном, энергетическом и бытовом секторах народного хозяйства.

Ежегодно в болотах РФ утилизируются тонны древесных отходов. В связи с дорогостоящей транспортной составляющей поставки углей в децентрализованные районы

нашей страны, возникает вопрос об использовании дешевых местных топлив в смесевом составе отходов лесопромышленного производства и низкосортных углей.

На предварительном этапе исследования газификации смесевых топлив установлен элементный анализ (табл. 1) каждого топлива в отдельности, с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JCM-6000 [4]. Подготовка исследуемых образцов проводилась в соответствии с ГОСТ 10742-71 с последующим просеиванием в соответствии с ГОСТ 3306-88. Размер частиц исследуемых порошков угля составил менее 80 мкм, опилок менее 200 мкм.

**Таблица 1.** Элементный состав исследуемых образцов

Элементный состав*	Образцы	
	Бурый уголь	Опилки
	мас.%	
C	71	58
H	6.1	6.9
O	19.3	28.3
N	3.4	6.7
S	0.2	0.1

\* Элементный состав образцов определен после их осушки при температуре 105°C.

Полученные измельченные образцы угля и опилок загружались в различных массовых концентрациях (табл. 2) в оцинкованный барабан планетарной мельницы Pulverisette 6 с шарообразными мелющими телами диаметром 5 мм в массовом соотношении 1:1. После загрузки и установки барабана в мельницу проводился процесс смешения в течение 7 мин при скорости вращения 500 об·мин<sup>-1</sup>. Далее был проведен технический анализ полученных образцов смесевых топлив (табл. 2).

**Таблица 2.** Технический анализ исследуемых образцов

Вещество	Энталпия сгорания, кДж·г <sup>-1</sup>	W <sub>a</sub>	A <sub>a</sub>	V <sub>daf</sub>
Опилки	21.7	6.96	0.29	80.25
Бурый уголь 2В	23.7	8.25	7.42	43.39
10%-Опилки, 90%-2 В	23.7	12.29	4.68	47.93
25%-Опилки, 75%-2 В	23.4	10.45	4.53	51.7
50%-Опилки, 50%-2 В	23.4	10.29	3.82	66.17
75%-Опилки, 25%-2 В	21.7	9.47	2.85	65.72
90%-Опилки, 10%-2 В	20.7	8.11	1.87	73.75

где  $W_a$  – аналитическая влажность,  $A_a$  – аналитическая зольность,  $V_{daf}$  – выход летучих веществ.

Для проведения термогравиметрического анализа с использованием совмещенного ТГ-ДСК-анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) использовались образцы смесевого топлива навеской 20 мг. Продувка образцов производилась воздухом с расходом 50 мл/мин. Образцы нагревались до 1373 К при скорости 10 К·мин<sup>-1</sup>.

В результате проведенной серии экспериментов получены зависимости изменения регистрируемой массы получаемых газов от времени, относительная площадь, равная отношению площади, определённой интегральным суммированием, к массе навески угля за вычетом зольного остатка. Энергию активации  $E_a$  процессов определяли по методу Coats-Redfem [5]; скорость горения описывали с помощью уравнения:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень конверсии угля,  $k$  – константа скорости реакции.

Аппроксимационная процедура реализовывалась в пакете MATLAB методом наименьших квадратов.

Анализ результатов ТГ-анализа показал, что при увеличении концентрации опилок, происходит снижение температуры воспламенения, тем самым увеличивается реакционность топлива и снижается энергия активации. Значения  $E_a$ , полученные для образцов смесевых топлив, приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Кинетические константы для различных моделей

Параметр	Метод	
		Coats-Redfern
Сосновые опилки	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	30.71
	Уравнение регистрации	$y = -3653.8x - 7.3081$
Бурый уголь 2В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	33.7
	Уравнение регистрации	$y = -4053.4x - 8.1387$
10%-Опилки, 90%-2 В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	39.33
	Уравнение регистрации	$y = -4730x - 6.3441$
25%-Опилки, 75%-2 В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	30.80
	Уравнение регистрации	$y = -3784.4x - 6.1489$
50%-Опилки, 50%-2 В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	14.44
	Уравнение регистрации	$y = -1737.2x - 11.387$
75%-Опилки, 25%-2 В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	10.65
	Уравнение регистрации	$y = -1281.9x - 11.186$
90%-Опилки, 10 %-2 В	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	5.82
	Уравнение регистрации	$y = -700x - 10.986$

Был исследован процесс газификации смесевых топлив с разным концентрационным составом сосновых опилок и угля марки 2В Балахтинского месторождения; определены кинетические константы с помощью модели Аррениуса. Полученные данные позволяют определить влияние концентрации того или иного топлива на кинетические параметры. Выявлено, что увеличение концентрации опилок в составе топлива приводит к снижению температуры воспламенения, энергии активации и увеличению интенсификации горючих газов.

- [1] С.А. Янковский, В.Е. Губин, А.Д. Качан Тез. докл. Международный конгресс-2016 «Фундаментальные проблемы естествознания и техники», 2016. С. 335-337.
- [2] К.Б. Ларионов, В.Е. Губин, С.А. Янковский. Тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности», 2014. С. 280.
- [3] Д.В. Гвоздяков, В.Е. Губин, С.А. Янковский. Тез. докл. XVI Международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности», 2014. С. 253.
- [4] S.A. Yankovsky, D.S. Luzhkovoy, K.B. Larionov, A.A. Matveeva Research of heating rates influence on layer coal gasification of krasnogorsky and borodinsky coal deposit. MATEC Web of Conferences. 2015. V. 37.P. 1-4
- [5] Z. Niu, G. Liu, H. Yin, D. Wu, C. Zhou. Fuel, 2016. V. 172. P. 1.

**ZARKHINA T.S. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS IN THE COMPARATIVE STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF PROCESSES OF CHEMICAL MODIFICATION OF POLYLACTIDE**

**Zarkhina T.S., Shashkova V.T., Matveeva I.A., Solovyeva A.B.**

Russian Federation, Moscow, Semenov Institute of Chemical Physics RAS

e-mail: zarkhina@mail.ru

*Properties of polylactide modified by olygoesteracrylates by the reaction of urethane and etherification of hydroxyl and carboxyl end groups getting polymerization capable of oligomers were investigated by method of synchronous thermal analysis. It was shown that both methods of modifying of polylactide allow to obtain after photopolymerization crosslinking polymer, and the method of etherification is the most promising one.*

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В СРАВНИТЕЛЬНОМ ИССЛЕДОВАНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЛАКТИДА**

**Зархина Т.С., Шашкова В.Т., Матвеева И.А., Соловьева А.Б.**

Россия, Москва, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

e-mail: zarkhina@mail.ru

*Методом синхронного термического анализа исследованы свойства полилактида, модифицированного олигоэфиракрилатами по реакции уретанообразования и этерификации концевых гидроксильных и карбоксильных групп с получением полимеризационно способных олигомеров. Показано, что оба метода модификации полилактида позволяют получать после фотополимеризации сетчатый полимер и что метод этерификации является наиболее перспективным.*

Полимеры молочной кислоты – полилактиды (ПЛА) – и их сополимеры с гликолидами являются одними из самых перспективных биоразлагаемых полимеров благодаря возможности получения из возобновляемых источников, управляемому синтезу и исходной биосовместимости. Создание материалов и конструкций на основе биоразлагаемых полимеров с заданным комплексом механических характеристик, супрамолекулярной структурой и скоростью резорбции – одно из стратегических направлений современного биомедицинского материаловедения [1]. В частности, на основе полилактидов получают костнопластические минералонаполненные композиты для имплантологии, прежде всего, для изготовления искусственных суставов или их частей, (например, при челюстно-лицевой остеопластике), хирургические нити и пленочные покрытия на раны [2, 3]. Однако существенным недостатком ПЛА является низкая прочность и эластичность: полимеры хрупко разрушаются уже при 10%-ном удлинении. Одним из перспективных путей контролируемого изменения физико-механических свойств биоразлагаемых материалов на основе ПЛА и получения трёхмерных структур является химическая модификация концевых функциональных групп полилактидов (гидроксильных, карбоксильных) с введением в макромолекулы полимеризационно-способных группировок [4].

Цель данной работы – сравнительный анализ эффективности модификации концевых гидроксильных и карбоксильных групп полилактида по реакциям

уретанообразования и этерификации с последующей фотополимеризацией полученных олигомерных производных ПЛА. Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы Netzsch. Исследуемые образцы представляли собой пленки из реакционной смеси до и после фотополимеризации под воздействием нефильтрованного света УФ-лампы ДРТ1000. Навески образцов составляли 10–12 мг. Процесс деструкции полимеров проводили на воздухе при скорости потока газа 30  $\text{мл}\cdot\text{мин}^{-1}$  и линейной скорости нагрева  $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Процесс описывали зависимостями потери массы (ТГ-кривые) и скорости потери массы (ДТГ-кривые) от температуры. В качестве параметров, характеризующих деструкцию полимеров, были выбраны: температура, соответствующая потере массы 5% ( $T_{5\%}$ ), процент содержания коксового остатка, а также максимальная скорость потери массы ( $W_{\max}$ ).

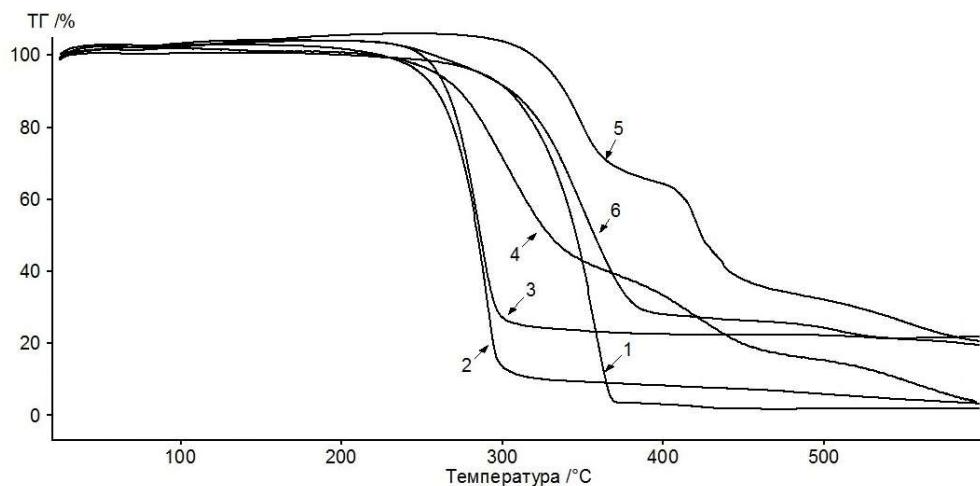
Для сравнительного анализа эффективности модификации и оценки свойств исследовали следующие образцы:

- пленки исходного ПЛА (образец 1);
- ПЛА, модифицированный по реакции уретанообразования при эквимолярном соотношении реагентов ПЛА : изофорондиизоцианат (ИФ) : моноакрилат этиленгликоля (АЭГ) до и после фотополимеризации (образцы 2 и 3, соответственно);
- ПЛА, модифицированный в присутствии избытка ИФ и АЭГ после фотоотверждения (образец 4);
- модельный олигоуретанакрилат (ОУА, образец 5);
- продукт этерификации ПЛА по карбоксильной группе моноакрилатом этиленгликоля (образец 6).

На рисунке представлены ТГ-кривые исходного ПЛА и всех синтезированных продуктов до и после процесса фотополимеризации. В таблице представлены кинетические параметры процесса термоокислительной деструкции (ТОД) исследуемых образцов. Видно, что для исходного ПЛА (кривая 1) ТОД происходит в одну стадию в температурном интервале 300–380°C; при этом при 500°C степень деструкции  $\Delta P$  составляет ~99%. Для модифицированного ПЛА (при эквимолярном соотношении компонентов) до и после фотополимеризации (кривые 2 и 3, соответственно) ТОД протекает также одностадийно с несколько большей скоростью, чем у исходного ПЛА, и в более низком температурном интервале 230–310°C. В частности, температура, соответствующая потере массы 5%, на 30–40°C ниже, чем у немодифицированного ПЛА. Образование фрагментов сетчатой структуры после фотополимеризации модифицированного при эквимолярном соотношении компонентов ПЛА приводит к уменьшению потери массы при 500°C до  $\Delta P \sim 81\%$ , то есть к увеличению содержания коксового остатка (19%) по сравнению с  $\Delta P \sim 97\%$  (3% коксового остатка) в случае неотверждённого образца (кривые 2 и 3). Наблюдаемая потеря термостабильности модифицированного ПЛА, вероятно, связана с нарушением упорядоченности исходной регулярной структуры ПЛА при введении объёмных изофороновых молекул.

В то же время ТОД модифицированного ПЛА, полученного в избытке ИФ и АЭГ, протекает в две стадии (кривая 4). Также двухстадийно протекает ТОД фотополимеризованного модельного полимера ОУА (кривая 5). Это свидетельствует о формировании в модифицированном ПЛА сетчатых фрагментов со структурой, аналогичной структуре олигоуретандиакрилата. Очевидно, диакрилаты, образующиеся при модификации полилактида, выступают в роли сшивающих агентов при фотополимеризации ПЛА. Кроме того, существенное замедление скорости потери массы и увеличение содержания коксового остатка при ТОД модифицированного ПЛА при большом избытке ИФ и АЭГ свидетельствует о получении полимера с регулярной сетчатой

структурой в отличие от продукта модификации ПЛА при эквимолярном соотношении реагентов.



**Рисунок.** ТГ-кривые образцов: 1 – ПЛА; 2 и 3 – ПЛА, модифицированный по реакции уретанообразования при эквимолярном соотношении компонентов, до и после фотополимеризации, соответственно; 4 – ПЛА, модифицированный при избытке компонентов, после фотополимеризации; 5 – модельный спицкий ОУА после фотополимеризации; 6 – ПЛА, модифицированный реакцией этерификации по карбоксильной группе моноакрилатом этиленгликоля, после фотополимеризации

**Таблица.** Кинетические параметры процесса ТОД исследуемых образцов

Образец	№ кривой	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$W_{\max}, \% \cdot \text{мин}^{-1}$	Содержание коксового остатка, %
ПЛА	1	284	22	1
ПЛА : ИФ : АЭГ (1 : 1.1 : 1.1)*	2	239	27	3
ПЛА : ИФ : АЭГ (1 : 1.1 : 1.1)**	3	254	26	19
ПЛА : ИФ : АЭГ (1 : 10 : 19)**	4	251	$W_1 = 8; W_2 = 3$	13
ОУА**	5	362	$W_1 = 9; W_2 = 11$	30
ПЛА : АЭГ**	6	274	10	22

\* Пленка из реакционной смеси до фотополимеризации

\*\* Пленка из реакционной смеси после фотополимеризации

Наконец, деструкция ПЛА, модифицированного реакцией этерификации по карбоксильной группе моноакрилатом этиленгликоля (кривая 6) происходит со скоростью потери массы в два раза меньшей, чем для исходного ПЛА. При этом образуется 22% кокса. Эти данные свидетельствуют об образовании при фотополимеризации модифицированного этим способом ПЛА регулярной сетчатой структуры, которая может позволить получать материал, пригодный для формирования трёхмерных структур и использования в медицинской практике.

Таким образом, с помощью метода синхронного термического анализа удалось установить оптимальное соотношение реагентов при модификации полилактида по реакции уретанообразования, показать формирование сетчатой структуры при фотополимеризации ПЛА, модифицированного разными способами. Показано также, что наиболее регулярная и термостабильная структура образуется в ПЛА, модифицированном по реакции этерификации концевых карбоксильных групп моноакрилатом этиленгликоля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-02-06826).

- [1] D. Garlotta. *J. Polym. Environ.*, 2001. V. 9. № 2. P. 63.
- [2] K. Bessho, T. Iizuka, K. Murakami. *J. Oral Maxillofac. Surg.*, 1997. V. 55. P. 41.
- [3] A.V. Janorkar, A.T. Metters, D.E. Hirt. *Macromolecules*, 2004. V. 37. P. 9151.
- [4] R.M. Rasal, D.E. Hirt. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2008. V. 88. P. 1079.

# EXTRAMURAL PRESENTATIONS

## **ALIYEVA F.B. THERMAL DECOMPOSITION OF METAL COMPLEX COMPOUNDS**

### **BIS-BENZENE-1,2,4,5-TETRACARBOXYLIC ACID**

**Usubaliyev B.T., Aliyeva F.B., Safarova P.S., Hasanova M.M.**

Azerbaijan, Baku, RSI Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry

e-mail: [busubaliyev@inbox.ru](mailto:busubaliyev@inbox.ru)

*Thermal decomposition of complex compounds (diaqua)benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic copper(II), (tetraaqua)benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic zinc(II), (hexaaqua)benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic iron(II) and (hexaaqua)tribenzene-1,2,4,5-tetracarboxylic iron(III) was investigated. It was revealed that the thermal stability of the anhydrous complex compounds increases in the following rank Cu(II) < Fe(III) < Fe(II) < Zn(II), and the elimination temperature of the coordinatively bounded water molecules: Fe(II) < Cu(II) < Fe(III) < Zn(II).*

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ**

### **БИС-БЕНЗОЛ-1,2,4,5-ТЕТРАКАРБОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Усубалиев Б.Т., Алиева Ф.Б., Сафарова П.С., Гасанова М.М.**

Азербайджан, Баку, Научно-исследовательский институт

«Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии»

e-mail: [busubaliyev@inbox.ru](mailto:busubaliyev@inbox.ru)

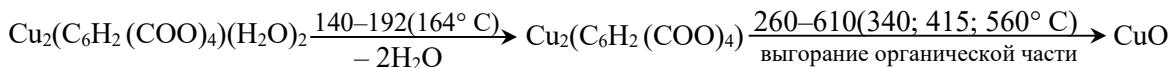
*Исследовано термическое разложение комплексных соединений (диаква)бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата меди(II), (тетрааква)бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата цинка(II), (гексааква)-бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата железа(II) и (гексааква)трибензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата железа(III). Установлено, что термическая устойчивость безводных комплексных соединений увеличиваются в следующей последовательности: Cu(II) < Fe(III) < Fe(II) < Zn(II), а температура удаления координационно связанных молекул воды: Fe(II) < Cu (II) < Fe(III) < Zn(II).*

Ранее нами были синтезированы дека- и дигидратные комплексы меди(II) с бензол-1,2,4,5-тетра-карбоновой кислотой и расшифрована кристаллическая структура декагидратного комплекса [1, 2]. В настоящей работе представлены результаты термографического исследования комплексных соединений: (диаква)бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата меди(II) (1), (тетрааква)бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата цинка(II) (2), (гексааква)бензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата железа(II) (3) и (гексааква)трибензол-1,2,4,5-тетракарбоксилата железа(III) (4).

Термическое разложение комплексного соединения (1) начинается при 140°C и сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом с максимумом при 164°C, который соответствует удалению двух молекул воды. Экспериментальное значение потери массы составляет 7.4% (вычислено 8.7%). В температурном интервале 192–260°C безводный комплекс устойчивый; далее, в интервале 260–610°C с большой скоростью начинается его разложение. Потеря массы соответствует разложению и выгоранию органической части соединения. Этот процесс сопровождается экзотермическими эффектами с максимумами при 340, 415 и 560°C. При этом потеря массы составляет 48.6% (вычислено 48.9%). Сложный характер ДТА показывает, что в процессе образуются и выгорают многочисленные промежуточные органические продукты. Можно

предположить, что они являются катализитическими, где катализатором является CuO. После полного выгорания органической части комплекса в качестве конечного продукта термолиза при 610°C остаётся CuO, что доказано рентгенофазовым анализом. При этом потеря массы составляет 44% (вычислено 38.5%). Таким образом, результаты термического анализа показывают, что химическая формула данного соединения – Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, которая хорошо согласуется с результатами элементного анализа.

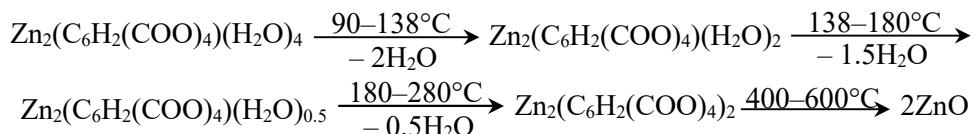
Твёрдофазное превращение комплекса (1) протекает по следующей схеме:



Результаты исследований показали, что в дигидратном комплексе присутствуют только координационные молекулы воды, но сохраняется полимерно-слоистая структура комплексного соединения. Так как в комплексе отсутствуют молекулы кристаллизационной воды, то изолированные кристаллографические поры в кристалле будут лежать друг над другом, в результате чего образуются сквозные колонки, способные включать в себя нейтральные органические молекулы.

Разложение комплексного соединения цинка(II) начинается при 90°C и сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом с максимумом при 110°C, который соответствует удалению двух молекул воды. Экспериментальное значение потери массы составляет 8% (вычислено 7.95%). В температурном интервале 138–180°C на ДТА-кривой появляется второй эндотермический эффект с максимумом при 150°C, который соответствует удалению 1.5 моль воды. Экспериментальное значение потери массы составляет 6% (вычислено 5.96%). Затем появляется третий неглубокий и нечеткий эндотермический эффект в температурном интервале 180–280°C с максимумом при 240°C, который соответствует удалению оставшейся воды; экспериментальная потеря массы составляет 2% (вычислено 1.99%).

Безводный промежуточный комплекс устойчив до 400°C. В температурном интервале 400–600°C с чётким экзотермическим эффектом (максимум при 520°C) происходит разложение безводного комплекса. При этом экспериментальная потеря массы составляет 48% (вычислено 48.15%). Так как на ТГ-кривой после полного разложения не наблюдается повышения массы, то можно заключить, что окисление цинкового иона происходит за счёт атомов кислорода карбоксильных групп. Конечным продуктом является ZnO. Ниже приведена схема твердофазного превращения комплексного соединения:



Основные термогравиметрические параметры представлены в табл. 1.

Таким образом, результаты ТГ-анализа указывают, что формула изучаемого комплекса – Zn<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>, что хорошо согласуется с данными элементного анализа.

Удаление молекул воды из кристаллической решетки комплексного соединения происходит в несколько стадий, что обусловлено различной энергией связи M–O (H<sub>2</sub>O).

Термическое разложение комплекса (3) начинается при 110°C и сопровождается неглубоким чётким эндотермическим эффектом с максимумом при 150°C, который соответствует удалению шести молекул воды. Экспериментальная потеря массы составляет 24% (вычислено 22.98%). Одностадийное удаление молекул воды указывает на то, что она является координационно связанной с центральным атомом.

**Таблица 1.** Основные термогравиметрические параметры комплексного соединения (2)

Соединение	T <sub>эндо</sub> , °C	T <sub>эндо</sub> <sup>макс</sup> , °C	T <sub>экзо</sub> , °C	T <sub>экзо</sub> <sup>макс</sup> , °C	Убыль массы, %	
					Найдено	Вычислено
Zn <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O 1.5H <sub>2</sub> O 0.5H <sub>2</sub> O Анион кислоты без двух атомов кислорода ZnO	90–138 138–180 180–280	110 150 240			8.00 6.00 2.00 48.00 36.00	7.95 5.96 1.99 48.15 35.95
			400–600	520		

Промежуточный безводный комплекс устойчив вплоть до 300°C, что нетипично для комплексных соединений. Далее, в температурном интервале 300–530°C происходит разложение безводного комплекса и выгорание органического остатка с четким эндотермическим эффектом с максимумом при 440°C. При этом экспериментальная потеря массы составляет 52% (вычислено 52.19%). Конечным продуктом является FeCO<sub>3</sub>.

Ниже приведена схема твердофазного превращения комплексного соединения:

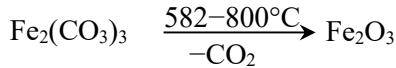
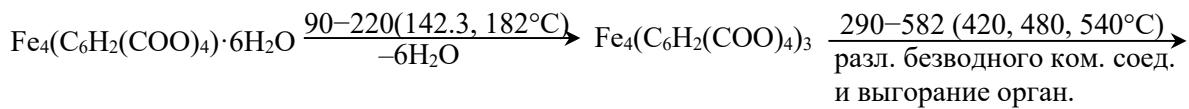


Основные параметры термораспада комплекса (3) представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Основные термогравиметрические параметры комплексного соединения (3)

Соединение	T <sub>эндо</sub> , °C	T <sub>эндо</sub> , °C	T <sub>экзо</sub> , °C,	T <sub>экзо</sub> , °C	Убыль массы, %	
					Найдено	Вычислено
Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (COO) <sub>4</sub> ) · 6H <sub>2</sub> O – 6H <sub>2</sub> O Анион кислоты FeCO <sub>3</sub>	110–205	150			24 53 23	22.98 53.19 24
			300–530	440		

Таким образом, результаты термогравиметрического исследования показали, что изученный комплекс имеет химическую формулу Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, которая хорошо согласуется с формулой полученного от элементного анализа.



Согласно данным термогравиметрического анализа, разложение комплексного соединения [Fe<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] (4) начинается при температурном интервале 90–220°C и сопровождается неглубоким широким эндотермическим эффектом с двумя максимумами 142.3 и 182°C, что соответствует удалению сначала трех молекулы воды. Экспериментальное значение потери массы – 5% (вычислено 4.99%). В температурном интервале 220–290°C безводный комплекс устойчив. В температурном интервале 290–582°C с большой скоростью начинается разложение безводного комплекса. Потеря массы соответствует разложению и выгоранию органической части молекулы и в виде

промежуточного продукта получается  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ . Этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом максимумами 420, 480, 540°C. Потеря массы составляет 36.0% (вычислено 36.04%). В температурном интервале 582–800°C постепенно идет разложения  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$  с удалением  $\text{CO}_2$ . Потеря массы при этом составляет 2.61% (вычислено 2.44%). Конечным продуктом термолиза является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , идентифицированной методом рентгенофазового анализа.

Таким образом, результаты термогравиметрических исследований изученных комплексов показали, что термическая устойчивость безводных комплексных соединений увеличивается в следующем ряду:  $\text{Cu}(\text{II}) < \text{Fe}(\text{III}) < \text{Fe}(\text{II}) < \text{Zn}(\text{II})$ ; температура удаления координационно связанных молекул воды – в ряду  $\text{Fe}(\text{II}) < \text{Cu}(\text{II}) < \text{Fe}(\text{III}) < \text{Zn}(\text{II})$ .

Работа выполнялась при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (№ 2013-9 (15) 46/18/1).

- [1] Б.Т. Усубалиев, А.Н. Шнулин, Х.С. Мамедов. *Коорд. хим.*, 1982. Т. 8. № 11. С. 1532.  
[2] Б.Т. Усубалиев, М.К. Муншиева, Ф.Б. Алиева и др. *Коорд. хим.*, 2016. Т. 86. № 1. С. 89.

**BARABASH YE. S. THE STUDY OF THE INFLUENCE OF SMALL ADDITIONS OF SURFACTANTS AND SILICON-ORGANIC ADDITIVES ON EPOXY STRUCTURE USING THERMO-MECHANICAL ANALYSIS**  
**Barabash Ye. S., Popov Yu.V., Danchenko Yu.M.**

Ukraine, Kharkov, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture  
e-mail: [knuba-chemistry@mail.ru](mailto:knuba-chemistry@mail.ru)

*The paper considers the influence of small additions of surfactants and silicon-organic additives on the glass transition temperature, the polymer temperature transition interval from the glassy to the highly rubbery state and on the concentration of the epoxy polymer chemical grid. It is shown that the thermo-mechanical properties and structural parameters of epoxy polymer depend on the chemical structure of surfactant. It is found that epoxy polymers with additives that provide a moderate raise of the glass transition temperature and degree of crosslinking have better adhesively-strength and performance properties.*

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ПАВ И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СТРУКТУРУ ЭПОКСИПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**  
**Барабаш Е.С., Попов Ю.В., Данченко Ю.М.**

Украина, Харьков, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры  
e-mail: [knuba-chemistry@mail.ru](mailto:knuba-chemistry@mail.ru)

*В работе рассмотрено влияние добавок поверхностно-активных и кремнийорганических веществ на температуру стеклования, температурный интервал перехода полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние и концентрацию узлов химической сетки эпоксиполимера. Показано, что термомеханические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров зависят от химического строения ПАВ и установлено, что эпоксиаминные полимеры с добавками, обеспечивающими умеренное повышение температуры стеклования и невысокие значения концентрации узлов сшивки, характеризуются лучшими адгезионно-прочностными и эксплуатационными свойствами.*

Известно, что малые добавки различных веществ, в том числе поверхностноактивные вещества (ПАВ) и кремнийорганические соединения (КОС), являются эффективным структурными модификаторами свойств сетчатых полимеров. Структурная основа эффекта малых добавок лежит в микрогетерогенности эпоксидных полимеров, которая является типичной практически для всех полимеров. Независимо от химической природы, вводимые добавки, несовместимые или ограниченно совместимые с основным материалом, вытесняются в процессе формирования структуры сетчатого полимера из более плотных ее элементов в неупорядоченные зоны и концентрируются преимущественно в межагрегатных (межглобулярных) областях, которые являются наиболее дефектной и рыхлоупакованной зоной эпоксиполимера, лимитирующие его эксплуатационные свойства. Межструктурная модификация осуществляется путем введения малых добавок веществ от десятых долей до нескольких процентов, оказывающих легирующий эффект (эффект малых добавок), который проявляется в аномальном изменении целого комплекса физических свойств полимеров: прочностных, реологических, термомеханических, релаксационных и др. Вместе с тем, исследований влияния модифицирующих добавок на структурные параметры полимерных композиций до сих пор недостаточно.

В данной работе было изучено влияние поверхностноактивных и кремнийорганических веществ на температуру стеклования, температурный интервал перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние и концентрацию узлов химической сетки эпоксиполимера с помощью термомеханического анализа.

В качестве объекта исследования выбран эпоксидаиновый олигомер марки ЭД-20, отверждаемый стехиометрическим количеством полиэтиленполиамина. В качестве ПАВ выбраны: катионактивные (КПАВ) АМА (алкилтриметиламмоний хлорид,  $R = C_7-C_9$ ) и ЦТАХ (цетриаммоний хлорид), анионоактивный (АПАВ) АБС (алкилбензосульфонат натрия,  $R = C_8-C_{10}$ ); а также неионогенный (НПАВ) Амирол М (диалкилоламид жирных кислот кастрорового масла) и фторсодержащий ПАВ Tridol AFFF (фирмы «Eau&Feu», Франция). В качестве КОС использовали олигодиметилсилоксаны ПМС-10, ПМС-400, отличающиеся молекулярной массой и кремнийорганический каучук СКТН марки А с концевыми гидроксильными группами.

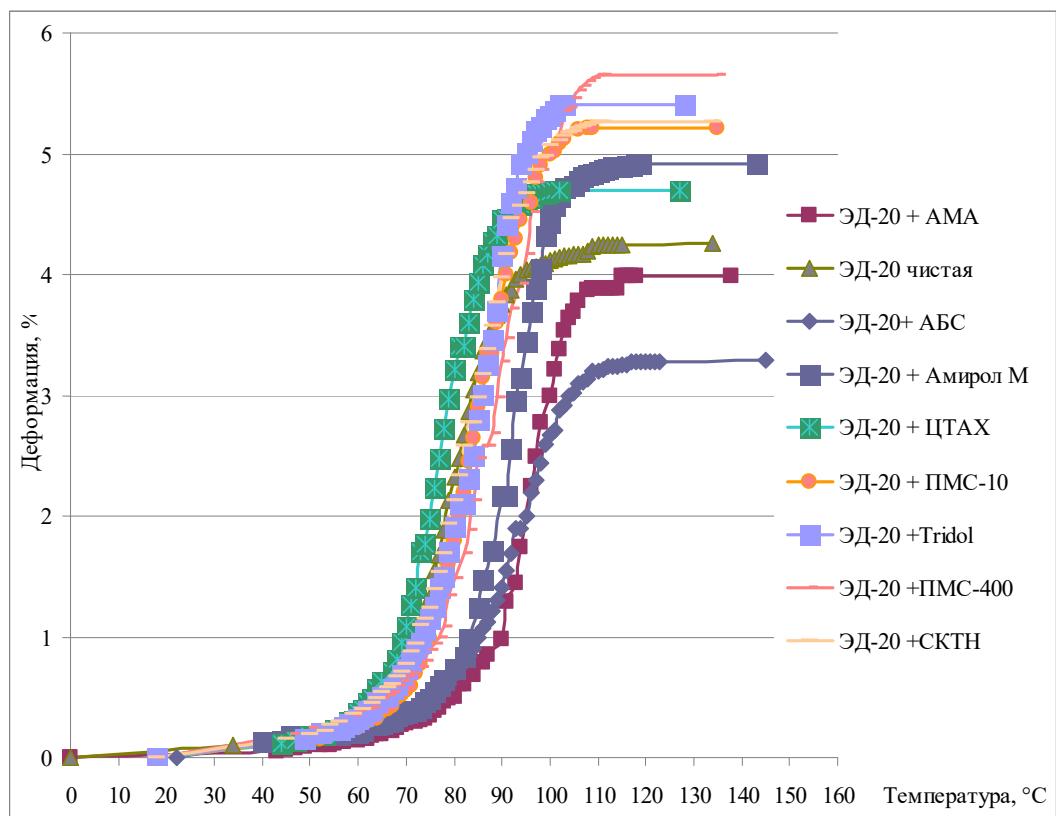
Термомеханические исследования проводили на консистометре Хепплера при одноосном сжатии под нагрузкой 50 Н со скоростью нагрева  $1.5 - 2^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ . Испытания осуществляли на цилиндрических образцах диаметром и высотой 10 мм. Деформацию, развивающуюся при нагревании образца измеряли с точностью 0.01 мм. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием.

По данным термомеханических исследований были определены значения равновесного модуля высокоэластичности ( $E_\infty$ ); молекулярную массу фрагмента цепи между узлами сетки ( $M_c$ ) и эффективную плотность сшивки полимера ( $\nu$ ) рассчитывали по формуле Уолла. Так же, на основе данных термомеханических исследований ТМ-кривых, представленных на рисунке, определена величина температурного интервала перехода полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние  $\Delta T_{\text{выс}}$  (альфа-переход).

Все вышеперечисленные структурные параметры модифицированных эпоксиполимеров представлены в таблице.

Как видно из представленных данных, все изучаемые полимеры при температуре ниже  $67^{\circ}\text{C}$  находятся в стеклообразном состоянии. Сравнение термомеханических кривых исходного эпоксиаминного полимера и модифицированных малыми добавками показывает, что, независимо от природы, введение добавок оказывает существенное влияние на структурные параметры эпоксиполимера. Использование поверхностноактивных и кремнийорганических добавок, приводит к увеличению температуры

стеклования полимера на 4 – 15°C, кроме катионоактивного ЦТАХ, который незначительно влияет на величину  $T_c$ .



**Рисунок.** Термомеханические кривые модифицированных эпоксидополимеров

**Таблица 1.** Физические свойства и структурные параметры эпоксидаинового олигомера с добавлением 0.5 масс.ч ПАВ и КОС

Композиция	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_0$ , °C	$T_c$ , °C	$T_{вэс}$ , °C	$\Delta T$ ( $T_{вэс} - T_0$ ) °C	$\varepsilon_{\text{отн.}}$ , %	$E_\infty$ , МПа	$M_c$ , г/моль	$v \cdot 10^{-26}$ , м <sup>-3</sup>
ЭД-20	1160	51	68	107	56	4.25	13.6	819.7	5.68
ЭД-20 + АМА	1180	62	82	105	43	3.98	15.8	739.4	6.41
ЭД-20 + АБС	1170	73	81	112	39	3.29	19.9	579.2	8.09
ЭД-20 + Амирол М	1140	65	77	110	45	4.72	13.0	854.4	5.36
ЭД-20 + ЦТАХ	1180	54	67	96	42	4.69	12.9	863.9	5.48
ЭД-20 + ПМС-10	1190	56	72	104	48	5.21	11.8	979.1	4.88
ЭД-20 + ПМС-400	1200	59	75	106	47	5.66	10.2	1149.7	4.19
ЭД-20 + СКТН	1210	53	72	105	52	5.46	10.7	1107.7	4.39
ЭД-20 + Tridol	1210	52	73	102	50	5.3	11.4	1031.3	4.71

Установлено, что наибольшими величинами температуры стеклования и концентрации узлов сетки, характеризуется полимеры, модифицированные анионоактивным АБС и катионоактивным АМА. Вышеперечисленные параметры говорят о более жесткой структуре образовавшегося полимера. В отличие от АБС, полимер, модифицированный АМА, несмотря на высокую температуру стеклования, характеризуется меньшим модулем высокоэластичности и концентрацией узлов полимерной сетки и большей плотностью полимера, что, по-видимому, обусловлено большим вкладом физических узлов сетки (водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия) в температуру стеклования данного полимера.

При введении неиногенного Амирол М, характеризующегося длинным углеводородным радикалом и наличием сильнополярной амидной группы и двух гидроксильных групп, наблюдается увеличение температуры стеклования на 9 градусов и сужение области расстекловывания, по сравнению с исходным полимером. По-видимому, сильное физическое взаимодействие данного ПАВ с полимерной матрицей и приводит к уменьшению подвижности сегментов цепей, что в конечном результате снижает плотность полимера.

Увеличение  $T_c$  и концентрации химических узлов сшивки полимера обычно приводят к снижению ударной прочности, износостойкости, а также адгезионной способности полимера. Действительно, исследованные полимеры, модифицированные АБС и Амирол М, характеризуются пониженными значениями прочности при изгибе (на 10%) и адгезионной прочности к стали Ст-3 (на 10-15%) по сравнению с немодифицированным полимером.

Так же установлено что исследованные эпоксиаминные полимеры в присутствии 0.5 масс.ч. кремнийорганических добавок ПМС-400 и СКТН, а также фторированного Tridol, по сравнению с немодифицированным полимером на фоне незначительного повышения  $T_c$  характеризуются повышенными значениями модуля высокоэластичности, относительной деформации и меньшим количеством межузловых сшивок, что приводит к облегчению межмолекулярного взаимодействия цепей и улучшению релаксационной способности полимера, что в свою очередь приводит к более плотной упаковки цепей. Как показали исследования, эпоксиполимеры, модифицированные вышеуказанными добавками характеризуются повышенными значениями адгезионной прочности к стеклу (на 45-55%) и стали Ст-3 (на 25-30%), прочности при изгибе (на 10-15%) и износостойкости (на 15-20%), пониженным водопоглощением (на 20-25%).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что термомеханические свойства и структурные параметры эпоксиполимеров зависят от химического строения ПАВ. Показано, что эпоксиаминные полимеры с добавками, обеспечивающими умеренное повышение температуры стеклования и невысокие значения концентрации узлов сшивки, характеризуются лучшими адгезионно-прочностными и эксплуатационными свойствами.

## BATUEVA T.D. THERMAL PROPERTIES OF MESOPOROUS SILICAL MODIFIED BY FUNCTIONALLY GROYPS

Kondrashova N.B., Tiunova T.G., Batueva T.D.

Russian Federation, Perm, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the RAS  
email: [tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru)

*Mesoporous silica (MCM-41 and MCM-48) based sorbents are synthesized. The obtained sorbents are modified by hydrazide groups in the process of direct hydrothermal synthesis and of*

*post-synthetic impregnation of silica. Thermal stability of the sorbents is tested. Thermal properties of the sorbents are shown to be dependent on (a) textural characteristics of silica base, and (b) synthesis method.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

**Кондрашова Н.Б., Тиунова Т.Г., Батуева Т.Д.**

Россия, Пермь, Институт технической химии Уральского отделения РАН,

e-mail: [tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru)

*Синтезированы сорбенты на основе мезопористых кремнезёмов MCM-41 и MCM-48, модифицированные гидразидными группами в процессе прямого гидротермального синтеза и постсинтетической пропитки диоксида кремния. Изучена их термическая устойчивость. Показано, что термические свойства сорбентов зависят от текстурных характеристик кремнезёмной основы и способа их синтеза.*

Мезоструктурные мезопористые соединения представляют собой новый класс материалов, которые, с одной стороны, сочетают в себе особенности организации жидкокристаллов, а с другой, сходны с текстурой твердых пористых материалов. Особенности мезоструктурных мезопористых материалов уже сегодня позволили их применять в процессах селективной сорбции, катализа и экстракции [1, 2]. Среди большого количества сорбентов, предлагаемых для выделения элементов, наилучшими сорбционными характеристиками обладают поверхностно – модифицированные сорбенты. Модифицированные кремнеземы удачно сочетают в своем составе положительные свойства матрицы (высокая удельная поверхность, большой объем мезопор) и функциональных групп, эффективных для выделения катионов цветных металлов.

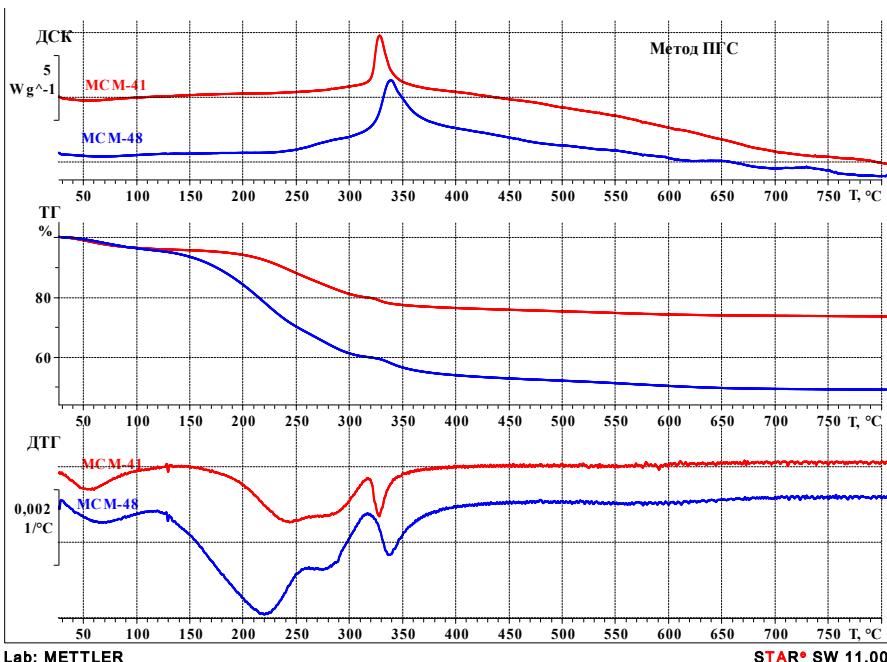
Сорбенты для исследований получали двумя способами – введением модифицирующего компонента - N',N'-диметилгидразида α-разветвленных третичных карбоновых кислот (ДМГД) в процессе прямого гидротермального синтеза (метод ПГС) SiO<sub>2</sub> и постсинтетической пропиткой (метод ПП) кремнезёмной основы MCM-41 и MCM-48 спиртовым раствором ДМГД. Текстурные показатели кремнезёмной основы MCM-41 и MCM-48 и полученных сорбентов представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Текстурные показатели кремнезёмной основы и сорбентов

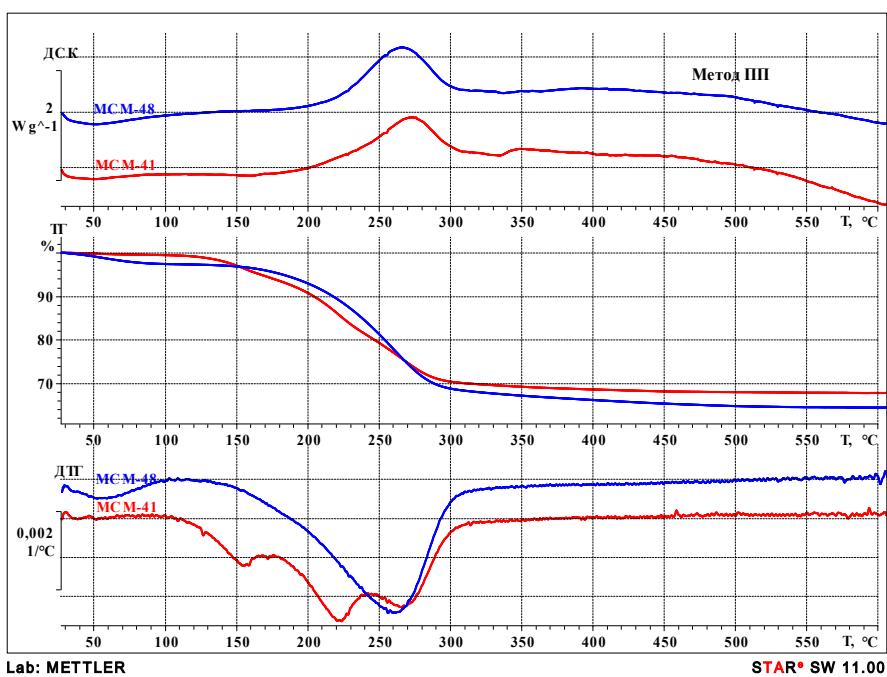
Сорбент	Мезопористый SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub> , модифицированный гидразидными группами методом ПГС на основе		SiO <sub>2</sub> , модифицированный гидразидными группами методом ПП на основе	
	MCM-48	MCM-41	MCM-48	MCM-41	MCM-48	MCM-41
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	1620	907	287	42	240	183
Объём пор, см <sup>3</sup> /г	1.07	0.67	0.20	0.07	0.20	0.14
Размер пор, нм	2.6	3.0	2.8	6.3	3.2	3.1

С целью использования кремнезёмных сорбентов для высокотемпературной сорбции была исследована термодеструкция полученных материалов.

Свойства мезопористых кремнеземов, модифицированных функциональными группами изучали методом синхронного термического анализа на анализаторе TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в атмосфере воздуха при скорости нагревания  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  в интервале температур  $25$ - $1000^{\circ}\text{C}$ . Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.



**Рисунок 1.** ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые сорбентов, полученных методом ПГС на кремнезёмной основе MCM-41 и MCM-48



**Рисунок 2.** ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые сорбентов, полученных методом ПП на кремнезёмной основе MCM-41 и MCM-48

Установлены температурные границы, тепловые эффекты и стадии разложения сорбентов. Показано, что  $\text{SiO}_2$ , модифицированный гидразидными группами методом ПГС на основе МСМ-48 теряет практически в 2 раза больше массы, чем сорбент на основе МСМ-41. Тепловой эффект, сопровождающий эти процессы, также различается практически в два раза. Чем больше удельная поверхность и объём пор как исходной кремнеземной основы, так и полученных сорбентов, тем выше потери массы и тепловой эффект (рис. 1).

Установлено, что термическое поведение кремнеземов, модифицированных ДМГД по методу ПП, по данным ТГ-анализа, несмотря на практически одинаковую потерю массы, различается (рис. 2). Сорбент на основе МСМ-48 теряет 28% исходной массы в одну стадию, что практически совпадает с термическим поведением ДМГД ( $\text{DTG}_{\text{мак.}} = 230^\circ\text{C}$ ), а деструкция сорбента на основе МСМ-41 проходит в три этапа с  $\text{DTG}_{\text{мак.}} = 154, 220$  и  $270^\circ\text{C}$  при этом потери массы составляют 5, 14 и 14%.

Возможно, эти отличия связаны с различной удельной поверхностью кремнезёмной основы, на которую прививаются гидразидные группы. Показано, что процесс деструкции сорбентов как МСМ-41, так и МСМ-48 сопровождается выделением тепла (экзо-эффект на ДСК-кривой) 277.12 и 326.13  $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что термические свойства сорбентов зависят как от текстурных характеристик кремнезёмной основы, так и от способа их синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№№ 16-03-00021-а и 14-03-00581\_а) и программы УрО РАН (№ 15-9-3-26).

- [1] Oi H., Y. Peng, Q. Gao, Cn. *Sensors*, 2009. V. 9. P. 674.
- [2] S. Angelos, N.M. Khashab, Y.W. Yang, A. Trabolsi, H.A. Khtib, J.F. Stoddart, J.I. Zink. J. American chem. soc., 2009. V. 131. P. 12912.

## **BELOPOLSKAYA T.V. DSC STUDY OF PHASE TRANSITIONS OF THE DISPERSED WATER IN A BIOMATRIX AT NORMAL AND REVERSE SCAN**

**Belopolskaya T.V.<sup>1</sup>, Tsereteli G.I.<sup>1</sup>, Grunina N.A.<sup>2</sup>, Smirnova O.I.<sup>1</sup>, Romanova A.Yu.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University

<sup>2</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University of Civil Aviation  
e-mail: tbelopolskaya@bk.ru

*The phase transitions of frozen water dispersed in the native and amorphous potato starch with humidity 27–45% has been studied by means of DSC at normal and reverse scan. The obtained results allow us to establish the relationship between the thermodynamic parameters of fusion and crystallization of frozen water and the size of water clusters formed in the biopolymer with varying degrees of hydration. A manifestation of the size effect in the dependences of the heats of these processes has been established for both starch states. In contrast, such a size effect in the dependence of the temperatures of fusion and crystallization of frozen water has been detected only for the native starch. The hysteresis at the fusion and crystallization of frozen water, which is characteristic to small particles, has been found for both states of the potato starch. A manifestation of the observed hysteresis is strongly different for the native and amorphous biopolymer.*

# ДСК-ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ В БИОМАТРИЦЕ ВОДЫ В РЕЖИМАХ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО СКАНИРОВАНИЯ

**Белопольская Т.В.<sup>1</sup>, Церетели Г.И.<sup>1</sup>, Грунина Н.А.<sup>2</sup>, Смирнова О.И.<sup>1</sup>, Романова А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации

e-mail: tbelopolskaya@bk.ru

*Выполнены ДСК-исследования фазовых переходов вымораживаемой воды, диспергированной в нативном и аморфном картофельном крахмале с влажностью 27–45% в режимах прямого и обратного сканирования. Полученные результаты позволили установить связь между термодинамическими параметрами процессов плавления и кристаллизации вымораживаемой воды и размером кластеров воды, формирующихся в биополимере с различной степенью гидратации. Проявление размерного эффекта в зависимостях теплоты обоих процессов установлено и в нативном, и в аморфном состояниях крахмала. В то же время проявление размерного эффекта в зависимостях температур кристаллизации и плавления вымораживаемой воды наблюдается только для нативного крахмала. Обнаружен характерный для малых частиц гистерезис между параметрами плавления и кристаллизации вымораживаемой воды, по своему характеру отличающийся для нативного и аморфного биополимера.*

Настоящая работа является продолжением ранее начатых нами ДСК-исследований тепловых свойств водных кластеров в различных крахмалах [1, 2]. В отличие от других биополимеров, крахмал в нативном состоянии включает в себя как кристаллическую, так и аморфную фазы [3, 4]. При этом достоверная информация о локализации молекул воды в сложной иерархической структуре нативных гранул крахмала до сих пор ограничена. Известно, что при набухании количество воды, встроенной в кристаллическую решетку, остается постоянным, в то время как полное содержание воды в грануле нативного крахмала может увеличиваться за счет воды в аморфной фазе гранулы до 50%. В принципе, каждую гранулу крахмала можно рассматривать как уникальную биополимерную матрицу, в порах которой в зависимости от степени гидратации крахмала находятся водные кластеры разных размеров.

В калориметрических исследованиях неослабевающий интерес проявляется к изучению фазового перехода воды, замерзающей при охлаждении ниже 0°C, то есть переохлажденной воды. При нагревании системы биополимер-вода такая вымораживаемая вода (ВВ) плавится. В то же время давно установлено, что наиболее сильно связанная с биополимером невымораживаемая вода (НВВ), являющаяся неотъемлемой частью его нативной структуры, не замерзает и, соответственно, не плавится. В результате многочисленных исследований было обнаружено, что в биополимерах, в том числе и в крахмалах, содержащих лишь несколько процентов ВВ (~10%), могут образовываться водные структуры (кластеры) малых размеров, которые плавятся, в отличие от объемной воды, при температурах заметно ниже 0°C. Было установлено, что температура плавления водных кластеров понижается с уменьшением концентрации воды в исследуемой системе [1], то есть можно считать, что речь идет о проявлении достаточно выраженного так называемого размерного эффекта.

Настоящая работа посвящена изучению процессов, связанных с плавлением и кристаллизацией переохлажденной диспергированной воды в биополимерной матрице крахмала с различной влажностью в его нативном и аморфном состояниях. Исследования

выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-111 (Setaram, Франция). Измерения проводились как в режиме нагревания в интервале температур, охватывающем в целом, в зависимости от задачи, диапазон от  $-50$  до  $110^{\circ}\text{C}$ , так и в режиме охлаждения в области температур от  $25$  до  $-50^{\circ}\text{C}$ . Скорость нагревания и охлаждения образцов была одинаковой и равной  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Детали определения параметров исследуемых переходов в условиях непрерывного сканирования температуры подробно описаны в наших предыдущих работах. Концентрация воды (степень гидратации, влажность) в исследуемой системе картофельный крахмал-вода варьировалась от  $27$  до  $45\%$ .

В результате были получены зависимости температур и энталпий плавления и кристаллизации ВВ в нативном и аморфном картофельном крахмале от степени его гидратации в интервале  $27$ – $45\%$ . Полученные результаты позволили установить связь термодинамических параметров этих процессов с размером кластеров воды, формирующихся в биополимере с различной влажностью. Мы исходили из того, что температура максимума кривой плавления ВВ отражает средний размер образующихся в крахмале водных кластеров, а теплота – их количество. Что касается кривых кристаллизации ВВ, то в этом случае связать непосредственно температуры кристаллизации с размером водных кластеров не представляется возможным. Известно, что интенсивность проявления кристаллизации переохлажденной жидкости определяется двумя кинетическими факторами: скоростью процесса зародышеобразования и скоростью роста кристаллов, а также степенью их перекрывания на оси температур при заданной скорости охлаждения [5]. Тем не менее, проследить за относительным изменением размеров кластеров на основе наблюдаемых изменений значений температур и энталпий кристаллизации ВВ в зависимости от её содержания в крахмале, на наш взгляд, вполне возможно.

Установлено, что в нативном крахмале в зависимостях температур плавления ( $T_{fus}$ ) и кристаллизации ( $T_{cr}$ ) ВВ от степени гидратации отчетливо проявляется размерный эффект, а именно, чем ниже влажность крахмала, тем ниже и  $T_{fus}$ , и  $T_{cr}$  кластеров воды. Подобный эффект в аморфном крахмале обнаружен не был. Более того, было получено, что после аморфизаций крахмала с уменьшением его влажности  $T_{fus}$  и  $T_{cr}$  водных кластеров повышаются. При этом причины отсутствия размерного эффекта, подобного в нативном состоянии, в полученных зависимостях температур плавления и кристаллизации ВВ в аморфном крахмале отличаются друг от друга.

При плавлении диспергированной ВВ в аморфном крахмале основная причина, по-видимому, связана с высокотемпературным прогревом, который требуется для разрушения нативной структуры биополимера при низких влажностях. Получено, что в результате такого воздействия в системе крахмал-вода появляется дополнительное количество ВВ, одновременно увеличивается средний размер кластеров воды, по сравнению с нативным состоянием, и, соответственно, повышается  $T_{fus}$  ВВ. В случае же кристаллизации ВВ в аморфном крахмале с низкой влажностью мы имеем дело, по сути, с другой системой – типичным стекающимся биополимером [6], – которая в обсуждаемой области концентраций воды ( $30\%$  и выше) является гораздо более гибкой системой, чем нативная гранула крахмала. При этом роль размеров водных кластеров оказывается вторичной. Напротив, в нативном состоянии при относительно более жесткой внутренней структуре гранулы, обусловленной наличием кристаллитов, связанных между собой проходными цепями, основную роль в процессе кристаллизации водных кластеров играют именно их размеры.

Что касается проявления размерного эффекта в зависимостях энталпий плавления  $\Delta H_{fus}$  и кристаллизации  $\Delta H_{cr}$  ВВ, то полученные результаты свидетельствуют о том, что и в нативном, и в аморфном состоянии энталпии исследуемых переходов зависят от степени гидратации крахмала. При этом в области низкой гидратации крахмала энталпии обоих

переходов значительно меньше соответствующих значений для объемной воды. Другими словами, как в нативном, так и в аморфном крахмале с низкой влажностью преимущественно существуют водные кластеры с отличными от объемной воды теплофизическими свойствами.

И в нативном, и в аморфном крахмале обнаружен разный по величине и характеру своего изменения от влажности гистерезис между процессами плавления и кристаллизации диспергированной воды. В частности, для нативного состояния крахмала получено, что чем меньше размер кластеров, тем больше величина наблюдаемого температурного гистерезиса, в то время как для аморфного крахмала его величина в зависимости от размера меняется мало. Наблюдаемый гистерезис имеет кинетическую природу, что было подтверждено его зависимостью от условий кристаллизации, в первую очередь, от скорости охлаждения. Факт существования гистерезиса между  $T_{fus}$  и  $T_{cr}$ ,  $\Delta H_{fus}$  и  $\Delta H_{cr}$  ВВ в области низкой гидратации крахмала, в свою очередь, является отражением малости размеров формирующихся в биополимере кластеров воды.

В целом, приведенные результаты по кристаллизации и плавлению ВВ в крахмале, полученные в режимах прямого и обратного сканирования по температуре, дополняя друг друга, демонстрируют разные стороны проявления размерных эффектов в тепловых свойствах диспергированной воды, находящейся в биополимерной матрице. Исследование водных кластеров в биополимерной матрице имеет большое значение как для научных, так и для прикладных целей. Проведенное исследование кристаллизации и плавления ВВ может помочь выяснению причин, приводящих, как известно, к ухудшению потребительских качеств крахмалосодержащих продуктов питания, косметических и лекарственных препаратов в результате повышения температуры их хранения как в области температур ниже 0°C, так и выше 0°C. Более того, они могут быть использованы для выработки конкретных условий, обеспечивающих сохранение жизнеспособности различных биополимеров и биотканей после хранения при низких температурах.

- [1] N.A. Grunina, G.I. Tsereteli, T.V. Belopolskaya, O.I. Smirnova. *Carbohydrate Polymers*, 2015. V. 132. P. 499.
- [2] Т.В. Белопольская, Г.И. Церетели, Н.А. Грунина Н.А., Л.О. Родригес Кастильо. *Вестник СПбГУ*, 2012. № 2. С. 10.
- [3] *Carbohydrates in food* / Ed. by A.-C. Eliasson. New York: Marcel Dekker Inc., 1996.
- [4] *Starch in food* / Ed. by A.-C. Eliasson. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2004
- [5] Л. Мандельберн. *Кристаллизация полимеров*. Л.: Химия, 1966.
- [6] G.I. Tsereteli, T.V. Belopolskaya, N.A. Grunina. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008. V. 92. P. 711.

**DANCHENKO YU.M. THERMOOXIDATIVE AND THERMOMTCYANICAL STABILITY EPOXY POLYMER COMPOSITES OF CONSTRUCTION**  
**Danchenko Yu.M., Popov Yu.V., Sopov V.P.**

Ukraine, Kharkov, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture  
e-mail: [danchenko-00@mail.ru](mailto:danchenko-00@mail.ru)

*The paper studies the influence of surface acid-base centers dispersed poly mineral fillers on the thermo-oxidative and thermo mechanical degradation epoxy polymers constructions composites. It was found that the change in thermal degradation of composites filled with laws related to the formation of additional physical bonds at the interface and changes the degree of chemical sewing of net polymer. It is shown that an change in hardness due to both epoxy*

*composites adsorption phenomena at the interface, and the catalytic effect of the surface OH groups on the process of structure formation.*

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

Данченко Ю.М., Попов Ю.В., Сопов В.П.

Украина, Харьков, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры  
e-mail: danchenko-00@mail.ru

*Работа посвящена изучению влияния поверхностных кислотно-основных центров дисперсных полиминеральных наполнителей на термоокислительную и термомеханическую деструкцию эпоксиполимерных строительных композитов. Установлено, что изменение закономерностей термодеструкции наполненных композитов связано с образованием дополнительных физических связей на границе раздела фаз и изменением химической степени сшивки сетчатого полимера. Показано, что изменение жесткости эпоксикомпозитов обусловлено как адсорбционными явлениями на границе раздела фаз, так и каталитическим действием поверхностных OH-групп на процесс структурообразования.*

Для создания эпоксиполимерных строительных композитов, в том числе и устойчивых к действию повышенных температур, перспективным направлением является введение в полимерную матрицу дисперсных полиминеральных оксидов на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Известно, что в большинстве случаев при наполнении термостойкость композитов повышается. Химия поверхности дисперсных полиминеральных наполнителей, в том числе и ее кислотно-основная характеристика – один из наиболее существенных факторов, влияющих на характер взаимодействия на границе раздела и, следовательно, на термоустойчивость полимера и наполненного композита. Кислотно-основная природа поверхности различных твердых дисперсных оксидов достаточно хорошо изучена и представляет собой систему гидратно - гидроксильных поверхностных активных центров Бренстеда (ОН-центров) различной кислотной силы, которые влияют на процессы формирования структуры эпоксиполимера. Однако этот вопрос в современной науке изучен недостаточно.

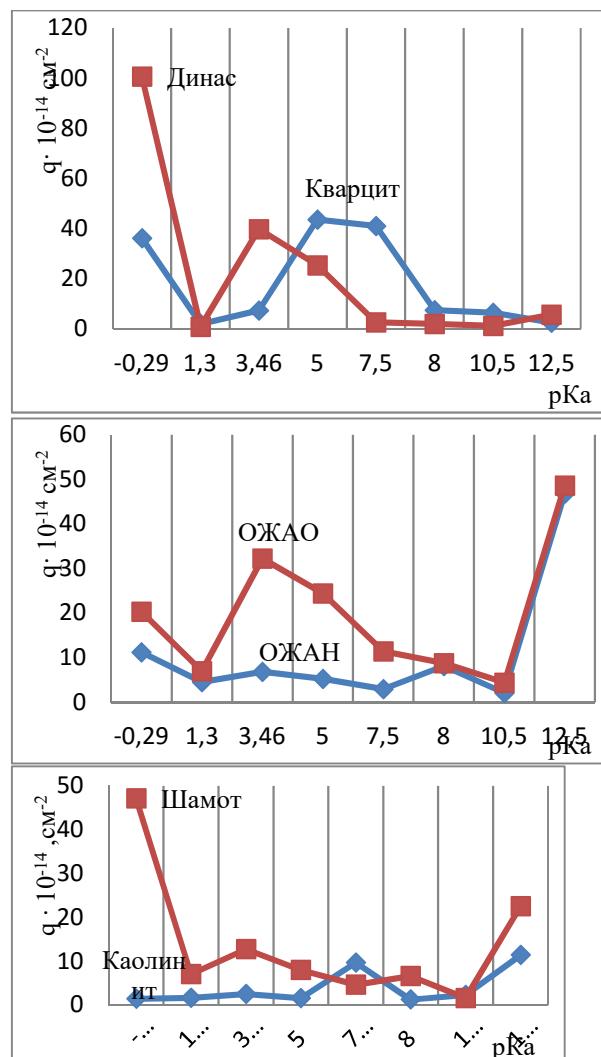
Цель настоящей работы состоит в оценке влияния спектров распределения поверхностных центров Бренстеда дисперсных оксидов и их кислотной силы на характеристики процесса термоокислительной деструкции эпоксиполимерных строительных композитов. Объектами исследования являлись олигомер-олигомерные связующие на основе смеси эпоксидаинового, эпокситриброманилинового и олигоэфиртриэпоксидного олигомеров, отверженной моноцианэтилдиэтилентриамином при стехиометрическом соотношении олигомерных компонентов и отвердителя. Наполнителями служили воздушно-сухие дисперсные полиминеральные материалы различного химического состава: кварцит, каолинит, железоалюминиевые оксиды ОЖАН (отходы глиноземного производства) и соответственно продукты их обжига при 1673 К динас, шамот, ОЖАО (при 1173К). Отверждение композиций осуществлялось при комнатной температуре 293 – 298 К. Термоокислительную деструкцию изучали с помощью дифференциально-термического (ДТА), дифференциально-термографического (ДТГ) и термогравиметрического (ТГ) методов анализа в интервале температур 303 – 873 К при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха. Для определения спектров распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности наполнителей использовался спектрофотометрический метод адсорбции 8 индикаторов Гамета с

различными значениями кислотной силы  $pKa$  от  $-0.29$  до  $12.5$  из водной среды. Структуру эпоксикомпозитов изучали методом термомеханического анализа в условиях одноосного сжатия при скорости нагрева  $1.5 - 2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Результаты исследования поверхности наполнителей приведены на рис. 1 и в табл. 1.

**Таблица 1.** Кислотно-основная характеристика поверхности наполнителей

Наполнитель	$\sum q_{KЦ} \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-2}$	$\sum q_{OЦ} \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-2}$	$Q$	$\sum q_{AЦ} \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-2}$
Кварцит	89.01	16.18	5.50	105.19
	166.5	11.26	14.79	177.76
Каолинит	7.11	24.66	0.28	31.77
	74.94	35.37	2.12	110.31
ОЖАН	27.80	60.02	0.46	87.82
	83.88	73.12	1.15	157.00

Из представленных данных следует, что поверхность воздушно-сухих и термообработанных наполнителей характеризуется различной концентрацией активных поверхностных OH-центров и зависит от их химического состава и термической предыстории. Показатель кислотности поверхности  $Q$  определяли как отношение суммы кислотных центров  $\sum q_{KЦ}$  с силой  $pKa < 7$  к сумме основных  $\sum q_{OЦ}$  с  $pKa > 7$  по формуле  $Q = \sum q_{KЦ} / \sum q_{OЦ}$ , а общую концентрацию активных центров  $\sum q_{AЦ}$  как их сумму. Показатель  $Q$  предоставляет возможность оценить поверхность как нейтральную ( $Q \approx 1$ ), кислотную ( $Q > 1$ ) или основную ( $Q < 1$ ). Показано, что при обжиге полиминеральных оксидов при температурах  $1100 - 1700$  К в зависимости от их химического состава общая концентрация поверхностных центров и кислотных центров увеличивается в  $1.5 - 3$  и в  $2 - 10$  раз соответственно. В это же время, концентрация OH-центров основного характера растет всего лишь на несколько единиц или даже уменьшается (как в случае с динасом).



**Рисунок 1.** Спектры распределения активных центров с кислотной силой  $pKa$  на поверхности наполнителей

Это связано с тем, что прокаливание при высоких температурах сопровождается процессами дегидратации поверхности, а также структурной перестройкой кристаллов и нарушением стехиометрического соотношения химических элементов (Si, Al, Fe, Ti, Ca) и атомов кислорода в поверхностных слоях кристаллов. При этом, по-видимому, высвобождаются более гидратированные кислотные силанольные группы и группы  $-Al-OH_2^+$ ,  $-Al-OH$  кислотного характера, что подтверждается наиболее существенным увеличением кислотности поверхностей шамота и динаса, которые состоят на 90 – 98% из  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . Также возможно образование алюмосиликатов в поверхностном слое.

Результаты дифференциальной термографии показывают, что деструкция ненаполненного полимера начинается при температуре 471 К и протекает в две стадии. Первая стадия идет с высокой скоростью потери массы ( $0.95 \text{ мг}\cdot\text{мин}^{-1}$  в интервале 543 – 563 К) от 513 до 623 К, сопровождается максимальным экзотермическим эффектом при 553 К с дополнительным пиком при 613 К. Незначительное тепловыделение на этой стадии свидетельствует о деструкции наименее слабых связей в полимере, преимущественным протеканием процессов дегидратации и дегалогенирования. Потеря массы на этой стадии достигает 40% и энергия активации ( $E_a$ ) процессов составляет около  $104 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Полученное значение совпадает с  $E_a$  деструкции бромированных эпоксидных смол, имеющиеся в литературе. Вторая стадия процесса протекает в более широком температурном интервале от 633 до 843 К, в результате которой теряется около 80% всей массы образца полимера при максимальной скорости потери массы  $0.65 \text{ мг}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Из ДТА кривой следует, что в высокотемпературной области преобладают термоокислительные процессы и доля теплового эффекта на второй стадии составляет более 70% от общего тепловыделения. Закономерности термической и термоокислительной деструкции эпоксиполимера в значительной мере изменяются при введении в его состав дисперсных минеральных наполнителей с различным химическим составом и кислотно-основными поверхностными характеристиками. Отличительной особенностью первой стадии (в низкотемпературной области) разложения всех наполненных композитов является уменьшение скорости потери массы на 10 – 35% и увеличение эффективной  $E_a$  процесса деструкции. Это, очевидно, связано с тем, что поверхностные OH-центры активно участвуют в образовании физических, водородных и других малоэнергетичных связей с функциональными группами олигомеров и отвердителей по адсорбционному механизму. Подтверждением этого является значительное повышение температуры стеклования ( $T_c$ ) на 18 – 38 К и температурного интервала перехода в высокоэластическое состояние ( $\Delta T_{c-\infty}$ ) в 2 и более раз, а также уменьшение в 3 – 4 раза степени деформируемости наполненных композитов в высокоэластическом состоянии. В то же время обнаружена прямопропорциональная зависимость снижения массы межузлового фрагмента сетки ( $M_c$ ) от общей концентрации активных центров поверхности наполнителя, что свидетельствует о каталитическом действии активных OH-групп на процесс образования химических связей в полимере и увеличения густоты сетки.

В присутствии слабоосновного каолинита ( $Q = 0.28$ ), характеризующегося наименьшей концентрацией активных центров, не наблюдается заметного влияния на начальную температуру разложения и высокотемпературную область процесса. В низкотемпературной области происходит смещение на 6 К максимума потери массы на ДТГ кривой в сторону высоких температур, а эффективная  $E_a$  процесса увеличивается почти в 1.5 раза. При наполнении возрастают  $T_c$  композита на 2 К и относительная деформация на 1%. Также в 2.5 раза увеличивается модуль высокоэластичности, а  $\Delta T_{c-\infty}$  возрастает всего на 4 К. По-видимому, в данной системе адсорбционные взаимодействия на поверхности раздела фаз практически не влияют на химические процессы образования

сетчатой структуры полимера. При этом в процессе отверждения происходит ориентация и упорядочение макромолекул полимера вдоль поверхности частиц наполнителя с сохранением их молекулярной подвижности.

При введении наполнителей с кислотным характером поверхности ОЖАО ( $Q = 1.15$ ), шамота ( $Q = 2.12$ ), кварцита ( $Q = 5.50$ ) и динаса ( $Q = 14.79$ ) по мере увеличения кислотности уменьшаются на 9–20К температура начала разложения композитов и на 7 – 10К максимальная температура потери массы образцов в низкотемпературной области. Также с повышением кислотности поверхности уменьшается скорость потери массы образцов примерно на 20 – 35%. Изменение  $E_a$  термодеструкции наполненных композитов имеет неоднозначный характер. Термомеханическими исследованиями показано, что увеличение кислотности и концентрации поверхностных OH-групп, приводит к повышению межмолекулярных взаимодействий на поверхности раздела фаз и в объеме полимера и способствует образованию более жестких и плотных структур с ограниченной молекулярной подвижностью. Таким образом, можно утверждать, что кислотно-основные активные центры на поверхности наполнителя в зависимости от их общей концентрации и функции рРа каталитически активны и приводят к образованию дополнительных эффективных узлов в полимерной сетке.

В результате проведенных исследований установлено, что наличие на поверхности дисперсных полиминеральных наполнителей активных центров Бренстеда различной кислотной силы оказывает существенное влияние на процессы термоокислительной деструкции за счет сильного адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз, а также каталитического действия OH-групп на процессы образования дополнительных физических и химических связей в эпоксидополимере.

**DZHIVANOVA Z.V. EXTRACNION SYSTEM “30% TBF ISOPAR-M-HNO<sub>3</sub>”  
THERMAL STABILITY RESEARCH ISOBAR MODE AND ITS PRODUCTS OF  
RADIATION THERMAL DESTRUCTUION**

**Dzhivanova Z.V., Skvortsov I.V., Kadyko M.I., Belova E.V.**

Russian Federation, Moscow, A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry  
RAS

e-mail: [zdzhivanova@yandex.ru](mailto:zdzhivanova@yandex.ru)

*Spent nuclear fuel (SNF) is regenerated by means of PUREX-process to separate uranium and plutonium from fusion products and from each other where an extraction radiation system ingress in high temperature areas is possible. The present work is dedicated radiation and thermal destruction of «30% TBP - ISOPAR-M - HNO<sub>3</sub>» to define fire explosion safety rate and radiation thermal product decompounding.*

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ  
«30%ТБФ - ИЗОПАР-М - ННО<sub>3</sub>» В ИЗОБАРНОМ РЕЖИМЕ И ЕЁ ПРОДУКТОВ  
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

**Дживанова З.В., Сквортцов И.В., Кадыко М.И., Белова Е.В.**

Россия, Москва, Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина  
e-mail: [zdzhivanova@yandex.ru](mailto:zdzhivanova@yandex.ru)

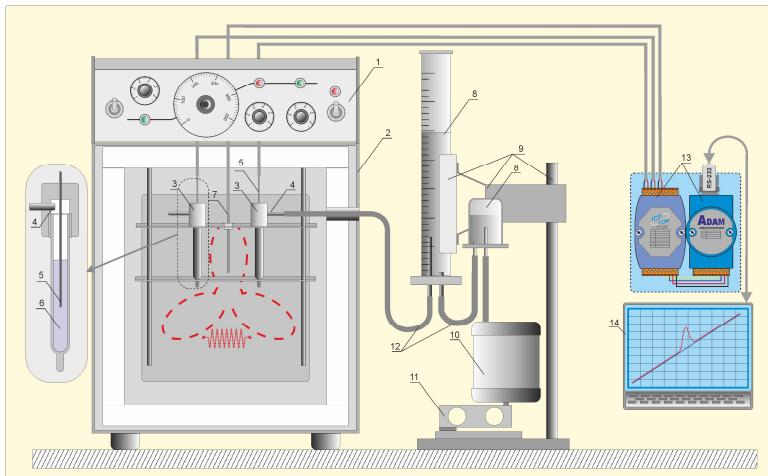
*Отработанное ядерное топливо регенерируется с помощью ПУРЕКС-процесса для отделения урана и плутония от продуктов деления и друг от друга, в ходе которого возможно попадание экстракционной системы на высокотемпературные участки.*

*Данная работа посвящена радиационно-термической деструкции системы «30% ТБФ - Изопар-М - HNO<sub>3</sub>» для определения параметров пожаро- взрывобезопасности и продуктов радиационно-термического разложения.*

Радиохимическая промышленность почти всех стран построена на Пурекс-процессе, базирующимся на совместном экстракционном извлечении урана и плутония из азотнокислотных растворов отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Подбор эффективной экстракционной системы, представляющей собой раствор экстрагента в разбавителе, контактирующий с азотной кислотой, является одним из актуальных вопросов переработки ОЯТ. В научно-технической литературе имеется большое количество информации по разным экстрагентам и разбавителям. По многим параметрам основным используемым экстрагентом является три-н-бутилфосфат (ТБФ), в качестве разбавителя обычно используют природные или синтетические алифатические углеводороды. В реальных условиях экстракционная система постоянно подвергается радиационному воздействию, в результате которого происходят химические превращения ТБФ и разбавителя, образуются новые вещества, влияющие и на гидродинамические показатели, и на экстракционные характеристики, и обладающие иными характеристиками пожаро- взрывобезопасности.

При выборе разбавителя для ПУРЕКС-процесса необходимо уделить особое внимание не только радиационной, но и термической устойчивости смеси экстрагента и разбавителя, так как в процессе переработки ОЯТ возможно попадание данной смеси в контакте с азотной кислотой на участки высокотемпературных операций, что может привести к неконтролируемой экзотермической реакции. Опыты по термоокислению однофазных систем проводили в интервале температур от 90 до 170°C. Двухфазных – от 70 до 110°C. Установка для исследований в изобарных условиях (рис. 1) представляет собой воздушный термостат, в который помещаются ячейки с исследуемым образцом и образцом сравнения. В каждой ячейке находятся по две термопары, расположенные на разной высоте, ячейки с помощью газоотводной трубы соединены с системой измерения объема выделившихся газов. В экспериментах определялись динамика изменения температуры в исследуемых образцах, объем и скорость выделения газов. Сущность методики заключается в нагреве исследуемых образцов в воздушном термостате в условиях линейного или изотермического режима. Образующиеся в процессе нагревания газообразные продукты по газоотводной трубке поступают в цилиндр, заполненный водой, при этом на границе раздела фаз находится полимерная мембрана, препятствующая смешиванию поступающих газов с водой. Установка полностью автоматизирована и регистрирует изменение температуры в термостате, в образце, а также массу вытесненной воды, по которой определяется объем выделившихся газов. Максимальная скорость газовыделения определяется расчетным путем. Индукционный период определяется графически.

Объекты исследования – 30% растворы ТБФ в Изопаре-М, насыщенные 4.3, 8.2 и 12.0 моль/л азотной кислотой, необлученные и облученные до и после термоокисления. Предварительное облучение насыщенных кислотой образцов ТБФ в Изопаре-М проводили в накопительном режиме на линейном электронном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤800 мА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси ячейки с исследуемым раствором. Мощность дозы в зависимости от плотности образца и скорости прохождения его сквозь пучок электронов, в среднем составляла 1.2 кГр/с. Органические растворы облучали до доз 0,5; 1 и 2 МГр. Исследования проводили как с однофазными, так и с двухфазными системами.



**Рисунок 1.** Принципиальная схема установки для исследования термической стабильности в условиях открытого аппарата: 1 – задатчик скорости нагрева; 2 – рабочий блок терmostата; 3 – ячейки (реакционные сосуды); 4 – выходной патрубок; 5 – термоэлектрический преобразователь в защитном кожухе; 6 – исследуемый образец; 7 – датчик контроля температуры воздуха в терmostате; 8 – рабочий цилиндр и вспомогательная ёмкость блока измерения объёма выделившихся газов; 9 – арматура крепления рабочего цилиндра; 10 – ёмкость для приема вытесненной жидкости; 11 – тензометрический датчик веса; 12 – газовые и жидкостные соединительные магистрали; 13 – модули системы контроля параметров эксперимента; 14 – управляющий компьютер

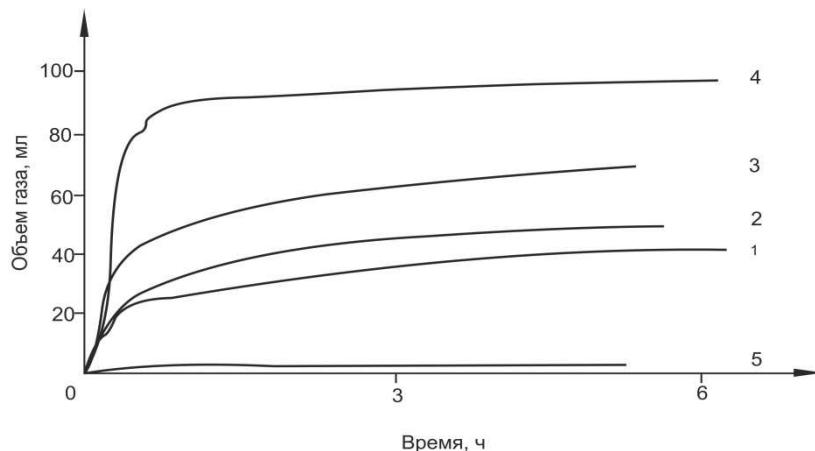
Анализ продуктов деградации производили методами ИК-спектроскопии и ЯМР. ИК-спектры записаны на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье. В качестве источника инфракрасного излучения использовался гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны Cw 632.8 нм. С помощью данного метода определяли содержание нитропроизводных, нитратов, карбоновых кислот, сложных эфиров, кетонов. Работать с пробами непосредственно после облучения и термоокисления сложно, так как они насыщены азотной кислотой, которая может испортить кюветы для записи спектров. Во избежание коррозии окошек кювет пробы нейтрализовали твердым осущенным карбонатом калия. Качество этой процедуры контролировали методом газовой хроматографии. Такая пробоподготовка практически не изменяет картину ИК-спектров, однако при их анализе её необходимо учитывать, тем более что проводилась и фильтрация осадка. В качестве модельных образцов для определения усредненных концентраций соединений с определенными функциональными группами были использованы: 1-октилнитрат; 2-нитрооктан (чистота 83.2%); миристиновая кислота; 4-метил-пентанон-2; гексиловый эфир масляной кислоты. Строение и химическая чистота указанных модельных соединений подтверждены данными ГХ и ИК-спектроскопии. Для указанных соединений были построены калибровочные зависимости, на основании которых в облученных пробах и определены усредненные концентрации соединений с установленными функциональными группами.

Концентрации ТБФ, ДБФК и МБФК определяли методом ЯМР-спектроскопии на ядре  $^{31}\text{P}$  с развязкой от протонов. Спектры ЯМР записаны на мультиядерном импульсном спектрометре BRUKER AVANCE 400.

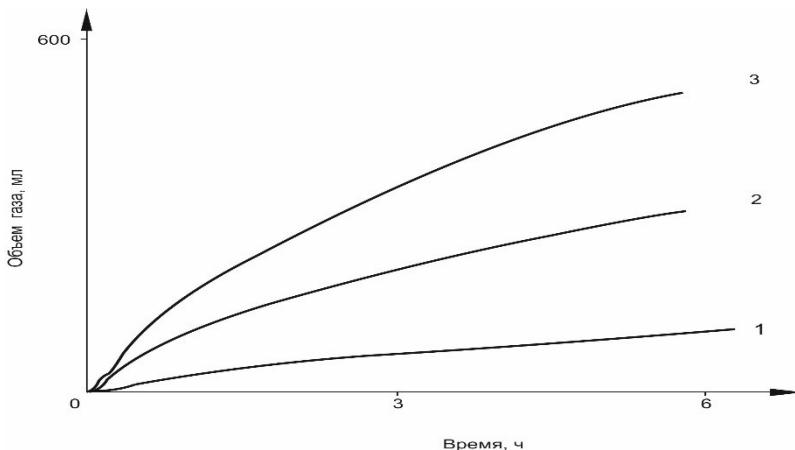
На рис. 2 и 3 показаны типичные зависимости объемов выделившихся газов от времени термолиза для однофазной и двухфазной экстракционных систем при разных дозах облучения и концентрациях азотной кислоты. Несмотря на то, что в однофазных экстракционных системах содержится значительное количество распределенной азотной кислоты, условия для зарождения интенсивного автокаталитического окисления не создаются. В изобарном режиме большие потери тепла происходят за счет кипения и испарения компонентов, при этом перемешивание фаз выделяющимися газообразными продуктами препятствует протеканию в органической фазе автокаталитических экзотермических процессов с саморазогревом смеси. Кроме того, накопление значительных количеств окислителей в органической фазе при нагревании в открытых сосудах не происходит, т.к. активный окислитель – диоксид азота – удаляется в газовую fazу.

В двухфазных системах, как и в однофазных, газовыделение при указанных температурах происходит без индукционного периода. Скорости газовыделения после прохождения максимума снижаются до стационарных величин с уровнями, зависящими от температуры термолиза и значительно превышают значения для однофазных систем.

Исследование термической стабильности системы «30% ТБФ - Изопар-М -  $\text{HNO}_3$ » показало, что нагревание данной системы в широком диапазоне температур в условиях открытого аппарата не приводит к образованию теплового взрыва. Выявлено, что среди продуктов радиолиза и термолиза преобладают нитросоединения и карбоновые кислоты. Сложные эфиры определяются на уровне следов. Данные ЯМР-исследований показали, что относительная убыль ТБФ при поглощении дозы до 500 кГр составляет менее 10%. Концентрация высших карбоновых кислот возрастает на порядок при облучении, а изменение температуры в пределах одной дозы не оказывает влияния на их образование. Практически не влияет рост дозы облучения на образование нитратов и нитросоединений, кетоны обнаружаются после термолиза необлученных систем и возрастают в два раза при дозе 2 МГр.



**Рисунок 2.** Зависимость объемов выделившихся газов для растворов ТБФ в Изопаре-М, насыщенных 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ , облученных до дозы 0.5 МГр в зависимости от температуры термолиза: 1 – 90, 2 – 110, 3 – 130, 4 – 150, 5 – 170



**Рисунок 3.** Зависимость объемов выделившихся газов для двухфазных систем ТБФ в Изопаре-М, насыщенных 12 моль/л  $\text{HNO}_3$ , облученных до дозы 1 МГр в зависимости от температуры термолиза: 1 – 70, 2 – 90, 3 – 110

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения с ИФХЭ РАН, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0153.

### **GENKINA N.K. DSC-ANALYSIS OF THE MAIZE STARCHES WITH DIFFERENT AMYLOSE CONTENT AND HIGH LIPIDS PERSENTAGE**

**Natalia K. Genkina<sup>1</sup>, Valentina I. Kiseleva<sup>1</sup>, Vladimir V. Martirosyan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Moscow, Food Department, Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS

e-mail: [nataliabox@list.ru](mailto:nataliabox@list.ru)

<sup>2</sup>Russian Federation, Pyatigorsk, Stavropol region, Northern Caucasian Federal University  
e-mail: [nauka.pgtu@mail.ru](mailto:nauka.pgtu@mail.ru)

*DSC-endotherms (20-120°C) of native maize starches with different amylose content (Beshtau (B)-53%, Redgrain(R)-35% and Whitegrain (W)-20%) and high lipids percentage (~7%) were mainly characterized by two-peaks curves, corresponding to amylopectin melting (irreversible process) and dissociation (melting) of amylose-lipid complex (reversible reconstruction of native structure). Base melting parameters were obtained for amylopectin crystals with A-type packing and made a comparison between these parameters and both amylose content and starch dispersion treatments (e.g. defatting, annealing). Two types of amylose-lipid inclusion complexes with different thermostabilities were detected in aqueous dispersions of native starches. It was suggested that the high level of lipids together with the different amylose content strongly contributed to the gelatinization properties of the studied starches.*

### **ДСК-АНАЛИЗ КУКУРУЗНЫХ КРАХМАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИЛОЗЫ И ВЫСОКИМ ПРОЦЕНТОМ ЛИПИДОВ**

**Генкина Н.К.<sup>1</sup>, Киселёва В.И.<sup>1</sup>, Мартиросян В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Москва, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

e-mail: [nataliabox@list.ru](mailto:nataliabox@list.ru)

<sup>2</sup>Россия, Пятигорск, филиал Северо-Кавказского Федерального университета  
e-mail: [nauka.pgtu@mail.ru](mailto:nauka.pgtu@mail.ru)

ДСК-кривые ( $20\text{--}120^{\circ}\text{C}$ ) нативных кукурузных крахмалов с различным содержанием амилозы (Бештау (B)-53%; краснозерная (R)-35%; белозерная (W)-20%) и высоким процентом (~7%) липидов характеризуются двумя основными пиками, соответствующими плавлению амилопектина (необратимое плавление) и плавлению/диссоциации амилозо-липидного комплекса (обратимая реконструкция нативной структуры). Рассчитаны основные параметры плавления кристаллов амилопектина с А-типов упаковки и проведено сравнение этих параметров в зависимости от содержания амилозы и способа обработки дисперсий крахмалов (например, обезжиривание, аннелирование). В водных гелях нативных крахмалов обнаружены два типа амилозо-липидных комплексов с различной термостабильностью. Сделан вывод, что высокий уровень липидов наряду с содержанием амилозы вносит значительный вклад в физико-химические характеристики плавления нативных гранул крахмала.

Функциональные свойства и пищевая ценность продуктов питания, полученных на основе зерновых культур, в том числе кукурузы, зависят от количественного содержания, строения и природы крахмала (70–90%), являющегося основным биополимерным компонентом зерновой муки, соотношения в нем амилозы и амилопектина, а также от природы и процентного содержания белков, липидов и некоторых других субстанций. Кроме того, функциональные свойства продуктов зависят от способа обработки исходного сырья, изменяющего физико-химические характеристики компонентов сырья, в первую очередь, крахмала.

ДСК рассматривают как один из наиболее результативных и информационных методов количественной оценки важнейших физико-химических параметров плавления и строения крахмалов.

В настоящей работе получены ДСК-кривые нативных крахмалов, выделенных из зерен полузубовидной кукурузы трёх перспективных гибридов: Бештау (B), Белозерный (W) и Краснозерный (R) с разным содержанием амилозы, выращиваемой в Ставропольском крае, любезно предоставленных **ФГБНУ ВНИИ кукурузы**, г. Пятигорск. Нативные крахмалы не подвергались предварительному обезжириванию и характеризовались высоким содержанием ( $7.0 \pm 0.7\%$ ) липидов.

Условия сканирования: концентрация 0.3–0.5% дисперсия крахмала, диапазон нагрева  $20\text{--}120^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ , избыточное давление 2 атм.

Термодинамические параметры плавления амилопектина в нативных и обработанных кукурузных крахмалах приведены в таблице.

Как свидетельствуют сравнительные данные плавления в воде и в 1М растворе KCl, все исследованные нативные кукурузные крахмалы имеют А-тип кристалличности, вне зависимости от содержания амилозы (подтверждено рентгеноструктурным анализом).

Полученные результаты демонстрируют влияние содержания амилозы, обработки крахмалов и среды на термодинамические параметры водных систем крахмалов. В нативных крахмалах температура плавления амилопектина понижается с возрастанием содержания амилозы (W)>(R)>(B), что, возможно, связано с повышением дефектности кристаллической ламели за счет «проходных» цепей амилозы. Значительное повышение температуры плавления в высокоамилозном обезжиренном крахмале (B) в сравнении с нативным крахмалом свидетельствует о том, что часть липидов, по-видимому, первоначально локализовалась в амилопектиновой ламели в комплексе с тем или иным биополимером.

**Таблица.** Термодинамические параметры плавления амилопектина в нативных и обработанных кукурузных крахмалах

	Maize variety		
	B	R	W
<i>Native starches in H<sub>2</sub>O</i>			
$T_{fus}$ , °C	64.5	66.5	68.0
$T_g - T_o$	(15)	(17)	(17)
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1</sup>	10.6	11.6	10.5
<i>Native starches in 1M KCl</i>			
$T_{fus}$ , °C	74.3	75.2	76.5
$T_{KCl} - T_{H2O}$	(9.8)	(8.7)	(8.5)
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1</sup>	11.7	10.7	9.6
<i>Defatted starches (aqueous n-PrOH)</i>			
$T_{fus}$ , °C	66.1	66.8	68.5
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1</sup>	12.9	18.2	16.0
<i>Annealed starches</i>			
$T_{fus}$ , °C	66.6	68.8	69.9
$T_g - T_o$	(9)	(9)	(10.5)
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1</sup>	10.5	10.0	11.1
<i>Retrogradated starches (1% dispersion of 10% gels)</i>			
$T_{fus}$ , °C	≈52	≈52	≈52
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1a)</sup>	1.4	1.5	1.5
$\Delta_{fus}H$ , J·g <sup>-1b)</sup>	4.5	2.3	3.4 (4,0) <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>17 дней хранения, <sup>b)</sup>55 дней хранения, <sup>c)</sup>65 дней хранения

Степень ретроградации (частичной рекристаллизации амилопектина) гелей крахмалов, являющейся причиной снижения качества пищевых крахмалов содержащих продуктов при хранении, определяется, как правило, энталпийей плавления рекристаллизованного амилопектина в гелях после их хранения ( $\Delta_{fus}H$ ). Этот параметр одинаков для всех изученных крахмалов при краткосрочном хранении, однако, при долгосрочном хранении имеет наибольшее значение для высокоамилозного крахмала. На ДСК-кривых ретроградированных гелей крахмалов проявляются два высокотемпературных пика (при 95 и 105–107°C), обусловленные плавлением амилозо-липидных комплексов. Они соответствуют, по-видимому, комплексам с различным количеством молекул липида, внедренных в спиральную структуру амилозы. Образование двух типов амилозо-липидных комплексов более отчетливо проявляется на ДСК-кривых майсовых экструдатов.

ДСК-анализ свидетельствует о значительном влиянии на физико-химические свойства нативных и обработанных кукурузных крахмалов как соотношения амилоза/амилопектин, так и высокого процентного содержания липидов.

**GRZHGORZHEVSKII K.V. FUNCTIONALIZATION OF THE TOROIDAL NANoclUSTER Mo<sub>138</sub> BY THE CATIONIC SINGLE-CHARGED SURFACTANT IN AQUEOUS SOLUTION: THE NATURE OF THE ADSORPTION FORSE  
FUNCTIONALIZATION OF THE TOROIDAL NANoclUSTER Mo<sub>138</sub> BY THE CATIONIC SINGLE-CHARGED SURFACTANT IN AQUEOUS SOLUTION: THE NATURE OF THE ADSORPTION FORCE**

**Grzhegorzhevskii K.V.<sup>1</sup>, Ostroushko A.A.<sup>1</sup>, Safronov A.P.<sup>1</sup>, Ovchinnikova I.G.<sup>2</sup>,  
Fazylova V.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Ekaterinburg, B.N. Yeltsin Ural Federal University

<sup>2</sup>Russian Federation, Ekaterinburg, Institute of Organic Synthesis Ural Division RAS  
e-mail: kirillica5@mail.ru

*In the system “toroidal nanoclustered polyoxomolybdate Mo<sub>138</sub> – cationic single-charged surfactant”, the development of the creation technique of the hybrid supramolecular structure with tunable hydrophobicity degree was carried out at the first time. The contribution of the hydrophobic interaction in the surfactant adsorption mechanism was revealed by the NMR (<sup>1</sup>H) and FT-IR spectroscopy. The carried calorimetric titration allowed us to determine the dominating contribution of electrostatic force to surfactant adsorption on the Mo<sub>138</sub> surface up to isoelectric point. The enthalpy of surfactant adsorption was measured.*

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТОРОИДАЛЬНОГО НАНОКЛАСТЕРА Mo<sub>138</sub>  
КАТИОННЫМ ПАВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ: ПРИРОДА АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ**  
**Гржегоржевский К.В.<sup>1</sup>, Остроушко А.А.<sup>1</sup>, Сафонов А.П.<sup>1</sup>, Овчинникова И.Г.<sup>2</sup>,  
Фазылова В.В.<sup>1</sup>**

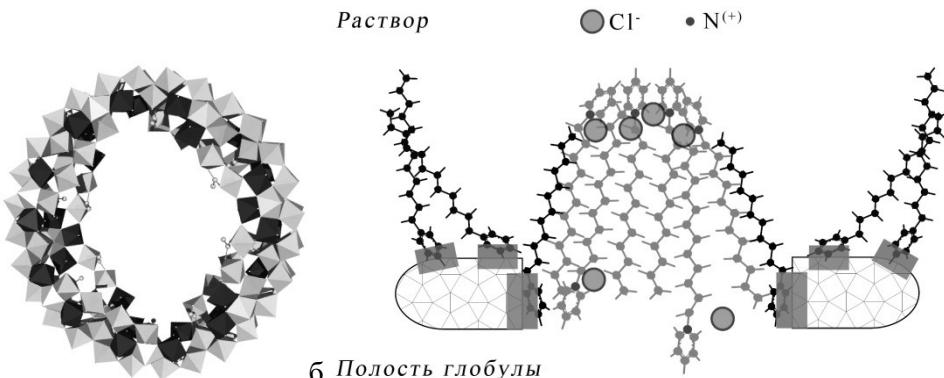
<sup>1</sup>Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет

имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина

<sup>2</sup>Россия, Екатеринбург, НИИ Органического синтеза им. И.Я. Постовского  
e-mail: [kirillica5@mail.ru](mailto:kirillica5@mail.ru)

*Разработана методика создания гибридных надмолекулярных структур в системе «нанокластерный полиоксомолибдат тороидального строения Mo<sub>138</sub> – катионный однозарядный ПАВ» с заданной степенью гидрофобности. Методами ЯМР(<sup>1</sup>H) и ИК-спектроскопии показан вклад гидрофобных взаимодействий в механизм адсорбции ПАВ. На основе данных калориметрического титрования установлен доминирующий вклад электростатических сил в адсорбцию ПАВ на поверхности Mo<sub>138</sub> до изоэлектрической точки – определена энталпия адсорбции.*

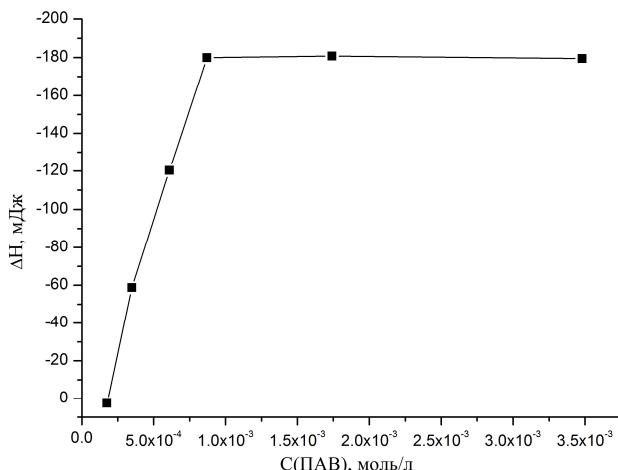
Тороидальный нанокластер  
(NH<sub>4</sub>)<sub>32</sub>[Mo<sup>VI</sup><sub>110</sub>Mo<sup>V</sup><sub>28</sub>O<sub>416</sub>H<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>58</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>]·(≈250)H<sub>2</sub>O = Mo<sub>138</sub> представляет собой полиоксомолибдат, ПОМ (внешний диаметр – 3.6 нм, диаметр внутреннего отверстия – 2.0 нм), на поверхности которого присутствуют OH-группы и аквалиганда. Mo<sub>138</sub> диссоциирует в водных растворах с образованием многозарядного (заряд ≤ -32) макроаниона. В свою очередь, макроанионы спонтанно агрегируют с образованием одностенных полых глобул, стабилизованных противоионами (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) и водородными связями. Благодаря присутствию молибдена в переменной степени окисления и делокализации 28 4d-электронов по структуре ПОМ, тор Mo<sub>138</sub> может обладать потенциальной каталитической активностью (рис. 1а).



**Рисунок 1.** (а) – пространственное строение нанокластера Mo<sub>138</sub>: черным цветом отмечены полиэдры, в которых в области внутреннего отверстия ПОМ локализован отрицательный заряд; (б) – модель сорбции молекул ПАВ во внутреннем отверстии тора Mo<sub>138</sub> в изоэлектрической точке при pH = 3.8: темными прямоугольниками отмечены центры электростатического связывания

Функционализация поверхности Mo<sub>138</sub> молекулами катионного ПАВ (тридецил- и додецилпиридиний хлоридом, то есть ТДПХ и ДДПХ соответственно) проводилась в рамках разработки подходов по созданию надмолекулярных гибридных материалов с управляемой степенью гидрофобности (концентрация Mo<sub>138</sub> составляла  $4.2 \cdot 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>). Анализ зависимости электрохимического потенциала и распределения частиц по размерам (по данным динамического рассеяния света) от молярного соотношения ПОМ : ПАВ и кислотности среды показал, что на границе нанокластерной глобулы / раствор приходит адсорбция молекул ПАВ, что приводит к росту степени гидрофобности поверхности нанокластера. При этом с ростом концентрации ПАВ происходит падение величины электрохимического потенциала существующего двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности ПОМ. Модель межмолекулярных взаимодействий в системе Mo<sub>138</sub>-ТДПХ в водном растворе в изоэлектрической точке представлена рис. 1б [1].

Энергетика процесса адсорбции ПАВ на поверхности ПОМ была изучена с помощью калориметрического титрования. Для исследования использовались концентрированные растворы ( $C_{\text{Пом}} = 1.45 \cdot 10^{-5}$  М), чтобы повысить измеряемую интегральную величину теплового эффекта реакции. Энталпия образования ионного ассоциата ( $\Delta H^\ddagger$ ) рассчитывалась по термодинамическому циклу:  $\Delta H^\ddagger = \Delta H(\text{смешения}) - \Delta H(\text{разб. ПОМ}) - \Delta H(\text{разб. ПАВ}) - \Delta H(\text{смешение H}_2\text{O})$ . Здесь  $\Delta H(\text{смешения})$  – тепловой эффект смешения водных растворов Mo<sub>138</sub> и ПАВ (варьировалась только концентрация ПАВ);  $\Delta H(\text{разб. ПОМ})$  и  $\Delta H(\text{разб. ПАВ})$  – тепловой эффект разбавления исходного раствора Mo<sub>138</sub> и ПАВ;  $\Delta H(\text{смешение H}_2\text{O})$  – поправка (9 мДж), включающая в себя тепловой эффект от смешения двух объемов (1.8 мл) дистиллированной воды в экспериментальной калориметрической ячейке. Величина  $\Delta H(\text{разб. ПАВ})$  определялась экспериментально для самого концентрированного раствора ПАВ, полученное значение было экстраполировано на нулевую концентрацию для построения линейной зависимости теплового эффекта от концентрации ДДПХ. Предположение о линейном виде данной зависимости было сделано исходя из того, что во всех растворах ДДПХ концентрация ПАВ не превышала ККМ [1]. Результаты калориметрического титрования при pH = 3.8 серии растворов с молярным соотношением Mo<sub>138</sub> : ПАВ = 1:12, 1:24, 1:42, 1:60, 1:120, 1:240 представлены на рис. 2.



**Рисунок 2.** Зависимость энталпии образования (на 0.00138 г ПОМ) ионного ассоциата  $\text{Mo}_{138}\text{-}(\text{ДДПХ})_n$  от концентрации ПАВ при  $\text{pH} = 3.8$  (целостность структуры нанокластера в составе ионного ассоциата  $\text{Mo}_{138}\text{-ПАВ}$  доказана с помощью ИК-спектроскопии)

Экспериментально определенная теплота, выделяющаяся при адсорбции 1 молекулы ДДПХ на поверхности  $\text{Mo}_{138}$ , составила  $1.43 \cdot 10^{-16}$  мДж (или 86.113 кДж/моль), что подтверждает электростатическую природу сил, обуславливающих адсорбцию ПАВ до полного насыщения ДЭС на границе глобула/раствор. В области больших концентраций ПАВ наблюдалась перезарядка ДЭС. Согласно предложенной нами модели в основе процесса перезарядки лежат гидрофобные взаимодействия между алкильными хвостами электростатически адсорбированных и растворенных (свободных) молекул ПАВ. Это предположение полностью подтверждается двумя независимыми методами: по данным калориметрического титрования после изоэлектрической точки происходит незначительное увеличение теплового эффекта реакции, а результаты анализа спектров ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  в ДМСО (дейтерированый) указывают на рост конформационных затруднений в слое адсорбированных ПАВ на поверхности  $\text{Mo}_{138}$  после насыщения ДЭС электростатически связанными молекулами ДДПХ.

Таким образом, проведенный анализ природы адсорбционных сил подтвердил предложенную нами модель взаимодействий в системе « $\text{Mo}_{138}$ -cationный однозарядный ПАВ» и позволил усовершенствовать подходы по созданию функциональных гибридных надмолекулярных структур. Последние могут найти применение в катализитических реакциях тонкого органического синтеза, где степень гидрофобности поверхности катализатора играет важную роль с точки зрения сродства к исходным реагентам и продуктам реакции. Кроме того, адсорбционный слой ПАВ может выполнять дополнительную функцию в координации различных молекул на поверхности ПОМ, что имеет большое значение для катализа реакций, в которых важна взаимная ориентация реагентов на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-33-00570).

- [1] K.V. Grzhegorzhevskii, A.A. Ostroushko. Supramolecular structural design in a system based on nanocluster Mo 138 and a cationic surfactant: The influence of components ratio and pH of the solution // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015.

**LUDIN D.V. THE THERMAL STABILITIES OF POLYMERS OBTAINED IN THE PRESENCE OF TRI-N-BUTYLBORANE - P-QUINONE SYSTEM**

**Ludin D.V., Markin A.V., Zaitsev S.D.**

Russian Federation, Nizhny Novgorod, Lobachevsky State University,  
e-mail: dymass@rambler.ru

*The thermal stabilities of polymers (poly(methyl methacrylate), poly(methyl acrylate) and polystyrene) obtained in the presence of tri-n-butylborane and p-quinones has been studied. It was showed that thermal stabilities of polymers increases with inhibition constants of p-quinones used in the synthesis. The reason for increasing the thermal stabilities of polymers is related to the decrease in the number of weak bonds and the formation of associates.*

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С УЧАСТИЕМ СИСТЕМЫ ТРИ-Н-БУТИЛБОР - Н-ХИНОН**

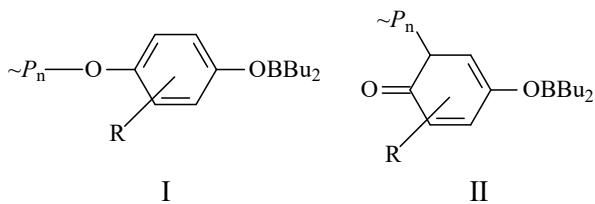
**Лудин Д.В., Маркин А.В., Зайцев С.Д.**

Россия, Нижний Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
e-mail: dymass@rambler.ru

*Исследовано термическое поведение полимеров (полиметилметакрилата, полиметилакрилата и полистирола), полученных в присутствии три-н-бутилбора и н-хинонов. Показано, что термическая стабильность полимеров повышается с увеличением константы ингибирования н-хинона, использованного в процессе синтеза. Причина увеличения термостабильности полимеров связана с уменьшением количества слабых связей и образованием ассоциатов.*

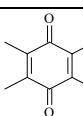
Известно, что использование каталитической системы три-н-бутилбор (ТНББ) – *n*-хинон способствует протеканию процессов (ко)полимеризации некоторых виниловых мономеров в контролируемом режиме. Образующиеся в ходе взаимодействия радикалов роста с компонентами системы ароматические (I) и хиноидные (II) терминалные группы могут препятствовать развитию термической деструкции за счет снижения доли необратимого обрыва, тем самым, обеспечивая протекание полимеризации в условиях, исключающих образование слабых связей.

В связи с этим, нами были рассмотрены возможности повышения термической стабильности полимеров, полученных с участием каталитической системы три-н-бутилбор – *n*-хинон. Первоначально, были получены образцы полимеров полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и полиметилакрилата (ПМА) радикальной полимеризацией в присутствии 0.80 мол.% ТНББ и 0.25 мол.% *n*-хинонов. В работе использовали *n*-хиноны различной ингибирующей способности. Для проведения термогравиметрического (ТГ) анализа использовали полимеры, полученные в присутствии каталитической системы, а также синтезированные в условиях традиционной радикальной полимеризации в массе. В табл. 1 представлены молекулярно-массовые характеристики изученных методами ТГ-анализа.



В результате проведенных исследований было показано, что полимеры, полученные в присутствии катализитической системы три-*n*-бутилбор – *n*-хинон, обладают повышенной термической стабильностью, которая напрямую связана с ингибирующей способностью *n*-хинона, использованного при синтезе – устойчивость полимеров тем больше, чем выше константа ингибирования *n*-хинона. На выявленную закономерность не оказывает влияние ни конверсия мономера, ни молекулярная масса, ни параметр полидисперсности ПММА (табл. 1, 2). Из табл. 2 видно, что термораспад ПММА, полученного обычной радикальной полимеризацией, протекает в более широком интервале температур по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии три-*n*-бутилбора и НХ, для которых активная термодеструкция протекает в более узком диапазоне температур. В табл. 2 представлены температуры двух процентного распада (температура начала распада,  $T_{2\%}$ ), полураспада ( $T_{50\%}$ ), и полной деструкции ( $T_{99\%}$ ) различных полимеров, из которой следует, ПММА, полученный с использованием хинонов, характеризуется более высокими температурами потери массы на 2% и 50% глубине распада.

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии 0.80 мол.% ТНББ и 0.25 мол.% *n*-хинонов

<i>n</i> -хинон	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
<b>ПММА</b>			
-	63.8	366	3.56
	18.4	111	2.61
	81.2	850	2.24
	68.8	110	1.48
	88.1	95.0	2.68
<b>ПС</b>			
-	35.5	60.3	2.04
	41.5	43.4	1.88
	48.4	57.5	1.65
<b>ПМА</b>			
-	70.0	23.1	3.97
	76.6	45.4	1.65
	44.3	45.1	1.46
	29.3	50.7	2.43

Исследование термического поведения ПС показало, для него характерна та же тенденция, что и для ПММА, но в меньшей степени. Из данных рис. 2 и табл. 3 следует, что ПС, полученный в присутствии системы ТНББ – ДМБХ имеет более высокую

температуру полураспада и 99%-ной деструкции, однако при этом  $T_{2\%}$  увеличивается всего на 5°C. Использование НХ в процессе синтеза ПС не изменяет характер потери массы при увеличении температуры по сравнению с полимером, полученным с участием радикального инициатора ДАК, что связано с наличием интернальных ароматических звеньев *n*-хинонов в цепях макромолекул.

**Таблица 2.** Результаты ТГ-анализа различных полимеров

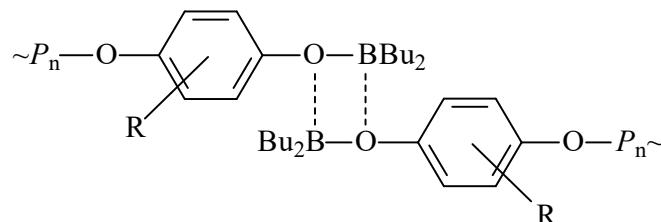
<i>n</i> -хинон	$T_{2\%}$ , °C	$T_{50\%}$ , °C	$T_{99\%}$ , °C
<b>ПММА</b>			
-	139	278	406
	152	313	408
	159	335	408
<b>ПС</b>			
-	169	379	449
	162	372	-
	174	396	466
<b>ПМА</b>			
-	244	384	>500
	313	390	>500
	306	388	>500
	134	390	>500

Отличительной особенностью радикальной полимеризации акрилатов, в частности, МА, является крайне высокая скорость полимеризации даже на начальных степенях превращения. Использование *n*-хинонов совместно с ТНББ приводит к снижению скорости полимеризации МА и реализации псевдоживого характера процесса. Изучение термического поведения ПМА показало, что введение *n*-хинонов с высокими константами ингибирования (нафтохинон, 2,3-диметилбензохинон) способствует повышению температуры, соответствующей началу распада (табл. 2). Использование же слабого ингибитора (2,5-дитрет.бутилбензохинон) приводит к значительному снижению термоустойчивости ПМА. Следует подчеркнуть, что полимеризация МА в присутствии указанного хинона протекает в неконтролируемом режиме.

Для подтверждения решающей роли влияния концевых групп на термическую стабильность полимеров, нами были получены образцы ПММА полимеризацией с использованием ТНББ и различных количеств *n*-хинонов. При повышении концентрации *n*-

хинонов (с 0.25 до 0.75 мол.%) увеличивается количество терминальных групп (I) и (II), что должно привести к повышению термической стабильности полимера. Оказалось, что ПММА, синтезированный с использованием катализитической системы ТНББ – *n*-хинон, характеризуется существенно более высокой термостабильностью по сравнению с полимером, полученным традиционной радикальной полимеризацией.

Таким образом, повышение термической стабильности полимеров, полученных полимеризацией в присутствии системы ТНББ – *n*-хинон, связано с наличием терминальных групп (I) и (II), препятствующих инициированию термической деструкции. Дополнительным фактором повышения устойчивости полимеров является возможность образования межмолекулярных ассоциатов донорно-акцепторного типа между атомами кислорода и бора концевых групп:



**MAKAROV V.V. THE INFLUENCE OF PERIPHERAL SUBSTITUTION, THE PRESENCE OF IONIZED GROUPS AND DIMERIC STRUCTURES ON THE THERMOSTABILITY OF DERIVATIVES CHLOROPHYLL A**

Berezin D.B.<sup>1</sup>, Makarov V.V.<sup>1,2</sup>, Guseinov S.S.<sup>2</sup>, Belyh D.V.<sup>3</sup>, Startseva O.M.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Russian Federation, Ivanovo, Research Institute of Macroheterocycles,

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

<sup>2</sup>Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry RAS

<sup>3</sup>Russian Federation, Syktyvkar, Komi Scientific Center of Ural Branch of RAS

e-mail: berezin@isuct.ru

*Thermogravimetric method, the stability of potential sensitizers with hydrophilic groups on the basis of pheophorbide a and chlorin e<sub>6</sub>. It has been established that the studied macrocycle phorbin and chlorin type are usually characterized by two high temperature stage, the mass loss of at fever curve, the first is 20-35% reduction in mass, and the second is 25-40%. The analysis of derivatograms concluded that the most sustainable in polythermal conditions was unsubstituted and methylpheophorbide and 13(1)-N-methylamide of chlorin e<sub>6</sub> d.m.e., and any functional substitution leads to loss of thermal stability.*

**ВЛИЯНИЕ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, НАЛИЧИЯ ИОНИЗИРОВАННЫХ ГРУПП И ДИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА *a***

Березин Д.Б.<sup>1</sup>, Макаров В.В.<sup>1,2</sup>, Гусейнов С.С.<sup>2</sup>, Белых Д.В.<sup>3</sup>, Старцева О.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Россия, Иваново, НИИ макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>3</sup>Россия, Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН

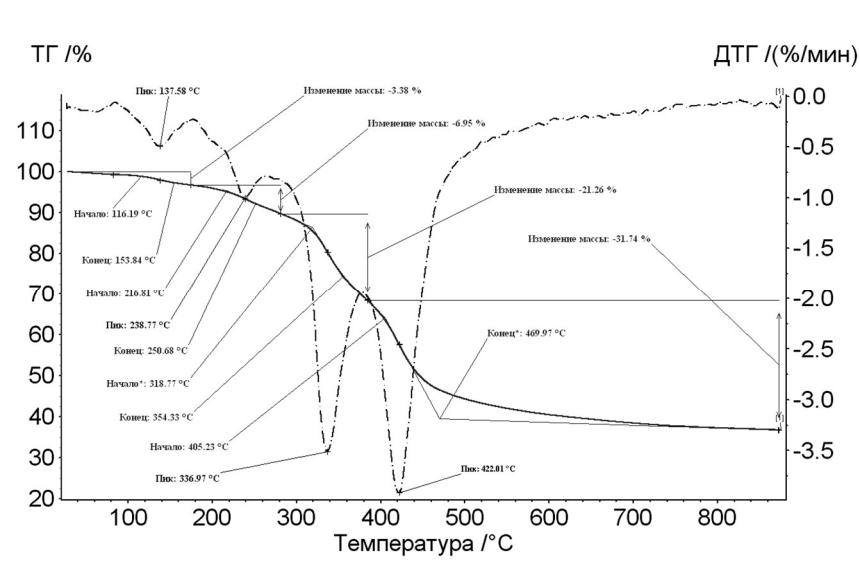
e-mail: berezin@isuct.ru

*Методом термогравиметрии исследована устойчивость потенциальных сенсибилизаторов с гидрофильными группами на основе феофорбига *a* и хлорина e<sub>6</sub>.*

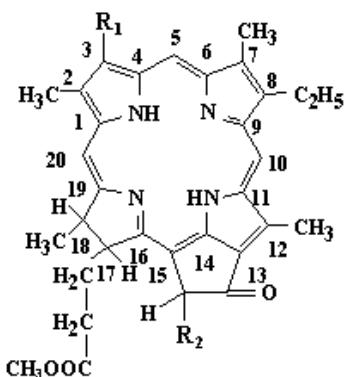
Установлено, что для изученных макроциклов форбинового и хлоринового типа обычно характерны две высокотемпературные стадии убыли массы на термокривых, причем первая составляет 20–35% снижения массы, а вторая – 25–40%. В результате анализа дериватограмм сделан вывод, что наиболее устойчивыми в полигермических условиях оказались незамещенные метилфеофорбид *a* и 13(1)-*N*-метиламид хлорина *e*<sub>6</sub> дмэ, а любое их функциональное замещение приводит к потере термоустойчивости.

Сведения о термоустойчивости потенциальных фотосенсибилизаторов и характере их фазовых превращений в полигермических условиях играют важную роль при анализе термодинамических данных по энергетике процессов растворения и величинам растворимости этих соединений [1]. Нами получены ТГ-кривые хлорина *e*<sub>6</sub>, феофорбода *a* и их химически модифицированных производных в температурном диапазоне 25–900°C с помощью TG 209 F1 (Netzsch).

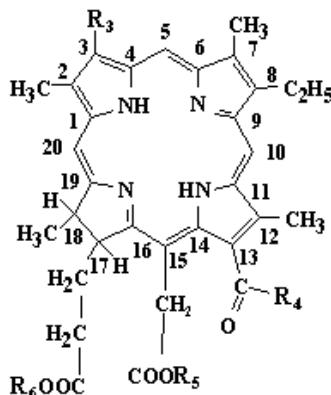
Убыль массы соединений в атмосфере аргона при достижении максимальной температуры составляла от 33 до 65%. Терморазложение изученных макроциклов форбинового и хлоринового типа, как правило, характеризуется двумя высокотемпературными стадиями, при которых имеет место различное соотношение убыли масс: для первой стадии – 20–35%, для второй – 25–40%. Наиболее устойчивыми в полигермических условиях оказались незамещенные метилфеофорбид *a* и 13(1)-*N*-метиламид хлорина *e*<sub>6</sub> дмэ температуры начала деструкции которых (*T*<sub>destr</sub>) составляют 351 и 333°C, соответственно. Любое их функциональное замещение приводит к потере термоустойчивости. Так, при гидрировании винильной группы в положении 3 макрогетероциклов (МГЦ) *T*<sub>destr</sub> поникаются в случае форбинов на 40°C, хлоринов *e*<sub>6</sub> – на 25°C. Переход к тетрапиррольным производным, содержащим в положениях 15 и 17 МГЦ ди- или пентаэтиленгликоловые фрагменты, сопровождается резким (до 85°C) снижением термоустойчивости, которая при этом мало зависит от числа и положения заместителей в молекулах. Производные на основе хлоринового макроцикла, у которых отсутствует циклопентанонное кольцо, обладают менее выраженной термоустойчивостью по сравнению с форбинами; при этом снижение температуры *T*<sub>destr</sub> составляет 18–105°C.



**Рисунок.** ТГ-кривые 13(1)-*N*-пиперазиниламида-15(2),17(3)-диметилового эфира хлорина *e*<sub>6</sub>



1.  $R_1 = C_2H_3$ ,  $R_2 = COOCH_3$ ;
2.  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = H$ ;



3.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NHCH_3$ ,  $R_5 = R_6 = CH_3$ ;
4.  $R_3 = C_2H_5$ ,  $R_4 = NHCH_3$ ,  $R_5 = R_6 = CH_3$ ;
5.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NHC_2H_4OH$ ,  $R_5 = R_6 = CH_3$ ;
6.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NC_4H_8NH$ ,  $R_5 = R_6 = CH_3$ ;
7.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NHCH_3$ ,  $R_6 = CH_3$ ,  $R_5 = C_2H_4OC_2H_4OH$ ;
8.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NHCH_3$ ,  $R_5 = R_6 = C_2H_4OC_2H_4OH$ ;
9.  $R_3 = C_2H_3$ ,  $R_4 = NHCH_3$ ,  $R_6 = CH_3$ ,  $R_5 = (C_2H_4O)_5H$ .

Характер полученных нами ТГ-кривых позволяет предположить, что деструкция однотипных соединений в атмосфере аргона имеет много общего. Так, на ДТГ-кривых в большинстве случаях наблюдаются два интенсивных экстремума в высокотемпературной области, соответствующих максимальной скорости убыли массы вещества.

Таким образом, в настоящей работе впервые проведено исследование термоустойчивости ряда производных хлорофилла *a* с гидрофильными заместителями. Показано, что изученные макроциклы, как правило, характеризуются двумя экстремумами на ДТГ-кривых при термодеструкции в инертной атмосфере. Метилфеофорбид *a* и его структурные производные сопоставимы по стабильности в полигермических условиях в инертной атмосфере с мезо-фенилзамещенными корролами, но на 24–154°C менее стабильны, чем мезо-фенилзамещенные порфирины [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 15-13-00096).

- [1] A.V. Kustov, N.L. Smirnova, D.B. Berezin, M.B. Berezin. *J. Chem. Thermodyn.*, 2015. V. 83. P. 104.
- [2] Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, В.П. Баранников, А.С. Семейкин. *Журн. физ. химии*, 2011. Т. 85. № 12. С. 2325.

## MOGNONOV D.M. HERMAL ANALYSIS IN ARCHAEOLOGY

**Dmitrii M. Mognonov, Oksana Zh. Ayurova**

Russia, Ulan-Ude, Baikal Institute of Nature Management Siberian Branch of Russian Academia Sciences, e-mail: [chem88@mail.ru](mailto:chem88@mail.ru)

*The possibility of an absolute dating of archaeological sources osteological material by the methods of dynamic thermogravimetric analysis and quadrupole mass spectrometry is investigated. Collagen is an organic component of vertebrate bones. A long-term presence of an osteological material in a buried state is accompanied by fossilization and thus a decrease in the*

*proportion of organic components. When the osteological material is exposed to high temperature, there occurs a thermo- and thermooxidative degradation of collagen, the amount of which will depend on the residence time in the burials.*

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В АРХЕОЛОГИИ

Могнолов Д.М., Аюрова О.Ж.

Россия, Улан-Удэ, Байкальский институт природопользования СО РАН,  
e-mail: [chem88@mail.ru](mailto:chem88@mail.ru)

Исследована возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термогравиметрического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии. Коллаген является органическим компонентом внутреннего скелета позвоночных. Длительное пребывание остеологического материала в погребенном состоянии сопровождается фоссилизацией и, как следствие, уменьшением доли органической составляющей. При высокотемпературной обработке остеологического материала происходит термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого будет зависеть от времени пребывания в захоронениях.

Важное значение для археологии имеет по возможности точное определение времени «бытования» той или иной культуры и отдельных археологических памятников. В связи с этим значительная доля усилий археологов направлена на установление абсолютного и относительного возраста изучаемых источников, что позволит проследить в строгой хронологической последовательности эволюцию культур и человеческих сообществ, изучить закономерности в истории развития человечества.

В настоящей работе исследована возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) и квадрупольной масс-спектрометрии (МС). Предлагаемые способы датирования могут быть охарактеризованы как предварительный скрининг-анализ полевых материалов с последующей корреляцией результатов других известных методов датировки.

Характеристики образцов исходного остеологического материала приведены в таблице.

**Таблица. Характеристики образцов**

№ образца	Год образца	Глубина, м	Литологический слой	Имеющаяся дата **
1	1998	1.70	Пески, охра	$6225 \pm 150$
2	1998	1.70	Пески, охра	$6179 \pm 65$
3	1993	8.00 – 9.00	Бурые пески	$30220 \pm 270^*$
4	1998	0.58	Поддерновая супесь каштанового цвета	3000*
5	1993	0.70 – 0.80	Субаэральные отложения	$24625 \pm 190$ СО АН

\* Университет штата Аризона, г. Тусон;

\*\* на основании геоархеологических данных.

Динамический термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия) в платиновом тигле, скорость нагревания

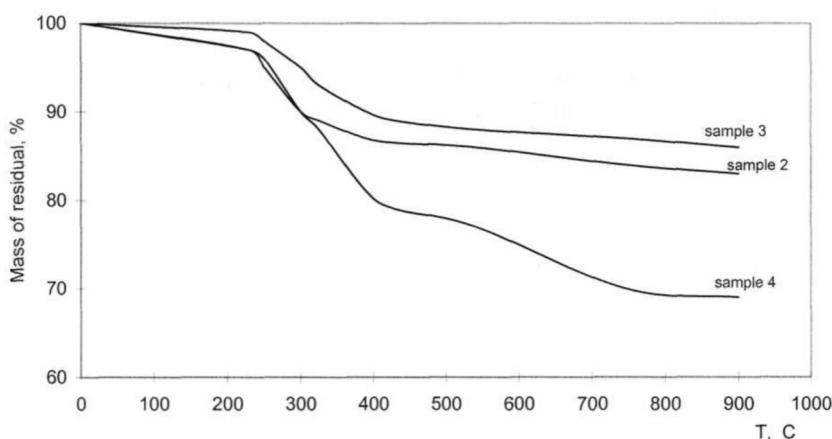
на воздухе  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$  [1]. Анализ продуктов деструкции ( $\text{CO}_2$ ) проводили на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия) методом импульсного термоанализа PulseTA, основанным на впрыске определенного количества диоксида углерода.

Остеологический материал является элементом внутреннего скелета позвоночных с соотношением минеральных и органических веществ 65 : 35. Минеральная часть представлена фосфатом (85%) и карбонатом кальция (10%) с небольшой примесью фосфата магния (1.5%) и фторида кальция (0.5%). Органическая составляющая представляет собой коллаген, протеин, жиры и т.д. [2]. Длительное пребывание остеологического материала в погребенном состоянии сопровождается фоссилизацией и как следствие уменьшением доли органической составляющей. Таким образом, длительность пребывания остеологического материала в погребенном состоянии может определяться количеством полипептидных фрагментов матрицы. При высокотемпературной обработке остеологического материала происходит термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого будет зависеть от времени пребывания в захоронениях.

Общие потери массы образца при нагревании, особенно в интервале  $300 - 350^{\circ}\text{C}$ , позволяют использовать метод ТГ-анализа при датировании археологических образцов. Естественно, что условия термического анализа должны исключать одновременное протекание процессов термоокислительной деструкции коллагена и реакций термического разложения минеральных веществ, прежде всего, карбоната кальция, который разлагается с выделением диоксида углерода уже при  $740^{\circ}\text{C}$  [3].

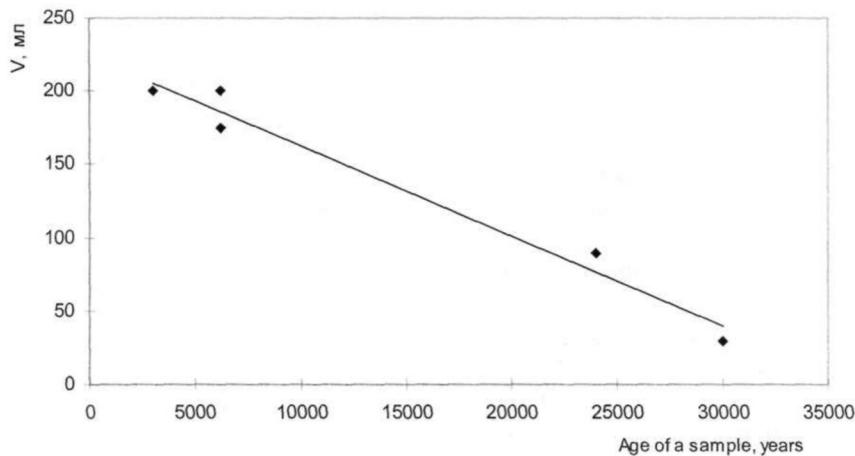
На рис. 1 приведены результаты ДТГА образцов остеологического материала различного возраста. Как видно из полученных данных, наблюдается очевидная корреляция между возрастом остеологического материала и количеством его органической составляющей. Так, образец №4 при  $350^{\circ}\text{C}$  теряет 16 – 17% первичной массы, тогда как образец №3 теряет в этих условиях 8 – 9% массы. Естественно, что потеря массы образца №2 с возрастом  $6179 \pm 65$  лет составляет 11 – 12%.

Более показательны результаты квадрупольной масс-спектрометрии. Так, объем выделившегося диоксида углерода (рис. 2) резко снижается с увеличением времени пребывания остеологического материала в захоронениях.



**Рисунок 1.** Кривые ДТГА образцов остеологического материала различного возраста; номера образцов соответствуют обозначениям в таблице

Представленная зависимость (рис. 2) может служить основой построения калибровочной хронологической шкалы при последующем определении абсолютного возраста костных материалов для построения локальных и региональных культурно-исторических схем периодизации.



**Рисунок 2.** Количество выделившегося диоксида углерода  $V$  (мл) при пиролизе остеологического материала различного возраста

Показана возможность абсолютного датирования остеологического материала археологических источников методами динамического термогравиметрического анализа и квадрупольной масс-спектрометрии. Органическая составляющая костей позвоночных представляет собой коллаген, который при длительном пребывании в погребенном состоянии подвергается фоссилизации, и как следствие, уменьшается его количество. При высоких температурах происходит термическая и термоокислительная деструкция коллагена, количество которого зависит от времени его пребывания в захоронениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-05-98000-р\_сибирь\_a).

- [1] Д.М. Могнонов и др. Способ абсолютного датирования остеологического материала археологических источников. Патент РФ № 2187096, 2000. Бюл. изобр. №22, 2002.
- [2] Л.А. Орлова. Физико-химические методы исследований в геологии. Н.: Наука, 1981. С.153-160.
- [3] L. Erdey, F. Paulik, J. Paulik. *Acta chim. Hung.*, 1956. V. 10. P. 6.

## **NAZARENKO O.B. THERMAL CHARACTERISTICS OF POLYMER COMPOSITES BASED ON EPOXY RESIN AND COPPER NANOPOWDERS**

**Nazarenko O.B., Sechin A.I., Melnikova T.V., Visakh P.M.**

Russian Federation, Tomsk, Tomsk Polytechnic University

e-mail: [obnaz@mail.ru](mailto:obnaz@mail.ru)

*The thermal properties of the epoxy composites at the heating to 900°C in the atmosphere of air were characterized using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The epoxy composites were synthesized from epoxy resin ED-20, polyethylene polyamine as curing agent, copper nanopowders and boric acid as filler. The results showed that copper*

*n nanopowders catalyzed thermal oxidative degradation of the epoxy composites. The effect of the addition of boric acid in the copper filled epoxy polymer on the thermal behavior of the composite at the heating was studied. It was found that adding boric acid inhibited the degradation process.*

## **ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И НАНОПОРОШКОВ МЕДИ**

**Назаренко О.Б., Сечин А.И., Мельникова Т.В., Висак П.М.**

Россия, Томск, Томский политехнический университет

e-mail: [obnaz@mail.ru](mailto:obnaz@mail.ru)

*Представлены результаты термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии эпоксидных композитов при нагревании до 900°C в атмосфере воздуха. Эпоксидные композиты были изготовлены на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвердителя полизтиленполиамина, нанопорошка меди и борной кислоты в качестве наполнителя. Результаты анализа показали, что нанопорошок меди катализирует термоокислительную деструкцию композитов. Исследование влияния комбинации нанопорошка меди и борной кислоты на термические характеристики композита при нагревании показало, что добавление борной кислоты замедляет процесс термоокислительной деструкции эпоксидных композитов.*

Эпоксидные смолы широко используются при производстве клеев, покрытий, фрикционных материалов, армированных пластмасс благодаря высоким адгезионным свойствам, хорошим механическим характеристикам и химической стойкости, низкой усадки при отверждении, а также возможности целенаправленного регулирования их функциональных характеристик путем введения наполнителей. Введение металлических наполнителей, в том числе частиц меди, приводит к значительному улучшению электро- и теплопроводности полимерных материалов [1, 2]. Такие материалы привлекают все большее внимание из-за легкости изготовления и обработки, характерной для полимеров, низкой стоимости, улучшенных механических, тепловых, электрических характеристик и разнообразия их применения в качестве холодных припоев, теплопроводных клеев, экранов для защиты от электромагнитного излучения и т.д.

Недостатками большинства полимеров является их повышенная горючесть и низкая термостойкость. Термостойкость полимеров может зависеть от природы наполнителя. Например, медь и ее оксиды могут катализировать разложение полимеров [3]. Поэтому важно контролировать термические свойства полимеров, наполненных частицами меди, при нагревании. Горючность полимерных композитов может быть уменьшена введением в полимерную матрицу веществ, обладающих пламягасящими свойствами.

Целью данной работы является исследование термических характеристик эпоксидных композитов при введении в качестве наполнителя нанопорошка меди, а также комбинации нанопорошка меди и борной кислоты.

В работе использована эпокси-диановая смола ЭД-20, отверженная с помощью полизтиленполиамина (ПЭПА). В качестве наполнителя взяли нанопорошок (НП) меди, полученный электрическим взрывом медных проводников в атмосфере углекислого газа [3], и борную кислоту. Были изготовлены следующие образцы: Э0 – эпоксидный полимер, Э/M5 – образец с концентрацией НП меди 5 мас.%, Э/Б10 – образец с концентрацией борной кислоты 10 мас.%, Э/M5/Б10 – образец с комбинацией 5 мас.% НП меди и 10 мас.% борной кислоты.

Свойства НП меди исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500FA, дифрактометра XRD-7000 Shimadzu, термического

анализатора SDT-Q600, анализатора удельной поверхности Sorbi-M. Изучение термических характеристик эпоксидных композитов проводилось методом термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью термоанализатора SDT Q600.

НП меди состоял из частиц меди диаметром 1 – 250 нм с рыхлой поверхностью и небольшим количеством более крупных частиц 1 – 5 мкм. Площадь удельной поверхности НП меди составила  $5,93 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Согласно данным рентгенофазового анализа, НП меди состоял из кристаллических фаз меди и оксидов меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Содержание оксидных фаз в порошке обусловлено использованием кислородсодержащего газа ( $\text{CO}_2$ ) в качестве рабочей среды в разрядной камере во время синтеза порошков методом электрического взрыва проводников и частичного окисления частиц непосредственно в этом процессе. Кроме того, при длительном хранении в окружающей среде наночастицы меди быстро окисляются из-за высокой реакционной способности меди.

На рис. 1 представлены результаты термического анализа, полученные при нагреве НП меди в воздухе. В диапазоне температур 20 – 200°C происходит десорбция адсорбированных газов с уменьшением массы на 0,4 – 0,7 мас.%. Этому соответствует эндотермический эффект на кривой ДСК с минимумом при 65,7 °C. Температура начала окисления НП меди составила 234°C. Окисление НП меди происходит в две стадии, с максимумами на кривой ДСК при 267 и 328°C. На первой стадии (235 – 300°C) медь окисляется до  $\text{Cu}_2\text{O}$  с увеличением массы на 4,3 мас.%. На второй стадии оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$  окисляется до  $\text{CuO}$ . Масса образца при этом увеличивается еще на 4,1 мас.%.

На рис. 2 представлены зависимости ТГ и ДСК эпоксидных композитов. Термоокислительная деструкция всех образцов происходит в три стадии. Результаты термического анализа приведены в табл. 1.

Согласно полученным данным при нагревании образца Э/M5 до ~400°C наблюдалось его быстрое разложение. Конечная температура деструкции, соответствующая уменьшению массы образца на 95% для образца Э/M5 составила 482 °C. Известно, что наночастицы меди в сочетании с оксидами меди являются катализаторами термоокислительной деструкции [3]. Начальная температура разложения  $T_5$ , соответствующая потере массы 5%, для ненаполненного эпоксидного полимера Э0 составила 200°C, а для образца Э/M5 на 31°C и для образцов Э/M5/Б10 и Э/Б10 – на 41°C ниже, чем для Э0. Температура  $T_{50}$ , при которой потеря массы составляет 50%, ниже на 14°C для образца Э/M5, выше на 54°C для Э/M5/Б10 и на 75°C для Э/Б10, чем для образца Э0. Ненаполненный эпоксидный полимер практически полностью разлагается при температуре 600°C, остаток составил 0.3% (рис. 2а). Остаточная масса композитов при температуре 600°C ниже на 0.1% для Э/M5, выше на 14.3% для Э/M5/Б10 и на 23.3% для Э/Б10 по сравнению с образцом Э0.

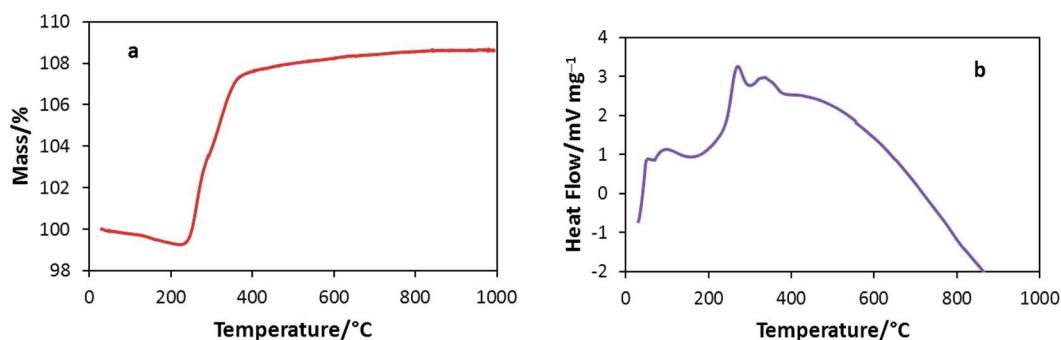


Рисунок 1. ТГ (а) и ДСК (б) зависимости НП меди

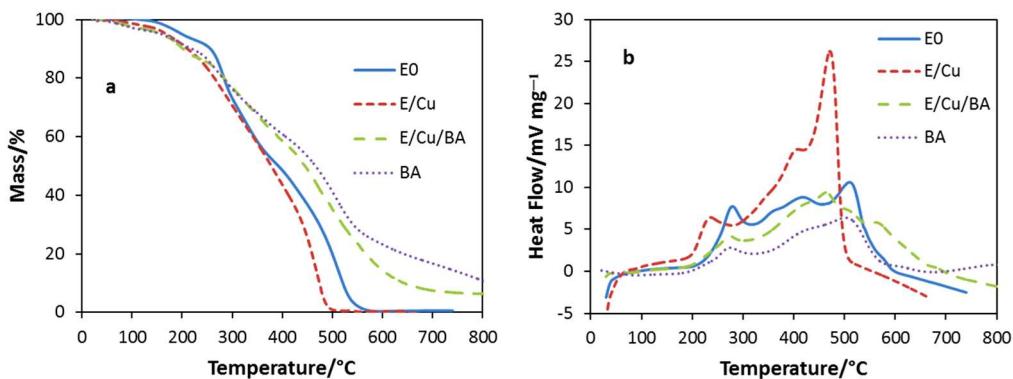


Рисунок 2. ТГ (а) и ДСК (б) зависимости эпоксидных композитов

Таблица 1. Термические характеристики эпоксидных композитов

Образец	$T_5$ , °C	$T_{50}$ , °C	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3	Остаток при 600°C, %
			$T_{\max 1}$ , °C	$T_{\max 2}$ , °C	$T_{\max 3}$ , °C	
Э0	200	392	279	413	503	0.3
Э/M5	169	378	234	405	471	0.2
Э/M5/Б10	159	446	273	464	561	14.3
Э/Б10	159	467	274	415	502	23.3

На зависимостях ДСК (рис. 2б) наблюдается три экзотермических эффекта для всех образцов, связанных с гемолитическим разрывом химических связей, деполимеризацией полимерных цепей с образованием первичного углеродсодержащего остатка и последующим его окислением [5, 6]. Значения максимальной температуры первого теплового эффекта ( $T_{\max 1}$ ), второго ( $T_{\max 2}$ ) и третьего ( $T_{\max 3}$ ) для образца Э0 составили 279, 410 и 506°C, соответственно. Введение наполнителей привело к смещению  $T_{\max 1}$  для всех композитов до более низкой температуры. Температуры  $T_{\max 2}$  и  $T_{\max 3}$  уменьшились для образца Э/M5 по сравнению с Э0, в то время как для композита Э/M5/Б10 величины  $T_{\max 2}$  и  $T_{\max 3}$  значительно увеличились. Изменение  $T_{\max 2}$  и  $T_{\max 3}$  для образца Э/Б10 незначительно по сравнению с Э0.

Полученные результаты объясняются тем, что борная кислота высвобождает воду в эндотермическом процессе при нагревании образцов, что способствует разбавлению газообразных продуктов деструкции, снижает температуру полимера и тормозит катализитическое действие наночастиц меди.

Таким образом, результаты термического анализа показали, что нанопорошок меди, введенный в эпоксидную матрицу, катализирует процесс термической окислительной деструкции. Введение нанопорошка меди в сочетании с борной кислотой приводит к замедлению процесса деградации полимера. Полученные результаты могут быть использованы при разработке металлических композиционных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными термическими характеристиками.

- [1] J. Delmonte. Metal/polymer composites. New York: Springer US, 1990.
- [2] Y.P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis, E.V. Lebedev. Powder Technology, 2004. V. 140. P. 49.
- [3] W.L. Hawkins. Polymer degradation and stabilization. Berlin: Springer Verlag, 1984.

- [4] A. Gromov, O. Nazarenko, A. Il'in, Y. Pautova, D. Tikhonov. Electroexplosive nanometals. In: Gromov A, Teipel U, editors. Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 67.
- [5] V. Bellenger, E. Fontaine, A. Fleishmann, J. Saporito, J. Verdu. *Polym Degrad Stab.*, 1984. V. 9. P. 195.
- [6] B.K. Kandola, B. Biswas, D. Price, A.R. Horrocks. *Polym Degrad Stab.*, 2010. V. 95. P. 144.

## **OSTROUSHKO A.A. THE INTERACTION OF POLYOXOMETALATES OF KEPLERATE TYPE WITH WATER-SOLUBLE POLYMERS**

**Tonkushina M.O., Ostroushko A.A.**

Russian Federation, Ekaterinburg, Ural Federal University,  
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

*We have studied the enthalpy of mixing of Keplerate type molybdenum based polyoxometalates Mo<sub>132</sub> and Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> with a water-soluble nonionic polymers in solid-phase compositions. It has been shown that the association of polyoxometalate Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> with polymers more energetically favorable. Among the polymers most energetically favorable is the interaction with polyvinylpyrrolidone. The introduction of polyoxometalates affects the structure of polyvinyl alcohol and polyethylene glycol.*

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ КЕПЛЕРАТНОГО ТИПА С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ**

**Тонкушина М.О., Остроушко А.А.**

Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет,  
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

*Методом изотермической калориметрии были изучены энталпии смешения полиоксометаллатов на основе молибдена кеплератного типа Mo<sub>132</sub> и Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> с водорастворимыми неионогенными полимерами в твердофазных композициях. Было показано, что ассоциация полиоксометаллата Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> с полимерами более энергетически выгодна. Среди полимеров наиболее энергетически выгодно взаимодействие с поливинилпирролидоном. Внедрение полиоксометаллатов влияет на структуру поливинилового спирта и полиэтиленгликоля.*

The nanocluster polyoxometalates based on molybdenum attract the attention of scientists by high-symmetrical nanoscale molecules of various forms. The molecules of some compounds have toroidal form, others have spherical form and their structure is similar to fullerenes, molecules of other look like lemon. The synthesis of such compounds in contrast to the fullerenes is quite simple, they can be obtained by self-organization from aqueous solutions at room temperature or slight heating. Thanks to their structure, they can be promising as nanocontainers, including for targeted drug delivery, and catalysts of fine organic synthesis, sorbents and molecular sieves, sensory and other functional materials.

The study of compositions of

Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> ([Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub>O<sub>252</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>12</sub>{Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub>{H<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)}(H<sub>2</sub>O)<sub>91</sub>]~150H<sub>2</sub>O [1]) with polymers: polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone and polyethylene glycol was conducted by the method of isothermal calorimetry. Enthalpies of dissolution of compositions with different

ratio of components in the water were measured. Next, the enthalpies of mixing were calculated by the formula:

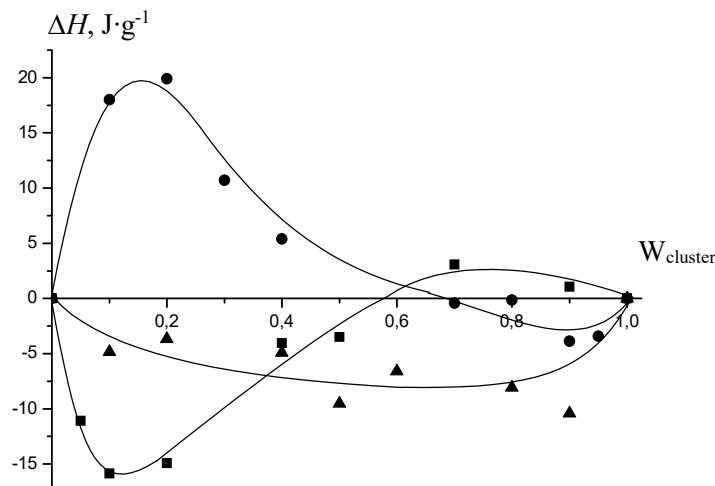
$$\Delta H_{\text{mix}} = W(\text{cl.}) \cdot \Delta H_{\text{diss.cl.}} + (100 - W(\text{cl.})) \cdot \Delta H_{\text{diss.pol.}} - \Delta H_{\text{diss.comp.}},$$

where  $\Delta H_{\text{mix}}$  – enthalpy of mixing of cluster with polymer,  $\Delta H_{\text{diss.cl.}}$  – enthalpy of cluster dissolution,  $\Delta H_{\text{diss.comp.}}$  – enthalpy of composition dissolution,  $\Delta H_{\text{diss.pol.}}$  – enthalpy of polymer dissolution,  $W(\text{cl.})$  – mass content of cluster in composition.

Studied systems were heterogeneous with partial mutual solubility of the components.

Enthalpy of mixing in this case is a complex value, the main contributions to which are the enthalpy of nanocluster-polymer association and the enthalpy which shows the contribution from the structure changes in the polymer matrix after introducing the cluster into it and changes in the cluster crystals after introducing the polymer into it.

Previous studies showed that the energy of the crystal lattice of such type of nanoclusters is low. Thus, in the concentration range with a high content of nanocluster the energy of interaction between the components is most significant. For polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol systems enthalpies of mixing have a negative value in the field of high content of nanocluster (fig. 1), which indicates the benefit of the association between nanocluster and polymers. Enthalpy of mixing for the polyvinylpyrrolidone system has a larger modulo value, which correlates with its high complexing ability. Positive, close to zero value of the enthalpy of mixing of the system with polyethylene glycol, in turn, indicates its weak tendency to form complexes with nanoclusters.



**Figure 1.** Enthalpy of mixing of the components in the systems: ▲ Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> – polyvinylpyrrolidone,  
● Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> – polyvinyl alcohol, ■ Mo<sub>72</sub>Fe<sub>30</sub> – polyethylene glycol

Pay attention to the area of figure with high concentration of polymer. Values of enthalpy of mixing in this area are changing the sign and magnitude for systems with polyvinyl alcohol and polyethylene glycol. It means that energy contribution of changes in the structure of the polymer is crucial. The polyethylene glycol is a crystalline polymer. Such change of values of the enthalpy of mixing suggests that the introduction of nanoclusters increases the degree of crystallinity, i.e., nanocluster contributes to the ordering of the polymer. Polyvinyl alcohol is a partially crystalline

polymer. For the system with polyvinyl alcohol the picture is inverse, the degree of crystallinity of the polymer, apparently, falls.

It is interesting to compare the obtained data with earlier studies of interaction of the nanocluster  $\text{Mo}_{132}((\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot 300\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{CH}_3\text{COONH}_4)$  with these polymers.  $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$  is synthesized from  $\text{Mo}_{132}$  by a substitution of pentavalent molybdenum oxygen polyhedra by the oxygen polyhedra of iron. In systems with  $\text{Mo}_{132}$  the enthalpy of mixing was positive in all the studied concentration range. From literature data it is known that oxygen on the surface of the clusters related to the polyhedra of molybdenum tends little to the formation of hydrogen bonds in contrast to the OH-groups and  $\text{H}_2\text{O}$  ligands associated with the iron atoms. Thus, the introduction into the structure of nanocluster polyhedra of iron changes the energy of its interaction with polymers. Further study of the regularities in the dependence of the properties of nanoclusters on composition might allow us to create materials with desired properties.

Researches are conducted within performance of the state task of the RF Ministry of Education and Science, supported by grants of RFBR (projects 15-03-03603, 16-33-00570).

[1] A. Müller, S. Sarkar, S.Q. Nazir Shah, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1999. № 38. P. 3238.

## **SEYIDOV I.M. THERMAL DECOMPOSITION OF COMPLEX COMPOUNDS OF METALS WITH 4-METHYL-1, 2-CYCLOHEXENE-DICARBOXYLIC ACID**

**Usubaliyev B.T., Seyidov I.M., Hasanova M.M., Safarova P.S.**

Azerbaijan, Baku, RSI Geotechnological problems of oil, gas and chemistry

e-mail: [busubaliyev@inbox.ru](mailto:busubaliyev@inbox.ru)

*The purpose of the study of the effect of ligand stereochemistry on structure and thermal degradation of complex compounds was carried out by thermogravimetric studies of complex compounds of metals with 4-methyl-1,2-cyclohexene-dicarboxylic acid. It is revealed that these complexes are less resistant than carboxylates, the aromatic analogues of phthalic acid. Also, the schemes of solid-phase transformations of complex compounds are given in the current article.*

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С 4-МЕТИЛ-1,2-ЦИКЛОГЕКСЕН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Усубалиев Б.Т., Сейдов И.М., Гасанова М.М., Сафарова П.С.**

Азербайджан, Баку, Научно-исследовательский институт «геотехнологические проблемы нефти, газа и химии»

e-mail: [busubaliyev@inbox.ru](mailto:busubaliyev@inbox.ru)

*С целью изучения действия стереохимии лиганда на структуру и термическую деструкцию комплексных соединений были проведены термогравиметрические исследования комплексных соединений металлов с 4-метил-1,2-циклогексен-дикарбоновой кислотой. Выявлено, что изученные комплексы по сравнению с карбоксилатами, своим ароматическим аналогом фталевой кислотой, менее устойчивые. Также приведены схемы твердофазного превращения комплексных соединений.*

Нами ранее были синтезированы и исследованы координационные соединения ароматических двухосновных кислот, в частности, фталевой и терефталевой кислот. Определено, что они с металлами образуют зигзагообразную и цепочечную полимерную структуры соответственно. Также установлено, что они образуют соединения включения

типа «хозяин – гость», в которых «гостевыми» молекулами являются муравьиная и уксусная кислоты. Также была изучена термическая устойчивость комплексных и полученных на их основе соединений включений [1–3].

Настоящая работа посвящена термогравиметрическому исследованию комплексных соединений металлов (Zn, Cu, Ni (II)) с 4-метил-1,2-циклогексен-дикарбоновой кислотой, отличающиеся ненасыщенностью кислот.

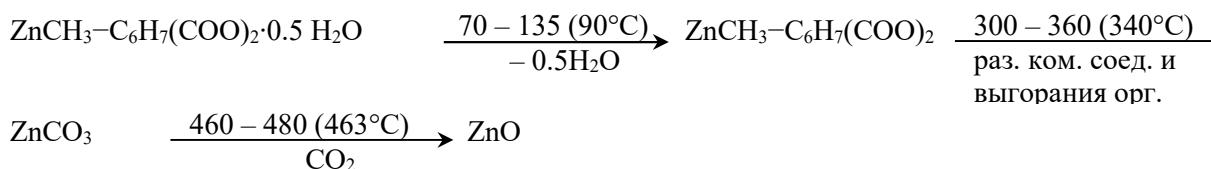
Целью настоящего исследования является действие стереохимии лиганда на структуру и термическую устойчивость комплексных соединений.

Синтез комплексных соединений проводили в два этапа: на первом – получена натриевая соль кислоты в стехиометрическом соотношении  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_7(\text{COOH})_2 : \text{NaHCO}_3 = 1:2$ . На втором этапе к раствору натриевой соли кислоты добавляли (1:1), соответственно, растворы  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ . Полученные комплексные соединения хорошо растворяются в воде и до полного испарения не осаждаются, поэтому в осадках кроме комплексных соединений остается сульфат натрия. Для получения основных продуктов реакции в чистом виде применялся метод экстракции в водно-хлороформных растворах. При этом комплексные соединения остаются в воде, а  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  переходит в хлороформную фазу.

ТГ-кривые комплексных соединений снимались на приборе STA 449F3 STA 449F3A - 0622-M (Netzsch, Германия). Навески соответственно составляли 4.0, 13.5 и 2.5 мг.

Разложение комплексного соединения  $\text{ZnCH}_3\text{C}_6\text{H}_7(\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  происходит в температурном интервале 70–135°C и сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 90°C. Безводный комплекс устойчив до температуры 300°C. Начиная с 300°C он постепенно разлагается. Сначала разложение сопровождается эндотермическим эффектом в температурном интервале 300–360°C с максимумом при 340°C, затем эндотермический эффект резко переходит в экзотермический в температурном интервале 356–435°C с максимумом при 385°C. Эти эффекты соответствуют разложению безводного комплексного соединения и выгоранию органической части последнего, потеря массы которого составляет экспериментально 43.0% (вычислено 47.58%). Промежуточным продуктом термолиза является  $\text{ZnCO}_3$ , который составляет экспериментально 16.58% (вычислено 17%). После этого в температурном интервале 460–480°C происходит разложение  $\text{ZnCO}_3$ , которое сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 463°C. Конечным продуктом термолиза является  $\text{ZnO}$ . Его масса составляет экспериментально 36.92% (вычислено 31.74%) от общей массы.

Ниже приведена схема твёрдофазного превращения комплексного соединения:

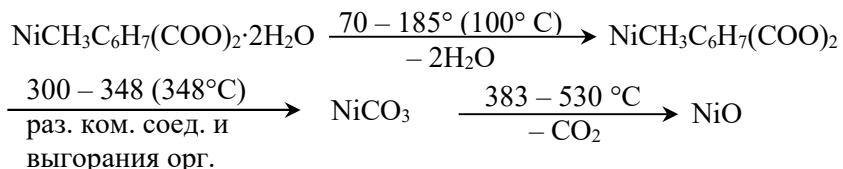


Разложение комплексного соединения  $\text{NiCH}_3\text{C}_6\text{H}_7(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекает в температурном интервале 70–185°C и сопровождается неглубоким эндотермическим эффектом с максимумом при 100°C. Этот эффект соответствует удалению двух молекул воды, масса которой экспериментально составляет 13.06% (вычислено 13.01%) от общей массы.

Разложение безводного комплекса происходит в температурном интервале 300–348°C и сопровождается четким глубоким эндотермическим эффектом с максимумом при 348°C. Сразу эндотермический эффект переходит в экзотермический и продолжается

до температуры 383°C. Его максимум соответствует температуре 352.4°C. Экзотермический эффект соответствует выгоранию органической части комплексного соединения, масса которого составляет экспериментально 45.74% (вычислено 44.09%), без CO<sub>3</sub>, а в виде промежуточного продукта получается NiCO<sub>3</sub>, что доказано рентгенофазовым анализом. Дальше происходит разложение карбоната никеля(II) до получения NiO в температурном интервале 383–530°C, масса которого составляет экспериментально 25.3% (вычислено 26.99%) от общей массы.

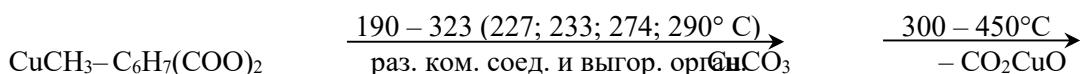
Твёрдофазное превращение комплексного соединения происходит по нижеследующей схеме:



Комплексное соединение CuCH<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>(COO)<sub>2</sub> с молекулярной массой 245.54 г·моль<sup>1</sup><sup>1</sup> безводное. Разложение комплексного соединения начинается при температуре 190°C и сопровождается четким эндотермическим эффектом с максимумами при 227 и 233°C. Эта масса составляет экспериментально 8.39% от исходной. Второй четкий глубокий эндотермический эффект наблюдается при температуре 247°C и сразу переходит в экзотермический эффект с максимумом при 290°C и продолжается до температуры 323°C. При втором эндотермическом эффекте потеря массы составляет экспериментально 43.61%, что соответствует органической части без CH<sub>3</sub>- и CO<sub>3</sub>-групп (вычислено 44.61%). В виде промежуточного продукта остается CuCO<sub>3</sub> и в температурном интервале 300–450°C постепенно идет разложение промежуточного продукта до CuO. После температуры 450°C на ТГ-кривой наблюдается увеличение массы на 1.12%, что объяснить нам не удалось.

Также было исследовано термическое разложение комплексного соединения меди(II) CuCH<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>(COO)<sub>2</sub> и выявлено, что он как и предыдущий комплекс безводный. Несмотря на то, что оба комплекса имеют один тот же химический состав, устойчивость комплексного соединения увеличивается (207°C) по сравнению с предыдущим комплексом (190°C). Затем начинается разложение комплексного соединения и сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 212°C. При этом потеря массы составляет 2.88% экспериментально. Сразу же после этого происходит второй эндотермический эффект с максимумом при 241.8°C и при этом потеря массы составляет 10.60%. Разложение продолжается с сопровождением четкого глубокого эндотермического эффекта с максимумом при 272°C и переходом в экзотермический эффект с максимумом при 290°C. Из вышеизложенного можно заключить, что рассматриваемые комплексы имеют разные структуры.

Схема твёрдофазного превращения комплексного соединения приведена ниже:



Кроме вышеуказанных комплексов исследована термическая деструкция 4-метил-1,2-циклогексен-дикарбоновой кислоты. Было показано, что температура плавления кислоты составляет 150°C, а разложение начинается при 160°C и сопровождается двумя эндотермическими эффектами с максимумами при 229.1 и 258.1°C. Последний эндотермический эффект, не доходя до конца, переходит в экзотермический эффект с

максимумом при 265.5°C. При температуре 310°C заканчивается процесс, но на ТГ-кривой видно, что остается неразложившейся 2.32% навески образца. Это указывает на то, что в кислоте имеется примесь, которая устойчива до температуры минимум 800°C. Это, естественно, влияет на термодеструкцию комплексных соединений. Поэтому при сравнении экспериментальных данных с вычисленными имеют место расхождения.

Таким образом, результаты термогравиметрических исследований комплексных соединений с металлами (Zn, Cu, Ni (II)) с 4-метил-1,2-циклогексен-дикарбоновой кислотой показывают, что они, в отличие от карбоксилатов своих ароматических аналогов, менее устойчивы и это, по нашему мнению, связано со стереохимией кислоты.

Работа выполнялась при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант ЕИФ № 2013-9 (15) 46/18/1).

- [1] Б.Т. Усубалиев, А.Ш. Томуева, Д.М. Ганбаров и др. *Ж. общей химии*, 2013. Т. 83. №7. С. 1181.
- [2] Б.Т. Усубалиев, А.Л. Шабанов, А.Ш. Томуева. *Ж. общей химии*, 2014. Т. 84. №7. С. 1183.
- [3] Б.Т. Усубалиев, Ф.Б. Алиева, М.К. Муншиева и др. *Ж. общей химии*, 2015. Т. 85. №6. С. 1000.

## **SHIKINA P.A. INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF CHITOSAN MEMBRANES BY TGA**

**Shikina P.A.<sup>1</sup>, Sokolova M.P.<sup>2</sup>, Smirnov M.A.<sup>2,3</sup>, Burovohina A.A.<sup>2</sup>, Zvereva I.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)

<sup>2</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University

<sup>3</sup>Russian Federation, Saint Petersburg, Institute of Macromolecular compounds RAS

e-mail: [polina.shikina.96@mail.ru](mailto:polina.shikina.96@mail.ru)

*The results of the study of thermal stability of cross-linked and initial chitosan membranes are presented. The membrane samples are prepared by casting of polymer solution. The thermal stability of the membranes was investigated by the thermogravimetric analysis. The comparative analysis of the behavior of prepared membranes at heating was performed and the impact of cross-linking agent on the thermal stability was discussed.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ХИТОЗАНОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Шикина П.А.<sup>1</sup>, Соколова М.П.<sup>2</sup>, Смирнов М.А.<sup>2,3</sup>, Буровихина А.А.<sup>2</sup>, Зверева И.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

<sup>2</sup>Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>3</sup>Россия, Санкт-Петербург, Институт высокомолекулярных соединений РАН

e-mail: [polina.shikina.96@mail.ru](mailto:polina.shikina.96@mail.ru)

*Представлены результаты исследования термической устойчивости сшитых и несшитых хитозановых мембран. Образцы мембран получены методом полива с последующим высушиванием. Термическую стабильность мембран исследовали методом термогравиметрического анализа. Проведен сравнительный анализ устойчивости*

*мембран, приготовленных различным способом, и выявлено влияние сшивющего реагента на термическую устойчивость.*

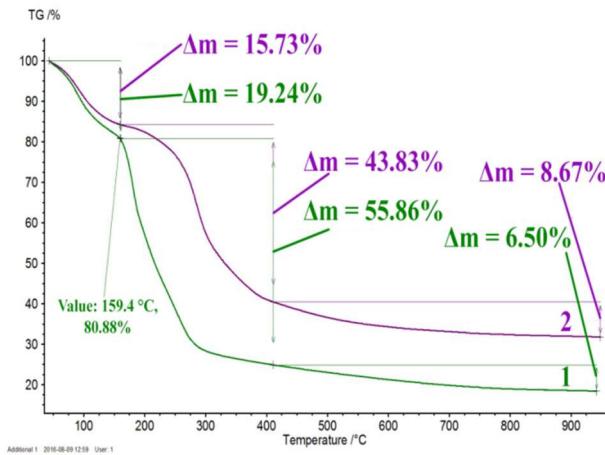
Мембранные методы разделения жидкостей и газовых смесей в большинстве случаев являются более дешевыми, менее энергоемкими и экологически чистыми по сравнению с другими методами разделения. Наиболее часто для разделения газов и паров используются полимерные мембранны. Для этого разрабатываются методы получения механически прочных, химически и термически устойчивых материалов с высокой проницаемостью и селективностью. Хитозан, являясь нетоксичным полимером природного происхождения и наиболее перспективен как материал для изготовления непористых мембран. Сшивание хитозановых мембран различными реагентами позволяет получать пленки, гранулы и волокна, нерастворимые в водной среде, а также обладающие улучшенными функциональными свойствами.

Цель данной работы состояла в сравнительном анализе термической устойчивости хитозановых мембран, приготовленных различным способом, и оценке влияния процедуры сшивки на процесс термодеградации мембран.

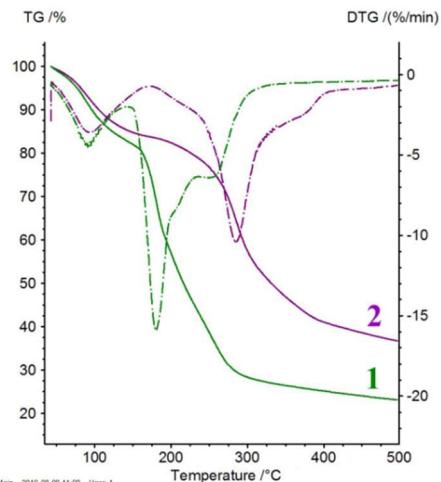
Объектами исследования были образцы хитозановых мембран двух типов – приготовленные по стандартной технологии и подвергнутые процедуре сшивки. Приготовление мембран проводилось методом полива с последующим высушиванием. Для этого 1%-ный раствор хитозана в 2%-ном растворе уксусной кислоты отливали в чашку Петри и высушивали при комнатной температуре в течение 7 суток. Сшивание проводили путем обработки сухой мембранны 1 М раствором серной кислоты в течение 1 часа. В результате были получены мембранны толщиной 50 мкм. Поверхность мембран была охарактеризована методом электронной микроскопии.

Термическая устойчивость образцов исследовалась методом термогравиметрического анализа на термомикровесах NETZSCH TG 209F1 LibraTG209 F в интервале температур от комнатной до 950°C. На рис. 1 и 2 представлены термогравиметрические кривые сшитого и исходного образцов.

В диапазоне от 20°C до 150°C наблюдается первая ступень потери массы (15% для несшитого, 19% для сшитого), которая происходит за счет выделения летучих компонентов, таких как вода и уксусная кислота, возможно и некоторых других низкомолекулярных соединений. В интервале 150 – 400°C наблюдается следующая ступень, которая характеризуется более существенной потерей массы (43% для несшитого, 55% для сшитого образца), что можно объяснить термодеструкцией полимерной цепи хитозана. Более значительное снижение массы сшитого образца может объясняться удалением из материала сшивющего реагента. Более детально о процессе деградации можно судить по результатам дифференциального термогравиметрического анализа (рис. 2). Из рисунка видно, что разрушение образца сшитой мембранны начинается раньше и более резко уже при 150°C, тогда как образец несшитой мембранны начинает разрушаться только при температуре более 170°C, при чем более медленно. На кривой ДТГ для несшитой мембранны наблюдаются два пика, отвечающие деструкции полимерной цепи хитозана. В случае сшитой мембранны наблюдается три пика при более низких температурах, первый из которых связан с удалением сшивющего реагента. Более ранняя деструкция сшитой мембранны также может быть объяснена снижением степени полимеризации хитозана в процессе его сшивки серной кислотой за счет протекания реакции гидролиза.



**Рисунок 1.** ТГ-кривые для образцов сшитых (1) и несшитых (2) хитозановых мембран



**Рисунок 2.** ДТГ-кривые для образцов сшитых (1) и несшитых (2) хитозановых мембран

Результаты анализов получены на приборах ресурсного центра СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования». Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (гранты 12.50.1195.2014 и 12.38.257.2014).

## **SKVORTSOV I.V. THE STUDY OF TRIFLUOROMETHYLPHENYLSULFONE RADIATION-CHEMICAL STABILITY**

**Skvortsov I.V.<sup>1</sup>, Rodin A.V.<sup>2</sup>, Belova E.V.<sup>1</sup>, Stefanovsky S.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Russia, Moscow, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

<sup>2</sup>Russia, Moscow, Scientific and Engineering Centre for Nuclear and Radiation Safety

e-mail: skvortsov.ivan.68@gmail.com

*The effect of nitric acid on the radiation resistance of trifluoromethylphenylsulfone has been studied as diluent of extractant in the process of radioactive waste fractionation. Analysis of the irradiated samples showed that the main products of trifluoromethylphenylsulfone accelerated electrons radiolysis were: hexafluoroethane with the yield of 2.2 molecules/100 eV; phenylsulfonic acid with the yield of 2.1 molecules/100 eV; hydrogen with the yield of 0.6 molecules/100 eV.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФОНА**

**Скворцов И.В.<sup>1</sup>, Родин А.В.<sup>2</sup>, Белова Е.В.<sup>1</sup>, Стефановский С.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Россия, Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

<sup>2</sup>Россия, Москва, Научно-технический центр ядерной и радиационной безопасности

e-mail: skvortsov.ivan.68@gmail.com

*Исследовано влияние азотной кислоты на радиационную устойчивость трифторметилфенилсульфона, используемого в качестве разбавителя экстрагента в процессе фракционирования радиоактивных отходов. Анализ облученных образцов показал, что основными продуктами радиолиза трифторметилфенилсульфона являются:*

гексафторэтан с выходом 2.2 молекулы/100 эв; фенилсульфокислота с выходом 2.1 молекулы/100 эв; водород с выходом 0.6 молекулы/100 эв.

Пожаровзрывобезопасность экстракционных систем, применяемых на объектах ядерного топливного цикла, в значительной степени определяется их термической и радиационной устойчивостью в условиях осуществления технологического процесса. При этом обеспечение радиационной устойчивости связано с контролем и ограничением количества образуемых при радиолизе реакционноспособных продуктов, которое зависит от дозы облучения. Это относится и к экстракционным процессам фракционированияadioактивных отходов, включая UNEX-процесс – универсальный экстракционный процесс одновременного извлечения цезия, стронция, Р3 и ТПЭ.

Целью исследования было определение влияния азотной кислоты на радиационную устойчивость трифторметилфенилсульфона, используемого в качестве разбавителя экстрагента в процессе фракционирования радиоактивных отходов. Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения образцов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 С70 с вертикально сканирующим пучком электронов.

Результаты экспериментов по определению характера влияния облучения на газовыделение из образцов, состоящих из 0.5 мл трифторметилфенилсульфона и 1 мл 16.46 моль·л<sup>-1</sup> раствора азотной кислоты, показаны на рис. 1. Температура термостата при проведении данных экспериментов равнялась 150°C; поглощенная образцами доза при их облучении ускоренными электронами изменялась от 0 до 500 кГр.

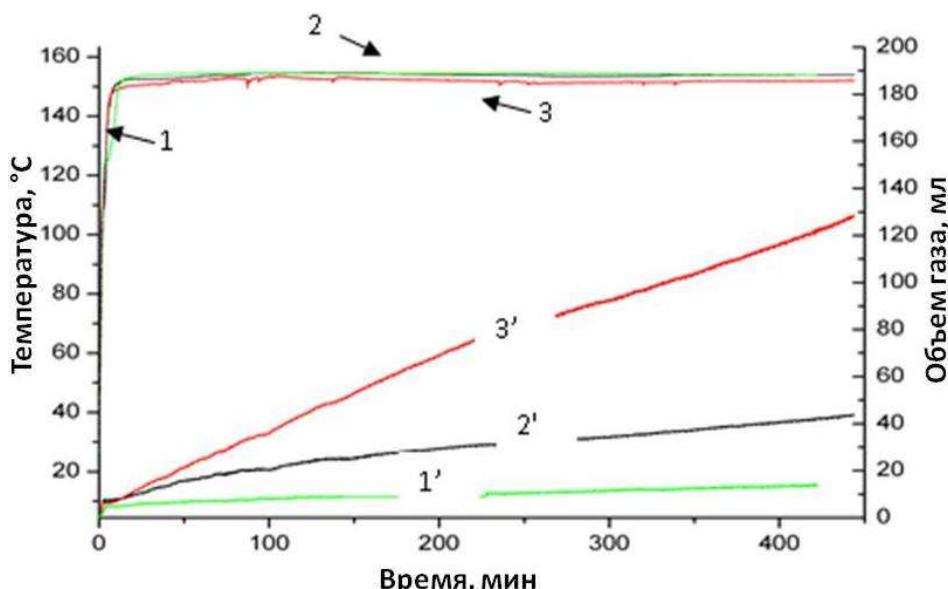


Рисунок 1. Изменение температуры (1-3) и объема выделившихся газов (1'-3') при нагревании облученного образца ФС-13 с 16.5 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> в открытых ячейках в зависимости от дозы облучения: 1,1' – 0 кГр; 2,2' – 100 кГр; 3,3' – 500 кГр

Рост поглощенной дозы облучения в указанных пределах приводит к существенному увеличению объема газообразных продуктов, образующихся в течение 6 часов нагрева при 150°C.

Анализ облученных образцов показал, что основными продуктами радиолиза трифторметилфенилсульфона являются: гексафторэтан с выходом 2.2 молекулы/100 эв; фенилсульфокислота с выходом 2.1 молекулы/100 эв; водород с выходом 0.6 молекулы/100 эв.

Скорость радиолитического образования газовой смеси, состоящей из 95% водорода и 5% метана и этана, оказалась равной 5.1 мл/час на 1 л раствора.

При облучении трифторметилфенилсульфона совместно с 7 моль/л раствором азотной кислоты в продуктах радиолиза, помимо гексафторэтана и фенилсульфокислоты, обнаружены:

- трифторметан с выходом 1.2 молекулы/100 эв;
- нитробензол с выходом 0.2 молекулы/100 эв;

Скорость радиолитического выделения газовой смеси состава 80% водорода, 20% (NO, N<sub>2</sub>O, CO) в данном случае равнялась 4.5 мл·ч<sup>-1</sup> на 1 л раствора.

Согласно полученным данным, в интервале исследованных доз радиации все идентифицированные продукты накапливались по линейным зависимостям.

При этом было отмечено, что для индивидуального трифторметилфенилсульфона скорость образования гексафторэтана превышает скорость образования фенилсульфокислоты, а при наличии раствора азотной кислоты значения скорости менялись местами по величине, при меньших значениях для данных продуктов радиолиза. В присутствии азотной кислоты снижалась также скорость выделения радиолитического водорода. В продуктах радиолиза ФС-13, содержащего 0.5 мас.% воды, обнаружены гексафторэтан, фенилсульфокислота, водород, а в продуктах радиолиза ФС-13 с 7 моль·л<sup>-1</sup> азотной кислотой, кроме того, трифторметан и нитробензол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 16-19-00191).

## **SOBECHKO I.B. PHASE CHANGE ENTHALPIES OF ARYL FURAN NITRO DERIVATIVES**

**Sobechko I.B.<sup>1</sup>, Dibrivnyi V.N.<sup>1</sup>, Gorak Yu.I.<sup>2</sup>, Chetverzhuk Ya.A.<sup>1</sup>, Marshalek A.S.<sup>1</sup>, Kos R.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Ukraine, Lviv, Lviv Polytechnic National University

<sup>2</sup>Ukraine, Lviv, Ivan Franko National University of Lviv

e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

*Fusion and evaporation enthalpies (kJ·mol<sup>-1</sup>) for 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde, 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid, 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-acrylic acid, 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-oxime, ethyl ether of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furyl]-acrylic acid and 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furyl]-2-propenamide were estimated by the DTA method at the experiment temperature. Fusion and evaporation enthalpies were then adjusted to T = 298 K, and sublimation enthalpies were calculated.*

## **ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ АРИЛФУРАНА**

**Собечко И.Б.<sup>1</sup>, Дибривный В.Н.<sup>1</sup>, Горак Ю.И.<sup>2</sup>, Четвержук Я.А.<sup>1</sup>, Маршалек А.С.<sup>1</sup>, Кос Р.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Украина, Львов, Национальный университет «Львовская политехника»

<sup>2</sup>Украина, Львов, Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

*Дериватографическим методом анализа определены энталпии плавления и испарения 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-*

карбоновой кислоты, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-акриловой кислоты, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-оксима, этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)]-2-фуран] акриловой кислоты, 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фурил]-2-пропенамида при температуре опыта. Проведен пересчет энタルпий плавления и испарения исследованных веществ к  $T = 298$  К, рассчитаны энталпии их сублимации.

Исследованные в работе нитропроизводные арилфурановые гетероциклические соединения проявляют разнообразную биологическую активность, благодаря чему находят применение в качестве лекарственных препаратов.

Величины энталпий плавления ( $\Delta_{fus}H$ ) и испарения ( $\Delta_{vap}H$ ) определяли при помощи дериватографа Q-1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey. Образцы веществ анализировали в сканирующем режиме со скоростью нагрева 2.5 К·мин<sup>-1</sup> в воздушной среде.

Величины  $\Delta_{vap}H$ , определяли по температурной зависимости скорости их испарения  $V = \Delta m'/\Delta t$  в температурных интервалах, в которых образцы полностью расплавились и до начала деструкции ( $\Delta T$ ). Температурную зависимость скорости испарения веществ представляли в линейной форме уравнения Аррениуса:

$$\ln V = A - B/T, \quad (1)$$

где  $B = (\Delta_{vap}H - RT_m)/R$ . Величины  $\Delta_{vap}H$  исследованных веществ,  $\Sigma \Delta m'$  (масса испарившегося образца в указанном температурном интервале) и коэффициенты уравнения Аррениуса  $A$  и  $B$  приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Термодинамические параметры процесса испарения исследованных веществ

№ образца	$\Delta T$ , К	$\Sigma \Delta m' \cdot 10^3$ , г	$A$	$-B$ , К	$\Delta_{vap}H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид (НФФК); $M = 217.180$ г·моль <sup>-1</sup>							
1	447.6–489.1	1.57	12.31	6956	60.89		
2	453.6–521.7	10.5	12.51	7053	61.69		
Среднее значение энталпии испарения:				$61.29 \pm 0.40$			
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота (НФФКК); $M = 233.179$ г·моль <sup>-1</sup>							
1	502.7–551.3	73.4	22.17	11565	100.2		
2	506.4–561.6	54.2	23.41	12115	104.8		
Среднее значение энталпии испарения:				$102.5 \pm 2.3$			
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-акриловая кислота (НФФАК); $M = 259.217$ г·моль <sup>-1</sup>							
1	468.7–516.2	8.10	23.46	12280	103.3		
2	467.6–514.6	6.38	22.80	11973	105.8		
Среднее значение энталпии испарения:				$104.5 \pm 2.3$			
№ образца	$\Delta T$ , К	$\Sigma \Delta m' \cdot 10^3$ , г	$A$	$-B$ , К	$\Delta_{vap}H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-оксим (НФФО); $M = 232.195$ г·моль <sup>-1</sup>							
1	444.9–469.1	3.80	22.51	10932	94.3		
2	430.6–466.3	3.40	23.67	11562	99.5		
Среднее значение энталпии испарения:				$96.9 \pm 2.6$			
Этиловый эфир 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)]-2-фуран] акриловой кислоты (ЭЭЦНФФАК); $M = 312.281$ г·моль <sup>-1</sup>							

**Таблица 1. Продолжение**

1	450.4–508.7	1.78	15.76	8715	76.09
2	458.5–502.4	2.34	15.77	8834	77.07
Среднее значение энталпии испарения:					76.58 ± 0.49
2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фурил]-2-пропенамид (ЦНФФПА); $M = 283.243 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$					
1	518.2–548.2	2.67	25.32	14641	126.0
2	531.5–560.6	3.40	24.64	14283	123.0
Среднее значение энталпии испарения:					125.0 ± 2.0

Расчет величин  $\Delta_{fus}H$  проводили с учетом поправки на испарение образца во время плавления по уравнению:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_0 \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H \quad (2)$$

где  $q_{fus}$  и  $q_{vap}$  – количество теплоты (Дж), поглощаемое при плавлении и испарении образца, соответственно;  $m_0$  – масса образца (г) при температуре начала его плавления;  $\Delta m_{vap}$  – потеря массы пара образца (г), соответствующей площади пика  $S$  ( $\text{К}\cdot\text{с}^{-1}$ ) под ДТА-кривой;  $K$  – коэффициент теплопередачи ( $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ), устанавливающий соответствие между тепловым эффектом процесса и его откликом в виде площади пика под ДТА-кривой, определенный в работе [1] с использованием эталонных образцов нитрата серебра, дифенила, адипиновой и бензойной кислот:  $K \cdot 10^2 = 3.668 - 1.128 \cdot 10^{-2}T + 2.723 \cdot 10^{-5}T^2$ ;  $\Delta_{fus}H$  и  $\Delta_{vap}H$  – удельные энталпии плавления и испарения веществ ( $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ ) в уравнении (2).

Характеристики плавления ( $T_{fus}$  и  $\Delta_{fus}H$ ) исследованных веществ, рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 2.

**Таблица 2. Характеристики плавления исследованных веществ**

№ образца	$m_0$ , г	$\Delta m_{vap}$ , г	$S$ , $\text{К}\cdot\text{с}^{-1}$	$q_{vap}$ , Дж	$\Delta_{fus}H$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
(НФФК): $T_{fus} = 368.3 \pm 0.1 \text{ К}$ ; $K = 0.0321 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.1937	0.0001	947.2	0.0275	34.03
2	0.1920	0.0006	898.7	0.1655	32.42
Среднее значение энталпии плавления:					33.23 ± 0.81
(НФФКК): $T_{fus} = 491.6 \pm 1.0 \text{ К}$ ; $K = 0.0501 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.1983	0.0285	873.1	12.5	33.57
2	0.2003	0.0151	754.8	6.63	33.61
Среднее значение энталпии плавления:					33.59 ± 0.02
(НФФАК): $T_{fus} = 447.6 \pm 1.0 \text{ К}$ ; $K = 0.040745 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.1973	0.0013	492.3	0.52	25.66
2	0.2004	0.0012	473.7	0.49	24.33
Среднее значение энталпии плавления:					25.00 ± 0.67
(НФФО): $T_{fus} = 411.1 \pm 0.7 \text{ К}$ ; $K = 0.0363 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.2001	0.0009	517.9	0.364	21.4
2	0.2001	0.0012	460.8	0.517	18.8
Среднее значение энталпии плавления:					20.1 ± 1.3

**Таблица 2. Продолжение**

№ образца	$m_0, \text{ г}$	$\Delta m_{vap}, \text{ г}$	$S, \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$	$q_{vap}, \text{ Дж}$	$\Delta_{fus}H, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
(ЭЭЦНФФАК): $T_{fus} = 437.0 \pm 0.9 \text{ К}; K = 0.0394 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.2010	—	574.3	—	35.13
2	0.1803	—	509.0	—	34.72
Среднее значение энталпии плавления:					$34.93 \pm 0.21$
(ЦНФФПА): $T_{fus} = 513.9 \pm 1.1 \text{ К}; K = 0.0506 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$					
1	0.1996	0.0022	529.5	0.96	36.67
2	0.1981	0.0027	550.7	1.17	38.19
Среднее значение энталпии плавления:					$37.43 \pm 0.76$

Пересчет  $\Delta_{fus}H$  и  $\Delta_{vap}H$ , с температур опыта к  $T = 298 \text{ К}$  проводили по уравнениям, представленным в [2, 3]:

$$\Delta_{fus}H_{298} = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \cdot \frac{0,35 \cdot T_{fus} + 298}{1,35 \cdot T_{fus}} \quad (3)$$

$$\Delta_{vap}H(298) = \Delta_{vap}H(T_{fus}) + (0.591 \pm 0.026) \cdot M \cdot (298 - T_{fus}) \quad (4)$$

В табл. 3 приведены результаты пересчета  $\Delta_{fus}H$  и  $\Delta_{vap}H$  к  $T = 298 \text{ К}$ , а также рассчитана величина энталпии сублимации [ $\Delta_{sub}H(298)$ ].

Использованная методика определения энталпий фазовых переходов с пересчетом их к  $T = 298 \text{ К}$  может оказаться единственной возможной для определения этих параметров для веществ с низким давлением насыщенного пара или низкой термостойкостью. Определение энталпий фазовых превращений позволит оптимизировать расчеты процессов их синтеза, очистки и применения, а также пополнит базу данных термодинамических характеристик индивидуальных веществ.

**Таблица 3. Энталпии ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) фазовых превращений исследованных веществ при  $T = 298 \text{ К}$**

Вещество	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{vap}H$	$\Delta_{sub}H$
(НФФК)	$28.5 \pm 1.0$	$85.2 \pm 1.4$	$113.7 \pm 2.4$
(НФФКК)	$23.8 \pm 1.1$	$134.8 \pm 3.7$	$158.6 \pm 4.8$
(НФФАК)	$18.8 \pm 1.3$	$134.2 \pm 3.6$	$153.0 \pm 4.9$
(НФФО)	$16.0 \pm 1.6$	$117.7 \pm 3.5$	$133.7 \pm 5.1$
(ЭЭЦНФФАК)	$26.7 \pm 1.0$	$110.1 \pm 2.0$	$136.8 \pm 3.0$
(ЦНФФПА)	$25.8 \pm 1.5$	$165.4 \pm 3.8$	$191.2 \pm 5.3$

- [1] И.Б. Собечко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.В.Кочубей и др. *Журнал физической химии*, 2014. Т. 88. № 12. С. 1885.
- [2] И.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, Ю.И. Горак и др. *Вопросы химии и химической технологии*, 2013. № 4. С. 12.
- [3] I. Sobeckho. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016. V. 10. № 1. P. 27.

**TERZIYAN T.V.CALORIMETRIC STUDY OF SOLUTIONS AND FILMS OF  
POLYCYCLOOLEFINS**  
**Terziyan T.V., Kosikova O.A.**

Russian Federation, Ekaterinburg, Ural Federal University  
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin  
e-mail: Tatiana.terzian@urfu.ru

*The concentration dependences of the enthalpy of dilution solutions of TOPAS polycycloolefins were measured. DSC curves of polymer films were obtained. Parameters of glassy structure of polymers were obtained by colorimetric data. In addition, the film structure changes recorded by DSC.*

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК  
ПОЛИЦИКЛООЛЕФИНОВ**  
**Терзян Т.В., Косикова О.А.**

Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
e-mail: Tatiana.terzian@urfu.ru

*Методом изотермической калориметрии получены концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов полycиклоолефинов марки TOPAS в толуоле. Получены ДСК-кривые пленок полимеров. Калориметрические данные позволили установить параметры стеклообразной структуры исходного полимера, а также зафиксировать процессы изменения структуры в пленках, полученных через раствор.*

Калориметрические методы широко применяются для изучения полимеров и полимерсодержащих систем. Наибольшее распространение получил метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), позволяющий определить температуры фазовых и релаксационных переходов в полимерах. В меньшей степени используется метод изотермической калориметрии из-за сложности интерпретации получаемых экспериментальных данных. Так, энталпия растворения полимера, находящегося в стеклообразном релаксационном состоянии, является интегральной величиной, включающей вклады межмолекулярного взаимодействия и структурных изменений полимера. Используя представления о метастабильных вакансиях в структуре стеклообразного полимера, была предложена термодинамическая модель, описывающая вклад структурных изменений стеклообразного полимера при образовании раствора [1]. Эффективность предложенного подхода показана на таких известных и широко используемых стеклообразных полимерах, как поливинилхлорид и полиметилметакрилат, а также композитах на основе полимерных стекол [2, 3]. В данной работе методами изотермической калориметрии и ДСК были исследованы растворы и пленки полycиклоолефинов марки TOPAS.

Полycиклоолефины – сополимеры, содержащие звенья этилена и циклического мономера норборнена. Наличие жестких циклических структур в полимерной цепи снижает их сегментальную подвижность и приводит к высоким температурам стеклования. Поэтому, несмотря на отсутствие полярных групп в структуре полимерной цепи, полycиклоолефины в стандартных условиях находятся в стеклообразном релаксационном состоянии. Были изучены полимеры марок TOPAS-5013 и TOPAS-8007, отличающиеся составом. Состав сополимеров был установлен методом ЯМР по сигналам от атомов

водорода циклической структуры. Показано, что полимер марки TOPAS-5013 содержит половину звеньев норборнена, а TOPAS-8007 – одну треть звеньев норборнена в макромолекулярной цепи. Были исследованы гранулы полимеров, полученные в процессе промышленной переработки полимера, и пленки, полученные в лабораторных условиях. Пленки формировали из растворов в толуоле поливом на стеклянную поверхность и последующим удалением растворителя.

Первым этапом работы стало калориметрическое изучение гранул полимеров. Методом изотермической калориметрии измерены энталпии растворения гранул полимеров в толуоле, а также получены концентрационные зависимости энталпии разбавления растворов приготовленных на основе гранул. Измерения проводили с помощью 3D Calvet Calorimeter C80 фирмы SETARAM. Значения энталпии растворения полимеров составили  $-2971 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $-773 \text{ Дж на моль звеньев}$  полимера TOPAS-5013 и TOPAS-8007, соответственно. Большая экзотермичность процесса растворения гранул полимера TOPAS-5013 по сравнению с полимером TOPAS-8007 при одной и той же химической природе свидетельствует об относительной метастабильности стеклообразной структуры полимера. Концентрационные зависимости энталпии разбавления имели вид, характерный для стекол полимеров и были использованы для расчета параметра межмолекулярного взаимодействия Флори-Хаггинса и параметров стеклообразной структуры (значения энергии когезии цепей полимера и доли метастабильных вакансий в структуре полимера), аппроксимацией экспериментальных зависимостей уравнениями термодинамической модели [1]. Для двух систем, имеющих одинаковый химический состав, в результате расчета было получено одинаковое значение параметра Флори-Хаггинса, которое составило 0.02, что свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии толуола с макромолекулами полициклоолефинов. Существенное различие наблюдалось в параметрах стеклообразной структуры полимеров. Так, значение доли метастабильных вакансий для полимера марки TOPAS-5013 составило 0.12, а для полимера марки TOPAS-8007 – 0.07. Полученные результаты не вызывают удивления, поскольку отражают очевидные закономерности. Чем больше в структуре макромолекулярной цепи объемных звеньев норборнена, тем более рыхлая упаковка и тем более неравновесная стеклообразная структура полимера. Непредсказуемый результат был получен в изучении тех же характеристик для тех же полимеров, но переработанных в пленки через раствор.

Для пленок полимеров TOPAS-5013 и TOPAS-8007 методом изотермической калориметрии получены следующие значения энталпии растворения в толуоле:  $-1123 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $543 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , соответственно. Таким образом, наблюдается потеря экзотермичности процесса растворения пленок по сравнению с исходными гранулами полимера. Для полимера TOPAS-5013 концентрационная зависимость энталпии разбавления растворов сохраняет вид характерный для стеклообразных полимеров, но уменьшение экзотермичности процесса растворения свидетельствует о релаксации стеклообразной структуры полимера. По-видимому, использование растворителя в процессе переработки позволяет макромолекулам принять равновесные конформации и уменьшить напряжения в структуре полимера. Положительные значения энталпии растворения полимера марки TOPAS-8007 невозможно объяснить незначительной релаксацией стеклообразной структуры, так как стекла всегда растворяются с экзоэффектами вне зависимости от термодинамического сродства полимера к растворителю. Также это не может быть связано с ухудшением термодинамического сродства полимера к растворителю, так как при переработке через раствор химическая природа компонентов не изменяется. Было высказано предположение, что в процессе переработки через раствор происходит упорядочение макромолекул полимера марки TOPAS-8007 по типу кристаллизации. Действительно, полимер марки TOPAS-8007

содержит только треть звеньев норборнена, две трети приходится на звенья этилена, то есть на две трети полициклоолефин TOPAS-8007 является полиэтиленом, для которого характерна высокая степень кристалличности. Предполагаемые структурные изменения полициклоолефинов были подтверждены данными ДСК, полученными с помощью калориметра DSC 131 evo фирмы SETARAM.

На ДСК-кривых, полученных для гранулы и пленки полимера марки TOPAS-5013, наблюдается характерный перегиб, соответствующий переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Для гранулы температура стеклования составила 138°C, а для пленки – 72°C, что также свидетельствует о релаксации стеклообразной структуры. На ДСК-кривой гранулы полимера марки TOPAS-8007 также наблюдался перегиб, соответствующий температуре стеклования 70°C, а для пленки на ДСК-кривой обнаружен эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллической части образца. Используя энталпию плавления полиэтилена как реперное значение, была рассчитана величина эффективной степени кристалличности, которая составила 2%. Такая низкая степень кристалличности не обнаруживалась методом рентгенофазового анализа, в то время как калориметрические данные позволили не только обнаружить кристаллическое упорядочение в структуре полимера, но и количественно охарактеризовать структуру полимеров в стеклообразном релаксационном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-19-00989).

- [1] А.П. Сафонов, Т.В. Терзян. *Высокомолек. соед. Сер. А.*, 2008. Т. 50. № 7. С. 1150.
- [2] Т.В. Терзян, А.П. Сафонов, А.В. Петров, Н.С. Володина, И.В. Бекетов. *Журн. физ. химии*, 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1121.
- [3] Т.В. Терзян, А.П. Сафонов, Ю.Г. Белоус. *Высокомолек. соед. Сер. А.*, 2015. Т. 57. № 2. С. 176.

## **YAKOVLEV I.G.PHYSICAL PROPERTIES OF SYSTEM DIPHENYL – N-TRIDECANE EUTECTIC COMPOSITION**

**Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G.**

Russia, Samara, Samara State Technical University,

e-mail: yakovlev.ivan.g@gmail.com

*The prediction of the composition and the melting temperature of the eutectic in the system diphenyl – n-tridecan was done by the method of Schroeder-Le Chatelier and the UNIFAC method. On the basis of the obtained data the experiment for the examination of phase equilibria by the method of differential scanning calorimetry was planned. The T – x diagram of the system was built on the experimental data. Melting temperature, composition, enthalpy of fusion, relative density at 25°C, kinematic viscosity in the temperature range from 25 to 50°C and open-cup-flash-point were experimentally determined for eutectic composition.*

## **ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ ДИФЕНИЛ – н-ТРИДЕКАН**

**Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г.**

Россия, Самара, Самарский государственный технический университет,

e-mail: yakovlev.ivan.g@gmail.com

Выполнено прогнозирование состава и температуры плавления эвтектики в системе дифенил – *n*-тридекан методом Шредера-Ле Шателье и методом UNIFAC. На основе полученных расчетных данных был спланирован эксперимент по исследованию фазовых равновесий методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По экспериментальным данным построена  $T - x$  диаграмма системы. Для эвтектического состава экспериментально были определены температура и энталпия плавления, плотность при 25°C, кинематическая вязкость в диапазоне температур от 25 до 50°C и температура вспышки в открытом тигле.

В химической и нефтехимической промышленности для проведения процессов в области температур от 100 до 400°C применяют теплоносители, в состав которых входят высококипящие органические соединения. Поиск новых теплоносителей с оптимальными физико-химическими и эксплуатационными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения. Использование в качестве теплоносителей эвтектических составов двух- и более компонентных систем позволяет улучшить вязкость, оптимизировать плотность и расширить температурный диапазон эксплуатации теплоносителя. В данной работе в качестве основы нового теплоносителя была выбрана двухкомпонентная система дифенил – *n*-тридекан.

На первом этапе исследований был проведен прогноз фазовых равновесий в системе дифенил – *n*-тридекан с использованием уравнения Шредера-Ле Шателье и метода UNIFAC. Методики определения эвтектики и построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера-Ле Шателье и метода UNIFAC представлены в работах [1-3]. В ходе проведенных расчётов были получены характеристики эвтектики в системе дифенил – *n*-тридекан с использованием уравнения Шредера-Ле Шателье (содержание дифенила 13.0 мас.% (15.2 мол.%), содержание *n*-тридекана 87.0 мас.% (84.8 мол.%), температура плавления  $T_e = -9.0^\circ\text{C}$ ) и метода UNIFAC (содержание дифенила 11.0 мас. % (12.9 мол.%), содержание *n*-тридекана 89.0 мас.% (87.1 мол.%), температура плавления  $T_e = -8.2^\circ\text{C}$ ).

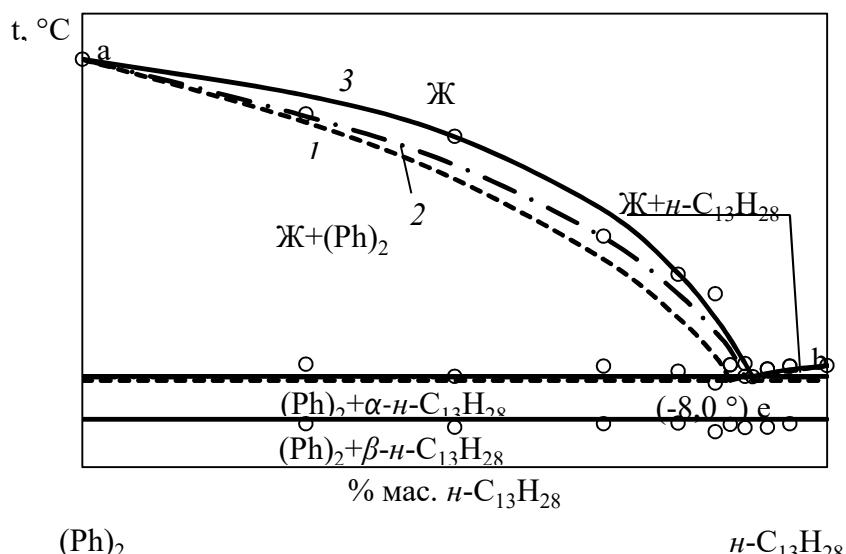
Экспериментальные исследования фазовых равновесий проводили с использованием установки на базе среднетемпературного дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) [4], терmostатирование холодных спаев дисковых термопар осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0.25^\circ\text{C}$ . Регистрацию тепловых эффектов осуществляли с помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC Tools 2.0. Исследования проводили в диапазоне температур от –40 до 70°C, образцы нагревали со скоростью 4 К·мин<sup>–1</sup>.

По результатам исследования девяти составов построена  $T - x$  диаграмма системы дифенил – *n*-тридекан (рис.) и определены: температура плавления сплава эвтектического состава  $T_e = -8.0^\circ\text{C}$ , содержание компонентов в эвтектике: (Ph)<sub>2</sub> – 10.0 мас.% (11.7 мол.%) и *n*-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> – 90.0 мас.% (88.3 мол.%). Ниже температуры солидуса на термограммах отмечаются тепловые эффекты, отвечающие  $\alpha/\beta$  полиморфному переходу *n*-тридекана [5]. Для каждого элемента фазовой диаграммы (рисунок) характерны следующие фазовые реакции:

- линия ae: Ж  $\leftrightharpoons$  (Ph)<sub>2</sub> (моновариантное равновесие),
- точка e: Ж  $\leftrightharpoons$  (Ph)<sub>2</sub> + *n*-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> (нонвариантное равновесие),
- линия eb: Ж  $\leftrightharpoons$  *n*-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub> (моновариантное равновесие).

В табл. 1 приведено сравнение экспериментальных и расчётных данных по содержанию *n*-тридекана в сплаве эвтектического состава. Как видно из табл. 1 отклонение расчетных данных по составу эвтектики для идеальной системы, полученных с

использованием уравнения Шредера-Ле Шателье, от экспериментальных данных свидетельствует о наличии в системе межмолекулярного взаимодействия.



**Рисунок.** Фазовая диаграмма системы  $(\text{Ph})_2 - n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ :

1 – построенная с помощью уравнения Шредера-Ле Шателье, 2 – построенная с помощью метода UNIFAC, 3 – построенная по экспериментальным данным

**Таблица 1.** Сравнение экспериментальных и расчётных данных по системе дифенил – *n*-тридекан

Метод	Содержание <i>n</i> -тридекана, мас. %	Отклонение от эксперимента, %
Расчёт по уравнению Шредера-Ле Шателье	87	3.3
Расчёт по методу UNIFAC	89	1.1
Эксперимент	90	–

Определение энталпии плавления сплава эвтектического состава осуществляли с помощью микрокалориметра DSC-500. Для калибровки калориметра по энталпиям фазовых переходов использовались следующие вещества: *n*-нонан [*n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>] CAS 111-84-2, *n*-декан [*n*-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>] CAS 124-18-5, *n*-ундекан [*n*-C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>] CAS 1120-21-4, *n*-додекан [*n*-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>] CAS 112-40-3, *n*-тридекан [*n*-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>] CAS 629-50-5, *n*-тетрадекан [*n*-C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>] CAS 629-59-4, *n*-пентадекан [*n*-C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>] CAS 629-62-9, *n*-гексадекан [*n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>] CAS 544-76-3, *n*-гептадекан [*n*-C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>] CAS 629-78-7, *n*-октадекан [*n*-C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>] CAS 593-45-3, *n*-нонадекан [*n*-C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>] CAS 629-92-5, бензойная кислота [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH] CAS 65-85-0 и нитрат аммония [NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>] CAS 6484-52-2. Полученные данные по энталпии плавления сплава эвтектического состава приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Физико-химические характеристики сплава эвтектического состава системы дифенил – *n*-тридекан

Показатель	Значение
Энталпия плавления, кДж·кг <sup>-1</sup>	140.6
Плотность при 25°C, кг·м <sup>-3</sup>	754.0

Для оценки возможности применения сплава эвтектического состава в качестве теплоносителя были изучены физико-химические и эксплуатационные свойства такие, как: относительная плотность при 25°C, кинематическая вязкость в диапазоне температур от 25 до 50°C и температура вспышки в открытом тигле. Плотность эвтектического состава определяли пикнометрическим методом в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 18995.1-73. Определение кинематической вязкости эвтектического состава в интервале температур от 25 до 50°C проводили с помощью вискозиметра Пинкевича в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 33-2000. Термостатирование вискозиметра осуществляли с помощью жидкостного термостата ЛТН-03, точность поддержания температуры составляла ±0.01°C. Температуру вспышки в открытом тигле определяли в соответствии с ГОСТ 4333-87 на аппарате ТВО, измерение температуры осуществляли термометром ТЛ-2 с ценой деления 1°C. Результаты определения для эвтектического состава системы дифенил – *n*-тридекан плотности, кинематической вязкости и температуры вспышки в открытом тигле приведены в табл. 2 и 3.

Таким образом, исходя из проведенных физико-химических исследований состав, отвечающий эвтектике в системе дифенил – *n*-тридекан, может быть рекомендован к использованию в качестве теплоносителя, с температурным диапазоном эксплуатации от –8 до 220°C.

**Таблица 3.** Зависимость кинематической вязкости от температуры для эвтектического состава системы дифенил – *n*-тридекан

Температура, ±0.01°C	Кинематическая вязкость $v \pm 0.01$ , $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
25.00	2.25
30.00	2.05
35.00	1.87
40.00	1.75
45.00	1.60
50.00	1.51

По данным табл. 3 была построена зависимость кинематической вязкости сплава эвтектического состава системы дифенил – *n*-тридекан от температуры, которая в интервале температур 25 – 50°C может быть описана аналитически уравнением:

$$v = 1.24 + 205.0 \cdot \frac{\ln T}{T^2},$$

где:  $v$  – кинематическая вязкость,  $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T$  – температура, °C.

- [1] И.К. Гаркушин, А.В. Колядо, Е.В. Дорохина. Расчёт и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 191 с.
- [2] И.К. Гаркушин, Е.В. Дорохина, А.В. Колядо. *Бутлеровские сообщения*, 2009. Т. 16. № 3. С. 41.
- [3] А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с.
- [4] Ю.В. Мощенский. *Приборы и техника эксперимента*, 2003. №6. С. 143.
- [5] Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 413 с.