НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ им. М.В. Ломоносова



НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ им. М.В. Ломоносова

Выпуск 1
ЛУНИНСКИЕ ЧТЕНИЯ
12 февраля 2025 г.

УНИВЕРСИТЕТ
книжный дом

УДК 544.2
ББК 24.5
Н34

Научные чтения Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Выпуск 1. Лунинские чтения 12 февраля 2025 г. : Сборник статей. – М.: «КДУ», 2025. – 260 с. – Электронное издание сетевого распространения. – URL: https://bookonlime.ru/node/80234 – doi: 10.31453/kdu.ru.978-5-00247-142-3-2025-260.

ISBN 978-5-00247-142-3

В выпуске представлены статьи по материалам докладов участников Лунинских чтений «12» февраля 2025 года, посвященным вопросам строения интерметаллических соединений (ИМС) и их гидридов (ГИМС), физико-химических свойств ИМС и ГИМС катализа на ГИМС, применения ГИМС в альтернативной водородной энергетике; гетерогенно-каталитическим реакциям гидрирования-дегирирования, фотокаталитическим и электрохимическим процессам, реакциям с использованием сверхкритических флюидов, синтезу и строению металлических кластеров и наночастиц; разработке систем хранения водорода, а также другим вопросам физической химии и смежных областей.

Редакционный Совет:

Калмыков С.Н., д.х.н., вице-президент РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова; Бухтияров В.Н., д.х.н., академик РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; Горбунова Ю.Г., д.х.н., академик РАН, факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Редколлегия:

Карлов С.С. (председатель) д.х.н., профессор; Богдан В.И. (заместитель председателя) д.х.н.; Абрамович А.И., д.ф.-м.н., доцент; Богатова Т.В., к.х.н.; Богдан Т.В., к.х.н., доцент; Горюнков А.А., Засурская Л.А., к.х.н.; Клямкин С.Н., д.х.н., профессор; Кузнецова Н.Н. к.х.н.; Кузнецов А.Н. д.х.н., член-корреспондент РАН; Миняйлов В.В., к.х.н.; Савилов С.В., д.х.н.

Рецензенты:

Голубева Е.Н., д.х.н., профессор; Гумеров Ф.М., д.т.н., профессор; Кустов Л.М., д.х.н., профессор; Мартьянов О.Н. д.х.н., профессор; Паренаго О.О., к.х.н.; Тарасов Б.П., д.х.н.; Успенская И.А. д.х.н., профессор.

ISBN 978-5-00247-142-3

© Авторы статей, 2025
© Издательство «КДУ», 2025


Am Cm
Ds
Eu Gd
Pu Am Cm
Ni Cu Zn

К 270-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

К 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ВАЛЕРИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ЛУНИНА,
ПРОФЕССОРА МГУ, АКАДЕМИКА РАН

Валерий Васильевич Лунин (1940–2020 гг.) – декан химического факультета МГУ с 1992 по 2018 гг. и первый президент химического факультета. После окончания химфака МГУ в 1967 г. вся жизнь В.В. Лунина была связана с химическим факультетом, с университетом. Сначала он преподавал на кафедре химии нефти и органического катализа. Под руководством А. Е. Агрономова защитил кандидатскую диссертацию. В конце 1980-х, будучи доктором наук, возглавил лабораторию катализа и газовой электрохимии на кафедре физической химии. В 1992 году стал деканом химического факультета. С 1994 года возглавил кафедру физической химии.

В. В. Лунин обладал исключительным чутьем к новым, прорывным направлениям научных исследований. В самом начале своей научной карьеры он занимался исследованием каталитических реакций в присутствии гидридов металлов и интерметаллических соединений. Этой теме были посвящены кандидатская и докторская диссертации В. В. Лунина, выполнены около 20 диссертационных исследований под его руководством. Данные работы опередили свое время: позже эта тематика стала очень востребованной и легла в основу работ по хранению и использованию водорода в качестве источника энергии.

Лунинские чтения «12» февраля 2025 г. были посвящены трудам академика В.В. Лунина и его школы в области изучения гетерогенно-каталитических реакций на гидридах интерметаллических соединений. В приглашенных докладах ведущих ученых рассмотрены вопросы строения интерметаллических соединений (ИМС) и их гидридов (ГИМС), физико-химических свойств ИМС и ГИМС, катализа на ГИМС, применения ГИМС в альтернативной водородной энергетике, другие перспективы использования ИМС и ГИМС.

В докладах молодых ученых, кроме обозначенных выше тем, был представлен широкий спектр вопросов из разных областей химии, отражающий многогранную деятельность В. В. Лунина. Под его руководством развивалось направление «Сверхкритические флюиды в химии» на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова и в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, изучались процессы переработки биомассы, детоксикации сложных органических соединений. В. В. Лунин всячески поддерживал развитие теоретической химии: на химическом факультете МГУ создавались новые вычислительные лаборатории и открывались компьютерные классы для обучения студентов расчетным методам в химии. Неоценима роль Валерия Васильевича для сохранения и развития химического образования в России, как школьного, так и высшего, под его началом проводились олимпиады школьников, съезды учителей химии для обсуждения вопросов преподавания химии в школе. Благодаря принципиальной позиции В.В. Лунина на посту декана химического факультета МГУ, на химфаке, в отличие от других факультетов, сохранился специалитет (а с 2014 г. – 6-летний срок обучения студентов), что позволило сохранить высокий уровень подготовки специалистов-химиков.

Лунинские чтения
12 февраля 2025 г.

Программный комитет

Председатель

Калмыков Степан Николаевич, академик РАН, вице-президент РАН, научный руководитель Хиического факультете МГУ им. М.В. Ломоносова

Заместитель председателя

Карлов Сергей Сергеевич, профессор РАН, и.о. декана химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Члены программного комитета

1. Алдошин Сергей Михайлович, академик РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН
2. Бухтияров Валерий Иванович, академик РАН, ИК СО РАН
3. Егоров Михаил Петрович, академик РАН, ИОХ РАН
4. Горбунова Юлия Германовна, академик РАН, ИОНХ РАН
5. Цивадзе Аслан Юсупович, академик РАН, ИФХЭ РАН, президент РХО имени Д.И. Менделеева
6. Максимов Антон Львович, член-корреспондент РАН, ИНХС РАН
7. Иванов Владимир Константинович, член-корреспондент РАН, ИОНХ РАН
8. Богдан Виктор Игнатьевич, ИОХ РАН, ведущий научный сотрудник, д.х.н.
9. Караханов Эдуард Аветисович, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, заведующий кафедрой химии нефти и органичского катализа, профессор
10. Клямкин Семен Нисонович, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, доцент, д.х.н.
11. Локтева Екатерина Сергеевна, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, профессор, д.х.н
12. Чернавский Петр Александрович, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, ведущий научный сотрудник, д.х.н

Организационный комитет

1. Карлов Сергей Сергеевич – **председатель**, и.о. декана химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова д.х.н., профессор
2. Богдан Виктор Игнатьевич – **заместитель председателя**, д.х.н.
3. Богатова Татьяна Витальевна, **отв. секретарь**, к.х.н, доцент
4. Богдан Татьяна Вениаминовна, к.х.н., доцент
5. Горюнков Алексей Анатольевич, д.х.н., профессор
6. Засурская Лариса Александровна, к.х.н., с.н.с.
7. Кузнецова Наталья Николаевна, к.х.н., с.н.с.
8. Миняйлов Владимир Викторович, к.х.н., с.н.с.
9. Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н., профессор

СТАТЬИ ПО МАТЕРИАЛАМ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ, ПОСВЯЩЕННЫХ СТРОЕНИЮ И СВОЙСТВАМ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГИДРИДОВ

УДК 541.44.412

Гидрирообразующие высокоэнтропийные сплавы как многофункциональные материалы для водородной энергетики

Клямкин С.Н.,[1] Саввотин И.М.,[1] Бердоносова Е.А.,[1] Король А.А.,[2] Задорожный В.Ю.[2]
Заместитель зав. кафедрой химической технологии и новых материалов, профессор, д.х.н.
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Рассмотрены особенности взаимодействия с водородомвысокоэнтропийных сплавов и перспективы их применения в области водородной энергетики в качестве аккумуляторов водорода, мембран и геттеров.

Ключевые слова: водород, гидриды, сплавы, хранение водорода, геттеры, мембраны.

Применение водородных технологий – одно из магистральных направлений в повышении эффективности и экологической безопасности преобразования, хранения и использования энергии. Формулировка в 1970-х годах концепции водородной энергетики вызвала повышенный интерес к водородсодержащим соединениям и, в первую очередь, к гидридам металлов. Активные исследования взаимодействия водорода с интерметаллическими соединения и многофазными сплавами привели к разработке и широкому внедрению металлогидридных материалов как катализаторов гидрирования, геттеров, ад- и абсорбентов для хранения водорода, мембран для его очистки, электродов в Ni-MH-аккумуляторах [1].

В начале 2000-х годов сформировалось отдельное направление, связанное с разработкой, получением и исследованием сплавов, состоящих из нескольких основных компонентов с близким к эквиатомному соотношением – так называемых «высокоэнтропийных сплавов» (ВЭС) [2]. Эти сплавы выделяют в качестве самостоятельного класса материалов благодаря специфической структуре и комбинации уникальных физических и химических свойств. Особый интерес вызывают водородсорбционные свойства ВЭС, во многом отличные от классических гидридообразующих интерметаллидов [3]. В настоящей работе представлены последние достижения в области дизайна активных по отношению к водороду ВЭС, методики их получения, структурные особенности и закономерности фазовых превращений при абсорбции/десорбции водорода. На основе полученных теоретических и экспериментальных данных обсуждаются возможности практического применения в технологиях водородной энергетики.

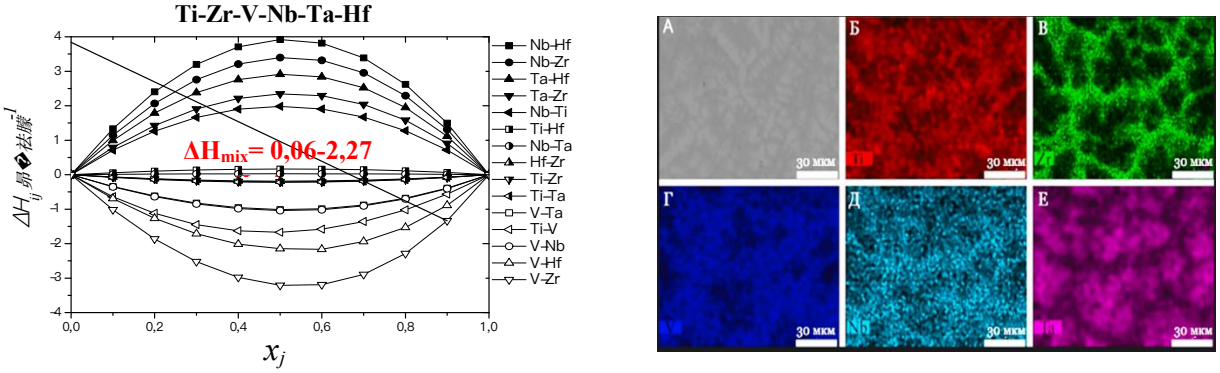


Рис. 1. Энтальпии смешения в системе Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf
и микроструктура литых сплавов [4].

Способность формировать однофазные твердые растворы в многокомпонентных системах зависит от многих факторов, включая концентрацию валентных электронов, разницу в атомных радиусах и электроотрицательности компонентов, энтальпию и энтропию взаимодействия между ними. Проведенное термодинамическое моделирование на примере системы Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta показало, что при небольших положительных значениях энтальпии смешения (Рис. 1) за счет значительного вклада энтропийного фактора возможно образование стабильных твердых растворов возможно образование стабильных однофазных ВЭС с применением разнообразных жидкофазных и твердофазных методов. При этом элементы 5 группы (V, Nb, Ta) выступают в качестве стабилизаторов объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры.

Микроструктура получаемых твердых растворов существенно зависит от способа получения: в литом состоянии после электродуговой плавки наблюдается выраженная дендритная ликвация, а метод капельной экстракцией расплава обеспечивает наиболее гомогенное распределение компонентов за высокой скорости кристаллизации. Как следствие, во втором случае при взаимодействии с водородом достигается максимальная водородсорбционная емкость (до 67 ат. % или 2 H/M) и полностью обратимая структурная трансформация в гранецентрированную кубическую (ГЦК) фазу без образования побочных продуктов в процессе гидрирования/дегидрирования. Твердофазный механохимический синтез в планетарной шаровой мельнице хотя и позволяет получить однофазный многокомпонентный твердый раствор, но степень дефектности его структуры слишком высока, и в процессе гидрирования он распадается на отдельные фазы и частично аморфизируется.

Особенностью ОЦК ВЭС является необходимость высокотемпературной (до 400 ^{o}C) активации для инициирования взаимодействия с водородом. Впервые для такого типа сплавов показано, что нанесение тонкослойного (240 нм) каталитически активного палладиевого покрытия позволяет исключить стадию активирующей обработки и провести полное гидрирование при комнатной температуре. При этом общее содержание палладия не превышает десятых долей процента.

Одними из наименее изученных аспектов процесса гидридообразования в ВЭС оставались термохимические параметры взаимодействия с водородом, которые принципиально важны для решения задач, связанных с оценкой теплопереноса в металлогидридных системах. Эффективным методом для устранения этого пробела явилось использование калориметрии Тиана-Кальве. С применением метода калориметрического титрования получены данные об энтальпии абсорбции водорода в широком диапазоне его концентраций, включая стадии образования α твердого раствора, α ↔ β фазового перехода и растворения водорода в β гидридной фазе. В сочетании с рентгенофазовым анализом промежуточных продуктов гидрирования эти исследования показали, что начальная стадия абсорбции водорода (α раствор до H/M = 0,9) является наиболее экзотермичной:
ΔH = -100...-145 кДж/моль H_2. Энтальпия последующего α → β превращения составляет
-70...-60 кДж/моль H_2, а при дальнейшим насыщении водородом ГЦК гидрида снижается по абсолютной величине до -20...-40 кДж/моль H_2 (рис. 2). Эта информация существенно дополняет имеющиеся в литературе данные о термодинамических параметрах систем ВЭС−водород, рассчитанные из температурной зависимости равновесных давлений и относящиеся исключительно к процессу образования дигидридной фазы.

Впервые для синтеза ВЭС был использован гидридно-кальциевый метод. Он основан на твердофазном получении сплавов в ходе экзотермического восстановления оксидов индивидуальных металлов в смеси с CaH_2. Побочные продукты реакции (Ca, CaO) удаляли HCl с последующей промывкой водой. Установлено, что введение в состав сплава тантала, обладающего максимальной температурой плавления и наименьшей диффузионной подвижностью, в процессе синтеза приводит к формированию двухфазного сплава, но такая специфическая двухфазная структура обеспечивает при взаимодействии с водородом сочетание низкой температуры активации с высокой скоростью поглощения водорода.

а)б)

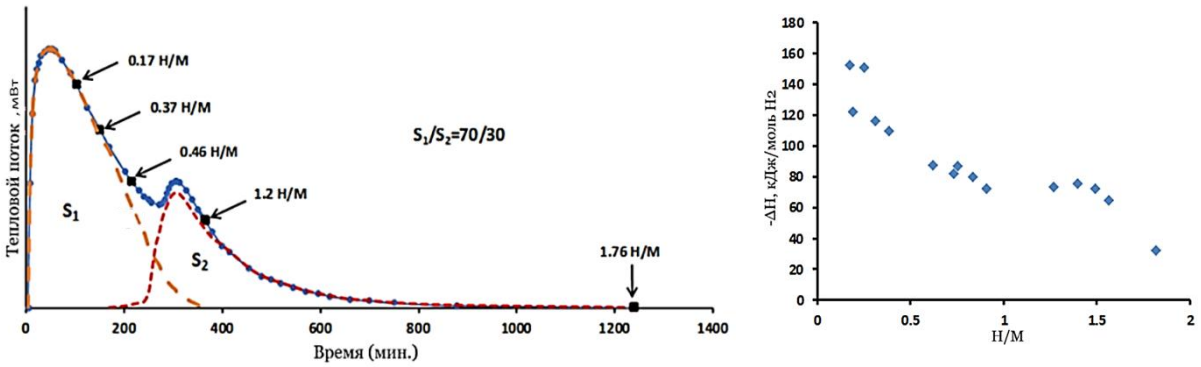


Рис. 2. Кривая тепловыделения (а) и дифференциальная мольная энтальпия поглощения водорода (б) ВЭС сплавом $Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$ [5].

Образующийся твердый раствор водорода сохраняет свою стабильность при остаточном давлении $<5•10^{-5}$ Торр и температуре 430 ℃ [6], что позволяет рассматривать данный состав в качестве перспективного геттера водорода, превосходящего по своим функциональным параметрам используемые в настоящее время интерметаллические гидриды титана и циркония.

В качестве перспективы дальнейшего развития тематики гидридообразующих ВЭС можно выделить разработку составов сплавов, адаптированных для процессов мембранного выделения водорода. В рамках этого направления актуальным является определение критической температуры гидридоообразования и способов поверхностной модификации, обеспечивающих устойчивость таких беспалладиевых мембранных материалов к водородному охрупчиванию и поверхностной пассивации.

Выполнено в рамках Госзадания, тема № 122012400186-9.

Литература

1. Lototskyy M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // J. Energy Storage.2023. Vol. 72. 108165.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes// Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P.299–303.
3. Sahlberg M., Karlsson D., Zlotea C., Jansson U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. 36770.
4. Zadorozhnyy V.Y., Tomilin I.A., Berdonosova E.A., et al. Composition design, synthesis and hydrogen storage ability of multi-principal-component alloy TiVZrNbTa // J. Alloys and Compounds. 2022. Vol. 901. 163638.
5. Savvotin I.M., Berdonosova E.A., Korol A.A., et al. Evaluation of hydrogen storage performance of $Ti_{0.25}Zr_{0.25}V_{0.15}Nb_{0.15}Ta_{0.2}$ high-entropy alloy using calorimetric technique // J. Alloys and Compounds. 2024. Vol. 1005. 176022
6. Yudin S.N., Volodko S.S., Savvotin I.M., et al. Hydrogenation features of TiZrHfNbTa high-entropy alloy produced by calcium-hydride synthesis // J. Alloys and Compounds. 2024. Vol. 999. 175038.

УДК 546.92; 546.9

Дизайн новых сложных структур на основе интерметаллидов металлов 10-й группы

Кузнецов А.Н.,[1] Маханева А.Ю.,[1] Захарова Е.Ю., [1] Лысенко К.А. [1,2]

Ведущий научный сотрудник, член-корреспондент РАН
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
E-mail: alexei@inorg.chem.msu.ru

На основании исследований авторского коллектива в докладе рассматриваются проблемы дизайна и направленного синтеза сложных структур на основе устойчивых фрагментов ИМС, описание кристаллической и электронной структуры, взаимосвязь «структура-свойства», обсуждаются вопросы создания соединений, построенных по типу гетероструктур с заданным порядком чередования/укладки фрагментов, влияние структуры на функциональные свойства.

Ключевые слова: интерметаллиды, пниктиды, кристаллическая структура, электронное строение, магнитные свойства, связи металл-металл

Интерметаллические соединения (ИМС) и их производные являются крайне важными объектами как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Их изучение связано с междисциплинарными исследованиями на стыке неорганической химии, химии твердого тела, физики конденсированного состояния и материаловедения. ИМС не только образуют широчайшее разнообразие структур и характеризуются неклассическими схемами химической связи, но и проявляют целую гамму нетривиальных физико-химических свойств, что обуславливает перспективы их функционализации. В этом контексте особое значение имеет проблема дизайна и направленного синтеза новых ИМС с заданной структурой и свойствами.

В рамках доклада рассмотрены подходы к кристаллохимическому дизайну новых соединений такого типа на основе устойчивых интерметаллических фрагментов, сочетающих металлы разной природы. Одним из таких фрагментов является кубооктаэдр – структурная единица ИМС типа $AuCu_3$. На сегодняшний день известно, что такие фрагменты могут выступать в качестве строительных блоков в упорядоченных соединениях. В докладе рассматриваются семейства тройных соединений, в структуре которых блок типа $AuCu_3$ сочетается с другим бинарным блоком, а также делается переход к уникальным структурам, в которых этот присутствует в составе четверных соединений (см. рис. 1). Среди них четверные фосфид-платиниды европия или кальция и d- или p-металлов, структура которых построена путём чередования вдоль оси *c* бинарных блоков типа $AuCu_3$ и тройных блоков типа $CaBe_2Ge_2$. Такие соединения имеют стехиометрию $R_2Pt_7MP_{4-x}$ (x~1) и получены для R=Eu, Ca и M=Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, In. Крайне интересными являются магнитные свойства таких соединений, поскольку потенциально в них могут быть две магнитные подсистемы (на основе d- и f-металлов), которые могут взаимодействовать между собой, при этом путем замены соответствующего металла такими взаимодействиями можно управлять. Наличие взаимодействия между магнитными подрешетками европия и марганца доказано нами экспериментально для соединения $Eu_2Pt_7MnP_{2.98}$.

Другими интересными представителями четверных соединений являются фосфид-платиниды стронция и d- или p-металлов, сочетающие в себе элементы блочных и каркасных структур. В качестве d-металлов в таких соединениях могут выступать железо и некоторые другие 3d-металлы, а p-металлами являются металлы 13-й группы.

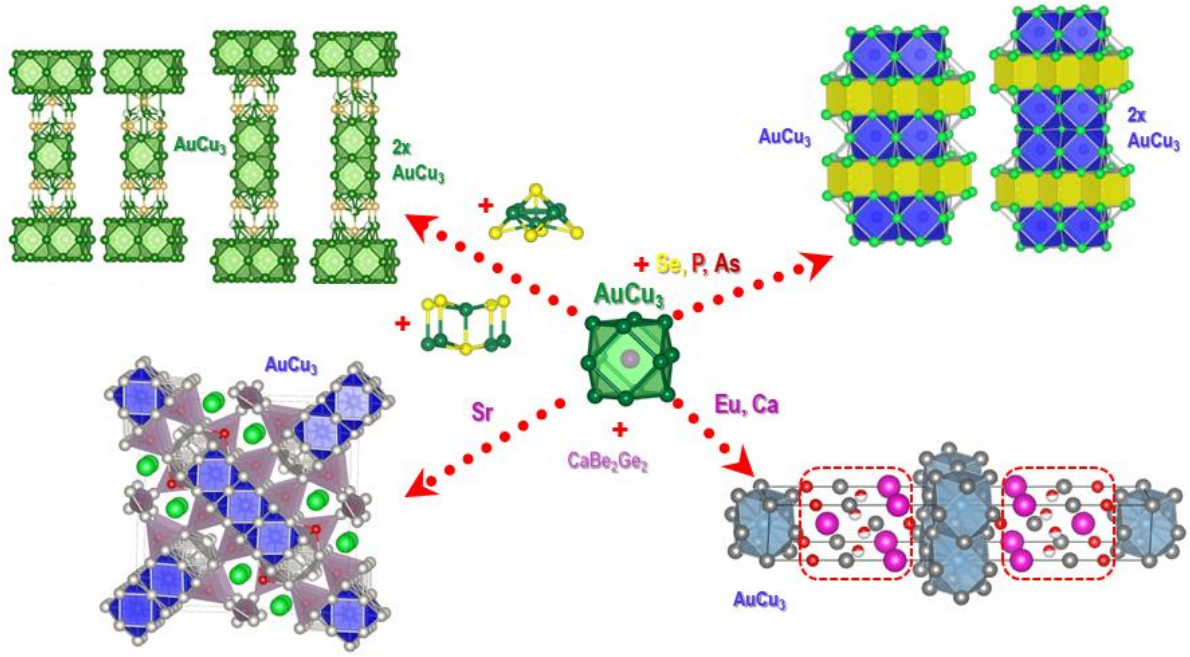


Рис. 1. Примеры структур тройных и четверных соединений, формируемых на основе интерметаллического блока типа $AuCu_3$. Верхний ряд: тройные халькогениды никеля – p-металлов (слева) и тройные пниктиды платины/палладия – металлов 13-й группы; нижний ряд: четверные фосфид-платиниды стронция – d- или p-металлов (слева) и четверные фосфид-платиниды европия или кальция и d- или p-металлов (справа).

Данные соединения в виде объемных поликристаллических образцов получены методом высокотемпературного ампульного синтеза с отжигом компонентов-простых веществ либо в вакууме, либо в инертной атмосфере (пониженное давление аргона). Монокристаллы для структурного анализа выращивались либо из металлических (свинец, висмут) флюсов (для четверных соединений), либо из эвтектических солевых (для тройных соединений).

Большой интерес представляет электронная структура подобных ИМС и их производных. Данные о ней получены для соединений разных классов по результатам квантовохимических расчетов на уровне теории функционала плотности (DFT). Расчеты и анализ химической связи с использованием самых современных индикаторов (ELF, ELI-D, COHP, COBI) показывают, что в сложных структурах, как правило, сохраняются основные особенности образования химической связи, присущие прототипам структурных блоков. Так, системы многоцентровых гетерометаллических связей в блоках типа $AuCu_3$ практически в неизменном виде переносятся из бинарных прототипов в тройные и четверные соединения. Такие многоцентровые взаимодействия дополняются парными связями с участием фосфора, кремния или германия, что делает общую картину связываний довольно сложной.

Примеры успешной реализации концепции дизайна новых сложных структур на основе кубооктаэдрических фрагментов типа $AuCu_3$ сопровождаются в докладе и обсуждением случаев, когда при формировании новых соединений происходят значительные структурные искажения «строительных блоков» (как, например, при формировании тройных силицид-платинидов и германид-платинидов марганца, где происходит образование искаженных трехэлементных кубооктаэдров) или вообще их разрушение с образованием уникальных и непредсказуемых структур (каркасные гексагональные структуры фосфид-платинидов

европия/кальция и меди; «суперкубооктаэдры» в структуре фосфид-платинида европия и никеля). Такие примеры только подчеркивают неисчерпаемое структурное богатство сложных интерметаллических систем.

Работа выполнена в рамках работ по теме «Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных и конструкционных материалов, включая нано- и биоматериалы» № АААА-А21-121011590082-2 гос. задания.

УДК 544.478.02, 544.478.1

Катализаторы селективного гидрирования алкиновых соединений на основе биметаллических наночастиц палладия

Стахеев А. Ю.,[1] Марков П. В.,[1] Машковский И. С.,[1] Бухтияров А. В.,[2] Бухтияров В. И.[2]

Заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами ИОХ РАН
[1]ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва
[2]ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
E-mail: st@ioc.ac.ru

Исследованы структурные особенности систем на основе интерметаллических PdIn-наночастиц в гидрировании алкиновых соединений. Методами температурно-программируемого восстановления, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированного CO и температурно-программируемой десорбции водорода исследован процесс формирования PdIn-наночастиц. Установлено, что на поверхности PdIn-наночастиц присутствуют преимущественно атомы Pd, изолированные друг от друга атомами индия. Катализаторы $PdIn/Al_2O_3$ изучены в гидрировании алкиновых соединений различного строения. Установлено, что PdIn-катализаторы обладают высокой селективностью, сопоставимой с селективностью коммерческих образцов. При этом сходные характеристики активность/селективность достигаются при существенно более низком содержании Pd.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, Pd, In, селективное гидрирование, алкины, дифенилацетилен

Селективное каталитическое гидрирование ацетиленовых углеводородов активно используется в промышленности и в лабораторной практике [1]. В качестве примеров его использования можно упомянуть крупнотоннажные процессы очистки от ацетиленовых соединений стирола и пиролизного этилена перед их направлением на полимеризацию, а также синтез *цис*-алкеновых соединений. Реакции селективного гидрирования обычно реализуются с использованием гетерогенных катализаторов на основе Pd. Монометаллические нанесенные палладиевые катализаторы высокоактивны и удобны для проведения процесса, поскольку позволяют легко отделять катализатор от продуктов реакции. Однако их основной недостаток заключается в невысокой селективности из-за вовлечения в реакцию целевых продуктов полугидрирования. Один из широко используемых методов совершенствования Pd катализаторов – их модифицирование вторым металлом с последующим формированием биметаллических частиц, обладающих повышенной селективностью.

В недавних исследованиях в качестве перспективных для применения в селективном гидрировании выделяют системы на основе интерметаллических соединений (ИМС), которые отличаются высокой степенью атомарной упорядоченности и стабильностью кристаллической структуры и, как следствие, высокой стабильностью и воспроизводимостью структуры активных центров на поверхности [2]. Наиболее изученной на данный момент является PdGa-система, которая проявляет высокую селективность в реакциях гидрирования ацетилена. Однако их существенным недостатком является высокая оксофильность. Даже при непродолжительном хранении на воздухе или при воздействии окислительной среды происходит образование оксидов галлия, которое сопровождается разложением биметаллических частиц, что, в свою очередь, приводит к деградации каталитических свойств – снижению конверсии и селективности в реакции. С точки зрения электронных

свойств аналогом галлия является индий, поэтому его использование вместо галлия также может обеспечить образование интерметаллических PdIn соединений, которые, однако, проявляют большую стабильность при хранении на воздухе по сравнению с PdGa [3].

В этой связи в данной работе были изучены свойства $PdIn/Al_2O_3$ как перспективных катализаторов селективного гидрирования алкинов (на примере дифенилацетилена (ДФА) и ацетилена) [4-6]. Выбор ДФА в качестве субстрата был обусловлен наличием в структуре молекулы ароматического кольца и тройной связи углерод-углерод, что позволяет оценить эффективность гидрирования обеих функций. Кроме того, имеющиеся литературные данные по гидрированию ДФА позволяют проводить корректное сравнение полученных нами результатов с результатами, опубликованными в литературе.

Образцы получали методом пропитки по влагоемкости. Соотношение PdIn в катализаторах составило Pd_2In_1, Pd_1In_1, Pd_2In_3 и Pd_3In_7. Структуру образующихся биметаллических частиц контролировали методами электронной микроскопии, температурно-программируемого восстановления (H_2-ТПВ), температурно-программируемой десорбции водорода (H_2-ТПД) и ИК-спектроскопии адсорбированного CO (ИК-CO)
[7-9]. В качестве образцов сравнения были использованы монометаллический Pd/Al_2O_3, а также коммерческий катализатор Линдлара ($5\%Pd\text{-}2\text{-}4\%Pb/CaCO_3$), получивший широкое применение в жидкофазных реакциях гидрирования алкинов в цис-алкены. Ключевая особенность данного катализатора и в то же время его главный недостаток, заключается в наличии в составе свинца. С одной стороны, свинец частично дезактивирует Pd компонент и предотвращает гидрирование целевых алкенов до алканов, а с другой ограничивает применение катализатора в пищевой и фармацевтической химии.

По результатам физико-химического анализа было установлено, что для формирования PdIn-интерметаллических частиц необходима температура не ниже 500°C [5]. При этом структура образующихся биметаллических частиц по данным РФА определяется соотношением Pd : In и в целом соответствует литературным данным. Так, в структуре катализатора Pd_2In_1/Al_2O_3 превалирует интерметаллическая фаза состава Pd_2In. При увеличении содержания индия до соотношения Pd : In = 1 : 1 образуется интерметаллид со структурой Pd_1In_1. При последующем увеличении содержания индия (Pd : In = 2 : 3) на дифрактограмме детектируются рефлексы, соответствующие структуре интерметаллида Pd_2In_3 с гексагональной решеткой, при этом часть индия образует монометаллические частицы In^0. При соотношении Pd : In = 3 : 7 наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих структуре монометаллического индия. Наличие низкоинтенсивного пика при 40.5° может указывать на образование лишь небольших количеств Pd_3In_7, однако другие характеристические рефлексы для данного интерметаллида совпадают с рефлексами In^0 (32.8°), либо Al_2O_3 (35.5°), поэтому однозначно заключить наличие данного интерметаллида в катализаторе затруднительно.

В ИК-спектрах диффузного отражения адсорбированного CO для образцов с мольными отношениями Pd : In = 2 : 1 и Pd : In = 1 : 1 наблюдается единственная высокоинтенсивная полоса поглощения с максимумом в области ~ 2068 $см^{-1}$. При этом сигнал, характерный для адсорбции CO в мостиковой форме, полностью отсутствует, что свидетельствует о формировании на поверхности катализаторов упорядоченной одноатомной структуры. В случае образца Pd : In = 2 : 3 наблюдается появление пика с максимумом при ~2053 $см^{-1}$, отвечающего линейной форме адсорбированного CO. Можно предположить, что появление этого максимума свидетельствует об адсорбции CO на грани интерметаллида Pd_2In_3. Полосы в области 2000 - 1900 $см^{-1}$, соответствующие мультикоординированным формам адсорбированного CO, в данном случае также отсутствуют. Дальнейшее увеличение соотношения Pd : In до 3 : 7 приводит к исчезновению каких-либо сигналов адсорбированного CO, что вероятно связано с образованием оксидной оболочки InO_x и/или металлического индия, блокирующих поверхность палладия.

Систематическое исследование каталитических характеристик, синтезированных образцов в жидкофазном гидрировании ДФА показало, что введение In в состав $PdIn/Al_2O_3$ катализатора приводит к существенному повышению селективности [4, 5]. Так, при конверсии ДФА 90% селективность на $PdIn/Al_2O_3$ составляет ~95-98%, тогда как на монометаллическом образце ~85%. При этом по своим характеристикам $PdIn/Al_2O_3$ сопоставим, а в области высоких конверсий ДФА даже превосходит коммерческий катализатор Линдлара. С увеличением количества индия наблюдается тенденция к некоторому снижению активности. Сопоставление каталитических характеристик с данными ИК-СО позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной причиной снижения активности является образование оксидной оболочки InO_x на поверхности интерметаллических наночастиц. Оптимальные параметры «активность/селективность» получены для катализатора Pd_2In_3/Al_2O_3.

Интересные результаты были получены в реакции гидрирования/гидроизомеризации ДФА в *транс*-стильбен [10]. Было установлено, что с ростом соотношения In : Pd активность катализаторов снижается, однако увеличивается селективность в образовании *транс*-изомера. При этом наиболее благоприятные каталитические характеристики показал Pd_3In_7/Al_2O_3 катализатор, на котором достигается выход *транс*-стильбена > 70 %. По результатам эксперимента было установлено, что реакция протекает в 2 стадии: на первой стадии происходит гидрирование ДФА до *цис*-дифенилэтилена, а на второй стадии происходит его гидроизомеризация в более устойчивый транс-изомер. Также для Pd_3In_7/Al_2O_3 на второй стадии наблюдалось протекание побочной реакции гидрирования дифенилэтилена в дифенилэтан, однако скорость ее протекания крайне мала, что позволяет получить *транс*-изомер с высоким выходом.

Анализ каталитических характеристик в реакции газофазного гидрирования ацетилена (модельная смесь 1.09% C_2H_2/C_2H_4) показал, что селективность биметаллических катализаторов в образовании этилена существенно превосходит селективность монометаллического Pd/Al_2O_3 [6]. Так, при конверсии ацетилена ~ 90%, селективность монометаллического катализатора не превышает 30%, а для $PdIn/Al_2O_3$ составляет ~ 95%. Причем для этого образца значение селективности превышает 90% во всем интервале конверсий ацетилена. В то же время наблюдается незначительное снижение каталитической активности $PdIn/Al_2O_3$ катализатора в сравнении с монометаллическим образцом. По-видимому, это обусловлено структурой биметаллических частиц, в которых большая часть поверхности занята атомами индия, активность которых в гидрировании пренебрежимо мала. Полученные данные позволяют предположить, что благоприятные характеристики биметаллических катализаторов в реакциях гидрирования алкиновых соединений могут быть обусловлены двумя факторами: (1) подавлением образования фазы гидрида палладия PdHx в результате введения второго металла, что было показано методом H_2-ТПД и (2) спецификой структуры образующихся наночастиц, на поверхности которых активными центрами являются изолированные атомы Pd_1 (одноатомная структура).

Дополнительно для $PdIn/Al_2O_3$ катализатора была изучена возможность управления структурой Pd центров на поверхности PdIn-наночастиц, используя методологию адсорбционно-индуцированной сегрегации [9, 11]. Для этого свежевосстановленный катализатор (500°C) был обработан в токе синтетического воздуха ($20\%O_2/N_2$) при 20 и 150°C. Данные ИК-спектроскопии адсорбированного CO для $PdIn/Al_2O_3$ катализатора свидетельствуют об образовании одноатомной Pd_1-структуры, в которой каждый атом Pd изолирован атомами In. После окислительной обработки катализаторов при 25 и 150°C спектральная картина существенно меняется, что свидетельствует о формировании на поверхности катализатора нового типа активных центров, состоящих из двух соседних атомов Pd – димеров Pd-Pd. Кроме того, наблюдаемые изменения могут быть связаны с трансформацией изолированных Pd_1 центров в мультиатомные Pd_n. Последующая восстановительная обработка при 250°C приводит к смещению максимума линейно адсорбированного CO до 2066 $см^{-1}$ и исчезновению пика мостикового CO. Полученный

результат свидетельствует о полном восстановлении одноатомной Pd_1-структуры после мягкого восстановления в водороде.

Данные РФЭС, полученные в режиме *in situ*, позволяют заключить, что причиной образования мультиатомных центров Pd_n в ходе окислительной обработки является окисление In компонента интерметаллических наночастиц PdIn и его сегрегация на поверхность в оксидной форме. Согласно данным РФЭС величина атомного поверхностного соотношения In : Pd ~ 1.05 соответствует стехиометрии PdIn интерметаллической фазы, что говорит об отсутствии обогащения поверхности катализатора одним из компонентов и о сегрегационной стабильности наночастиц интерметаллида Pd_1In_1. Мягкое окисление катализатора при 25°C и 150°C приводит к сдвигу положения линии In $3d_{5/2}$ до ~ 444.5 эВ и увеличению атомного соотношения In/Pd до 1.4 и 1.6, соответственно. Подобные изменения являются следствием частичного окисления In и его последующей сегрегации на поверхность PdIn наночастиц.

Необходимо отметить, что окислительная обработка не приводит к окислению Pd компонента и значение энергии связи (335.7 ± 0.1 эВ), характерное для металлического Pd, остается неизменным. Важно отметить, что одноатомная структура поверхностных центров Pd может быть полностью восстановлена. Как показали данные ИК-СО и РФЭС, полученные в режиме *in-situ*, обработка в водороде при 250°C приводит к полному восстановлению оксидных форм InOx до In^0, снижению величины поверхностного соотношения In : Pd до значений, характерных для интерметаллической PdIn системы (около 1.01), и формированию изолированных Pd центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00301).

Литература

1. Xie K., Xu K., Liu M., Song X., Xu S., Si H. // Mater. Today Catal. 2023. Vol. 3. 100029.
2. Машковский И.С., Марков П.В., Рассолов А.В., Патиль Е.Д., Стахеев А.Ю. // Успехи химии. 2023. Т. 92. RCR5087.
3. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A. Yu, Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. 2022. Vol. 571. 151350.
4. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Машковский И.С., Рассолов А.В., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 629-635.
5. Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A.V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Yu. // Nanomaterials. 2018. Vol. 8. 769.
6. Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 816-824.
7. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Ткаченко О.П., Машковский И.С., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. Р. 621-628.
8. Smirnova N.S., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Baeva G.N., Falsig H., Stakheev A.Y. // Catalysts. 2021. Vol. 11. 1376.
9. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Rameshan C., Gerasimov E.Yu., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // Appl. Surf. Sci. 2023. Vol.608. 155086.
10. Markov P.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Yu. // Mendeleev Commun. 2020. Vol. 30. P. 468-471.
11. Smirnova N.S., Khramov E.V., Baeva G.N., Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y. // Catalysts. 2021. Vol. 11. 859.

УДК 546.3-19′72′821

Металлогидридный способ хранения водорода: проблемы и перспективы

Тарасов Б.П.

Заведующий Комплексом лабораторий водородного материаловедения
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: tarasov@icp.ac.ru

В докладе приводится обзор исследований и разработок, направленных на обратимое хранение водорода в виде металлогидридов. Обсуждены преимущества и недостатки металлогидридного способа хранения водорода. Рассмотрены вопросы водородоемкости, активации, кинетики гидрирования, гистерезиса, деградации, регулирования давления гидридообразования и производства водород-аккумулирующих сплавов. Представлены физико-химические подходы к созданию высокоэффективных водород-аккумулирующих материалов и технологии металлогидридных систем хранения водорода.

Ключевые слова: водород, металл, гидрид, водородное материаловедение, хранение водорода, водородная энергетика.

Безопасное хранение и транспортировка водорода является одной из основных проблем водородных технологий, интенсивно развиваемых в России и за ее пределами в последние годы. Основная причина этого – чрезвычайно низкая плотность газообразного водорода (0.09 кг/м^3 при 1 атм и 20 °С). Существующие промышленно освоенные методы хранения водорода и его транспортировки основаны либо на компримировании водорода до высоких (от 150 до 750 атм) давлений, либо на его ожижении с использованием сверхнизких (–253 °С) температур. Оба метода имеют существенные недостатки, включая проблемы безопасности, надежности и дороговизны компрессорного и криогенного оборудования. Высокие энергозатраты на компримирование до 750 атм и ожижение водорода, доходящие до 15 и 30 % его теплотворной способности, обусловливают низкий КПД и высокие расходы на эксплуатацию традиционных систем хранения водорода. Близкие энергозатраты (20–25 %) характерны и для систем хранения водорода в химически связанном состоянии (рис. 1) [1, 2].

Для малого и среднего масштабов перспективны системы хранения водорода, основанные на применении обратимых «низкотемпературных» металлогидридов. Такие системы характеризуются высокой плотностью хранения (до 150 кг/м^3), умеренными рабочими температурами (0–100 °С) и давлениями водорода (1–100 атм), высокой безопасностью и умеренными энергозатратами (7–14 % теплотворной способности водорода). Другим преимуществом металлогидридных систем является возможность сочетания нескольких функций (хранение, компримирование и очистка водорода) [3, 4].

В настоящее время используются металлогидридные аккумуляторы водорода на основе сплавов типа AB_5 (A – редкоземельный и B – переходный металлы), типа AB_2 (A – Ti+Zr; B – Mn+Cr+V+Fe), типа AB (A – Ti, B – Fe) и типа ОЦК-твердых растворов (на основе V и сплавов Ti–Cr). Основные характеристики типичных сплавов-поглотителей водорода приведены в табл. 1 [4–7].

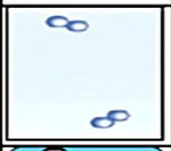
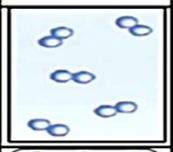
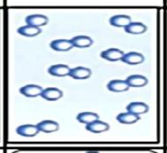
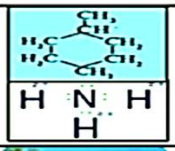
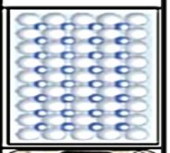
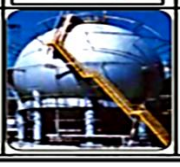
Условия хранения	Газообразный водород			Жидкий водород	Водород в ковалентных соединениях	Водород в гидридах металлов
Давление, атм	1	150	700	1	1–10	1–100
Температура, °C	20	20	20	-253	150–300	-50–300
Концентрация, ат. H/см³	5,6 x10¹⁹	6 x10²¹	3,3 x10²²	4,2 x10²²	3–5 x10²²	5–10 x10²²
Состояние водорода	H_2	H_2	H_2	H_2	H–C, H–N	H
Плотность упаковки						
Системы хранения						

Рис. 1. Способы и условия хранения водорода.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых сплавов-поглотителей водорода.

Группа	Состав сплава	Водородоемкость, масс.%	Давление дегидрирования при 25 °C, атм
AB_5	$LaNi_5$	1.5	1.5–2
	$(La,Ce,Mm)Ni_{5-x}(Co,Cu,Al)_x$	1.5	0.5–20
	$MmNi_5$	1.4	20–25
AB_3	$CeCo_3$	1.4	0.01–0.05
	$(Y,Mg)(Ni,Co)_3$	1.8	0.1–5
	$(La,Mg)(Ni,Co)_3$	1.6	0.5–5
AB_2	$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$	1.9	5–15
	$ZrFe_{1.5}Cr_{0.5}$	1.5	2–5
	$ZrMn_2$	1.7	0.01–0.1
AB	TiFe	1.8	1–4
	$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$	1.9	1–3
	$TiFe_{0.95}Mm_{0.05}$	1.9	2–3
ОЦК-структуры	$(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$	1.8–3.7	0.5–1
	(V,Ti)(Fe,Mn)	1.5–3.5	0.1–5
	(V,Ti,Zr)(Fe,Mn,Cr)	1.5–3	0.1–5

Стоимость сплавов-поглотителей водорода в основном определяется стоимостью металлов, поэтому сплавы на основе редкоземельных металлов типа $LaNi_5$ в 2–4 раза дороже сплавов типа (Ti, Zr)$(VCrMnFe)_2$ и в 4–5 раза дороже сплавов типа TiFe [4–6]. Сплавы на основе TiFe имеют близкие водород-аккумулирующие характеристики и наименьшую стоимость сырья для их производства. Однако использование сплавов TiFe для хранения водорода сдерживается катастрофическим влиянием кислородсодержащих примесей как в сплаве, так и в водороде [5, 6].

В докладе приводится обзор исследований и разработок, направленных на получение, исследование водород-аккумулирующих свойств различных типов интерметаллических соединений, магния и его сплавов, а также композитных материалов на их основе. Особое внимание уделяется методам повышения водородоемкости, облегчения активации,

улучшения кинетики гидрирования/дегидрирования и возможности производства модифицированных сплавов [5–9]. Ниже перечислены основные результаты научно-исследовательских работ комплекса лабораторий водородного материаловедения:

1. На основании результатов комплексных физико-химических исследований гидридов металлов, интерметаллидов и сплавов и их композитов с углеродными наноматериалами разработаны подходы к созданию новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов:

- структурная модификация сплавов изоморфным легированием,
- поверхностная модификация порошков катализаторами гидрирования,
- механохимическое воздействие в водороде, в т.ч. механосинтез интерметаллидов и гидридов,
- формирование композитов с каталитическими и теплопроводящими добавками.

2. Установлены физико-химические закономерности процессов, протекающих в системах интерметаллид–водород, сплав–водород и магний–водород, позволяющие:

- влиять на лимитирующие стадии добавлением катализаторов,
- регулировать давление гидридообразования изоморфным замещением компонентов,
- изменять кинетические и термодинамические параметры и структуру гидридов легированием,
- уменьшать гистерезис и деградацию механохимическим воздействием в водороде,
- повышать циклическую стабильность уменьшением температуры и давления.

3. На основе установленных закономерностей «состав–структура–свойство» определены оптимальные условия наноструктурирования магниевых сплавов:

- равноканальное угловое прессование,
- механохимический синтез в водородной среде,
- сверхбыстрое охлаждение расплавов.

4. Установлены связи реакционной способности интерметаллидов и сплавов с их строением и условиями обратимого гидрирования и определены составы с наилучшими водород-аккумулирующими характеристиками:

- интерметаллиды $La_{1-x}(Mm,Ce)_xNi_{5-y}(Al,Co,Cu)_y$ и TiFe(Mm,Mn) водородоемкостью 1.5–1.8 масс.% для низкотемпературных аккумуляторов водорода,
- наноструктурированные сплавы 72Mg+8La/Mm+20Ni и La/MmMg11Ni водородоемкостью 5–6 масс.% для высокотемпературного хранения водорода.

5. Установлены оптимальные методики и технологии синтеза разных типов углеродных наноматериалов (фуллеренов, нанотрубок, нановолокон и графеноподобных структур) и определены перспективы их использования как носителнй металлических катализаторов гидрирования и теплопроводящих добавок к металлогидридам.

6. Разработаны и запатентованы катализаторы гидрирования интерметаллидов, сплавов и магния, состоящие из наночастиц металлов, равномерно нанесенных на графеноподобные материалы.

7. Созданы и запатентованы композитные водород-аккумулирующие металлогидридные материалы и установки для их формирования в водородной среде.

8. Разработаны физико-химические подходы к технологии металлогидридного хранения и компримирования водорода и водородного аккумулирования энергии.

9. Изготовлены прототипы устройств на основе разработанных материалов: аккумуляторы водорода (емкостью от 1 л до 20 $м^3$), химические генераторы-компрессоры водорода (до давления 100 атм), термосорбционные металлогидридные компрессоры водорода (до 160 атм), водородные системы резервного электропитания с металлогидридным хранением водорода (до 20 $м^3$), водородные системы аккумулирования электроэнергии солнечных генераторов с металлогидридным аккумулятором водорода (до 10 $м^3$).

10. Разработаны и реализованы программы подготовки студентов и аспирантов: водородные и металлогидридные энерготехнологии (ФИЦ ПХФ И МХ РАН), материалы для

водородной энергетики (ФФФХИ МГУ и МФТИ), системы хранения и способы получения водорода (ФФ ВШЭ и ВятГУ).

11. Издано учебное пособие «Водородные и металлогидридные энерготехнологии» [1].

Работы выполнены по Госзаданию № 124013000692-4 «Новые материалы и устройства для водородной и электрохимической энергетики и сенсорных приложений», по Соглашениям с Минобрнауки РФ № 75-15-2022-1126 по мегагранту «Металлогидридные технологии: от материалов к водородным системам хранения и преобразования энергии» и № 075-15-2024-654 по ФЦП Россия-Африка «Материалы и критические компоненты для водородных энерготехнологий» и по гранту Российского научного фонда № 23-13-00418 «Новые подходы к разработке композитных материалов и систем хранения водорода на основе сплавов титана с железом».

Литература

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлогидридные энерготехнологии. Учебное пособие. Черноголовка: ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 2024. 250 с.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлогидридные энерготехнологии: современное состояние и проблемы коммерциализации (гл. 1, с. 5–30) // Органические и гибридные наноматериалы. Иваново: ИвГУ, 2023. 404 с.
3. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Volodin A.A., Bocharnikov M.S., Shimkus Yu.Ya., Kashin A.M., Yartys V.A., Chidziva S., Pasupathi S., Lototskyy M.V. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 13647-13657.
4. Lototskyy M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // J. Energy Storage. 2023. Vol. 72. Article 108165.
5. Tarasov B.P., Lototskyy M.V. Hydrogen and metal hydride energy technologies: Current state and problems of commercialization // High Energy Chemistry. 2023. Vol. 57. Suppl. 2. P. S355-S365.
6. Лотоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом // Теплоэнергетика. 2024. N 3. С. 85-101.
7. Somo T.R., Lototskyy M.V., Davids M.W., Nyallang Nyamsi S., Tarasov B.P., Pasupathi S. Machine learning-assisted study of low-, medium-, and high-entropy hydrogen storage alloys validated by the experimental data // High Energy Chemistry. 2024. Vol. 58. Suppl. 4. P. S528-S542.
8. Sanin V.V., Shamov I.D., Rzheutskii A.A., Tarasov B.P., Lototskyy M.V., Melnikov S.A. Features of metallurgy of titanium hydride-forming alloys // High Energy Chemistry. 2024. Vol. 58. Suppl. 4. P. S496-S506.
9. Tarasov B.P., Shamov I.D., Melnikov S.A., Sanin V.V., Lototskyy M.V. Influence of the preparation routes on chemical and phase composition and hydrogen sorption Performances of hydrogen storage alloys based on TiFe intermetallic // High Energy Chemistry. 2024. Vol. 58. Suppl. 4. P. S543-S552.

УДК 542.96:542.973:546.726’831:541.412

Синтез нанокомпозитов на основе Co и Zr и их использование в качестве активного компонента в керамометаллической матрице Al_2O_3/Al для синтеза Фишера-Тропша

Тихов С.Ф., Валеев К.Р., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П.
Ведущий научный сотрудник, д.х.н.
ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: tikhov@catalysys.ru

Исследованы фазовые превращения при механохимической обработке Co и Zr во влажной среде, гидрировании и инкорпорировании в матрице $AlO_x(OH)_y$/Al с различным атомным отношением Co:Zr в гидротермальных условиях до и после синтеза Фишера-Тропша. Выявлено немонотонное изменение активности от состава CoZrH.

Ключевые слова: CoZr нанокомпозиты, инкорпорирование в матрице Al_2O_3, генезис катализаторов, синтез Фишера-Тропша.

Интерметаллиды и их гидриды являются перспективными катализаторами для реакций с участием водорода [1]. Синтез таких систем обычно включает сплавление при высоких температурах в инертной атмосфере, измельчение полученных сплавов и обработку водородом. В данной работе сделана попытка синтеза высокодисперсных интерметаллидов механохимической обработкой с последующим гидрированием. Для получения прочных гранул полученные гидрированные порошки инкорпорировали в керамометаллическую матрицу Al_2O_3/Al, исследован их генезис.

На первой стадии формирования активного компонента катализаторов Co-Zr порошки в различных атомных отношениях Co : Zr – 70 : 30, 53 : 47, 34 : 66 подвергались механохимической обработке (МО) в высокоэнергетической шаровой мельнице в атмосфере аргона и влаги. При этом формировались нанокомпозиты, которые включали металлический кобальт, с повышенным по сравнению с исходным кобальтом содержанием гексагонального кобальта, пониженным размером областей когерентного рассеяния и повышенной концентрацией дефектов упаковки. Кроме того, выявлено наличие дефектного металлического циркония, а также оксида циркония, образовавшегося вследствие «эффекта Фукусимы» при МО во влажной среде [2]:

$$Zr + H_2O \rightarrow ZrO_2 + H_2$$

На второй стадии проводили обработку CoZr нанокомпозита водородом при комнатной температуре и давлении 5 МПа. Данная обработка не привела к существенному изменению фазового состава нанокомпозитов и размера ОКР кристаллитов кобальта в пределах 4-9 нм [2]. Однако удельная поверхность нанокомпозитов возросла на 20-40% (Табл. 1). Выявлено немонотонное изменение удельной поверхности от состава нанокомпозитов до и после гидрирования, а также количества удаленного кислорода (поглощенного водорода) (Табл. 1). Обнаружено, что ОКР кристаллитов кобальта после гидрирования не меняется, однако концентрация однодоменных частиц кобальта существенно возрастает. Предположено, что данный эффект связан с распадом поликристаллов кобальта на отдельные первичные кристаллиты без изменения их размеров при гидрировании под давлением (Рис. 1).

Таблица 1. Составы исходных CoZr смесей, удельная поверхность полученных нанокомпозитных прекурсоров после МА и обработки водородом, каталитические свойства катализаторов $CoZrH/AlO_x(OH)_y/Al$ в СФТ [3].

Образец (Co/Zr, ат ед..)	Удельная поверхность, $м^2/г$		Количество погл. H_2,	Активность СФТ, 240 °С, 2 МПа $H_2/Co/N_2$=6/3/1			
	После МО	После МО и H_2	$\mu молH_2/г \cdot 10^4$	V, $час^{-1}$	X_{CO}, %	Сел.$_{CH4}$, %	Выход C_{5+}, мг/г·час
Co_2Zr (70/30)	2.5	3.2	4.5	590	23.5	29.6	22
CoZr (52/48)	5.5	9.5	8.4	1740	21.5	12.2	67
$CoZr_2$ (34/66)	3.9	5.0	4.4	1420	17.6	15.0	48

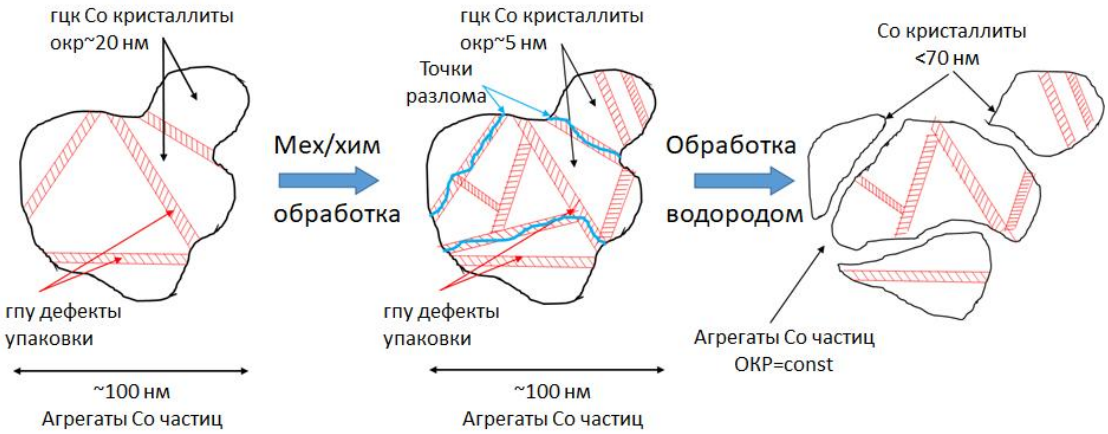


Рис. 1. Схема превращений кобальта в CoZr нанокомпозите [2].

Синтез керамометаллических катализаторов проводили смешением CoZrH нанокомпозитов с алюминием, последующей гидротермальной обработкой в пресс-форме. Это приводило к частичному окислению алюминия, его гидратации, взаимодействию продуктов гидротермального окисления алюминия с кобальтом с образованием высокодисперсной шпинели, частичному окислению кобальта. Цементирование частиц в монолит сопровождалось формованием гранул, которые прокаливали на воздухе. Типичная микроструктура гранул представлена ни рис. 2.

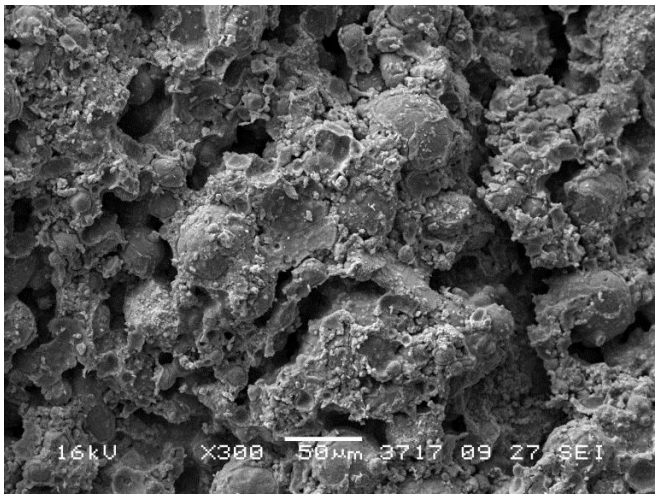


Рис. 2. Микрофотография разлома гранул керамометаллического катализатора $CoZrH/Al_2O_3/Al$ [3].

Обнаружено, что в синтезе Фишера-Тропша (СФТ) производительность керамометаллических катализаторов по C_{5+} углеводородам и селективность по метану с ростом концентрации Zr в нанокомпозите изменяются немонотонно (Табл.1) [3]. Сделан вывод, что существенную роль в активности и селективности СФТ играют кристаллиты кобальта, образовавшиеся при гидрировании нанокомпозита, которые легко окисляются при синтезе керамометаллов и при контакте с воздухом, но легко восстанавливаются при активации в водороде (Табл. 1). Выявлено непропорциональное увеличение эффективности активного компонента с увеличением его содержания в кермете с 30 до 48%. Показано, что непропорциональное увеличение каталитической активности с увеличением содержания композита CoZr в керамометаллическом катализаторе $CoZr/Al_2O_3/Al$ обусловлено как непосредственно увеличением содержания этого композита CoZr, так и увеличением доступности кобальта вследствие снижения декорирования поверхности катализатора CoZr-48 продуктами окисления алюминия водой [5]:

$$Al+(x+y)H_2O \rightarrow AlO_x(OH)_y+(x+\tfrac{y}{2})H_2\uparrow$$

Для исходного CoZr-30 катализатора на разломе гранул наблюдаются четко выраженные частицы алюминия состава Al/O ~ (10-20)/1 (рис. 3А, точка 1), окруженные пористой оболочкой гидроксидов (рис. 3А, точка 2а) состава Al/O ~ ½, который близок к составу бемита AlOOH, фаза которого обнаружена в образцах по данным РФА. В местах разлома также наблюдаются более плотные фрагменты оболочки гидроксидов аналогичного состава, примыкающие непосредственно к частицам алюминия (рис. 3А, точка 2б). Между фрагментами керамометаллического скелета $AlO_x(OH)_y/Al$ также видны бесформенные частицы композита CoZr состава Al/Co/Zr ~ 10/5/4 (рис. 3А, точка 3), которые частично покрыты пленкой гидроксосоединений алюминия.

На разломе гранул исходного катализатора CoZr-48 (рис. 3Б) наблюдаются фрагменты аналогичного состава. При этом были обнаружены частицы нанокомпозита $CoZrH_x$ с существенно меньшей концентрацией алюминия Al/Co/Zr ~ 1/9/11 (рис. 3Б, точка 4). Вероятно, меньшее содержание гидроксосоединений алюминия на поверхности частиц нанокомпозита в образце CoZr-48 обусловливает более высокую доступность активной поверхности этого катализатора и значительно более высокую каталитическую активность. Для керамометаллических катализаторов характерно большое количество крупных (до 10 мкм) транспортных пор в обоих катализаторах (рис. 3, точки 5).

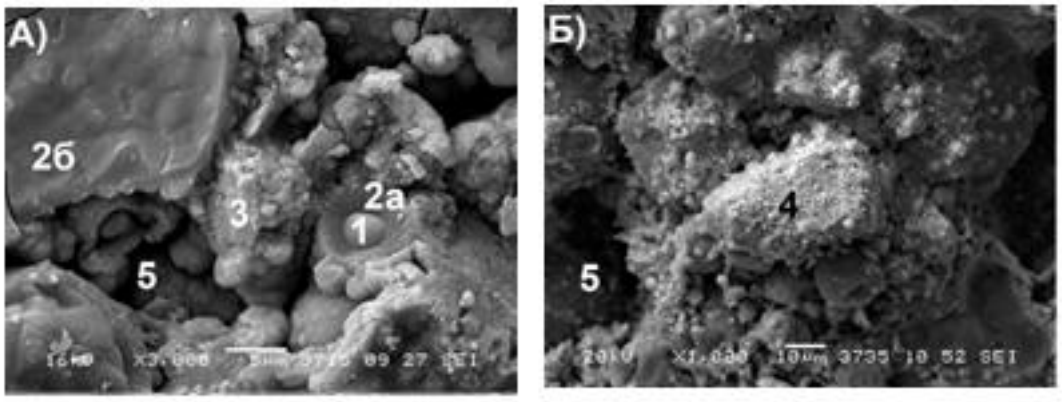


Рис. 3 Микрофотографии скола исходных керамометаллических катализаторов:
А – CoZr-30, **Б** – CoZr-48 [4].

Адсорбция CO также выявила непропорциональное увеличение доступной поверхности металлического кобальта при увеличении концентрации “CoZrH” в матрице $AlO_x(OH)_y$/Al.

Необходимо отметить, что частицы кобальта сосуществуют с частицами оксида циркония и металлического циркония, что является важным фактором в реакции гидрирования CO, в соответствии с концепцией [1], согласно которой мягкие окислительные обработки способствуют увеличению активности интерметаллидов в реакциях с участием водорода.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Литература

1. Lunin V.V., Khan A.Z. Polymetallic catalysts derived from intermetallic hydrides // J. Molec. Catal. 1984. Vol. 25. P. 317-326.

2. Yakovlev I., Tikhov S., Gerasimov E., Kardash T., Valeev K., Salanov A., Chesalov Y., Lapina O., Lomovskii O., Dudina D. Formation of metal-oxide nanocomposites with highly dispersed Co particles from a Co-Zr powder blend by mechanical alloying and hydrogen treatment // Materials. 2023. Vol. 16. 1074:1-18.

3. Dokuchits E.V., Tikhov S.F., Valeev K.R., Kardash T.Y., Rogov V.A., Salanov A.N., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Minyukova T.P. CoZr Nanocomposites in a Ceramic-Metal $AlO_x(OH)_y$/Al Matrix with Different Co/Zr Ratio and Its Potential for Syngas Processing // Dalton Trans. 2024. Vol. 53. N 25. P. 10720.

4. Докучиц Е.В., Тихов С.Ф., Валеев К.Р., Кардаш Т.Ю., Саланов А.Н., Лисицын А.С., Яковлев И.В., Лапина О.Б., Минюкова Т.П. Каталитические свойства поверхности CoZr нанокомпозита, внедренного в керамо-металлическую матрицу $AlO_x(OH)_y$/Al: влияние продукта гидротермального окисления алюминия на активность и селективность в превращении синтез-газа // Кинетика и катализ, 2025 (в печати).

5. Тихов С.Ф., Зайковский В.И., Фенелонов В.Б., Потапова Ю.В., Коломийчук В.Н., Садыков В.А. Пористая металлокерамика Al_2O_3/Al, полученная окислением порошкообразного алюминия в гидротермальных условиях с последующей термической дегидратацией. 1. Состав и макрохарактеристики композитов // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. N 6. С. 907-915.

УДК 542.97

Нестационарные процессы в катализе на гидридах интерметаллидов

Чернавский П.А.,[1,2,3], Лунин Б.С.[1]

Ведущий научный сотрудник, профессор, д.х.н.
[1]Московский государственный университете имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН,
[3]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН, Москва, Россия

Показано, что гидриды интерметаллидов (ГИ) представляют собой сложные динамические системы. Процессы десорбции и диссоциативной адсорбции водорода на ГИ являются скорость определяющими стадиями при гетерофазном обмене водорода газовой фазы и гидрида. Окислительная обработка ГИ приводит к обогащению поверхности более благородным металлом, что наряду с гетерофазным обменом водорода определяет уникальные каталитические свойства системы.

Ключевые слова: гидриды интерметаллидов, кинетика, нестационарные явления, катализ.

Интерметаллические гидриды – это типичные металлические вещества, в состав которых входят элементы, широко используемые в катализе. Водород в них следует рассматривать как металлический элемент внедрения, являющийся донором электронов. Принципиальным отличием гидридов интерметаллидов от известных катализаторов является большой запас водорода в кристаллической решетке.

Каталитические процессы на гидридах интерметаллидов обладают рядом своеобразных особенностей, обусловленных наличием водородной подсистемы, которая может претерпевать фазовые превращения при изменении концентрации водорода в газовой фазе [1, 2].

Изменение концентрации водорода в газовой фазе является причиной сложного динамического поведения гидридной подсистемы. Концентрация водорода в газовой фазе является причиной сложного динамического поведения гидридной подсистемы.

Поверхностные процессы диссоциативной адсорбции и рекомбинации водорода при абсорбции и десорбции также влияют на общую скорость процесса:

$$2H_{адс} \leftrightarrow H_{2,г}.$$

Присутствие какого-либо адсорбата на поверхности гидрида может повлиять на кинетику выделения водорода. Результаты исследования кинетики выделения водорода из гидридов интерметаллидов ZrNi и ZrCo в атмосфере аргона, этилена и этана представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, природа газа, в атмосфере которого протекает термическое разложение гидридов, оказывает существенное влияние на скорость процесса. Скорость выделения водорода из объема гидридов зависит от состояния поверхности и в свою очередь оказывает существенное влияние на ее формирование и каталитические свойства. На рис. 2 приведены зависимости скорости выделения водорода из гидрида $ZrNiH_{2.88}$ от времени при температуре 200 и 210°C в токе аргона. Наличие второго максимума на кинетических кривых обусловлено фазовыми превращениями, происходящим в гидриде в процессе выделения водорода.

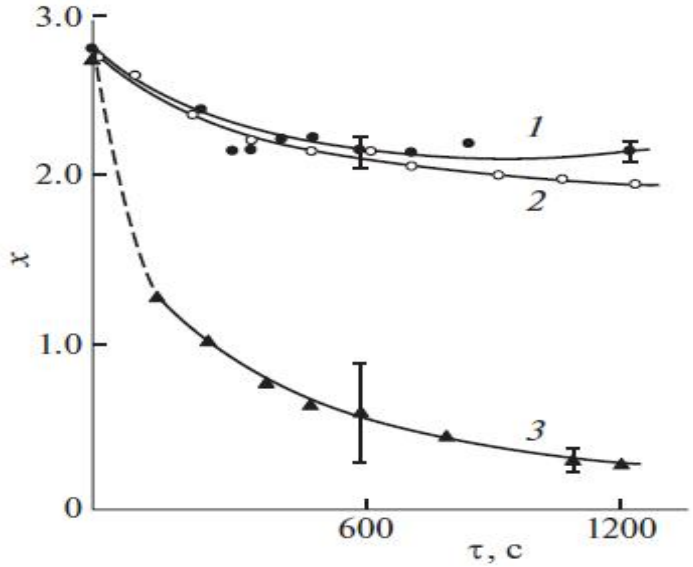


Рис. 1. Влияние природы газов на скорость выделения водорода из гидрида ZrNiH: *1* – 463 К, этилен; *2* – 483 К, кислород; *3* – 463 К, аргон.

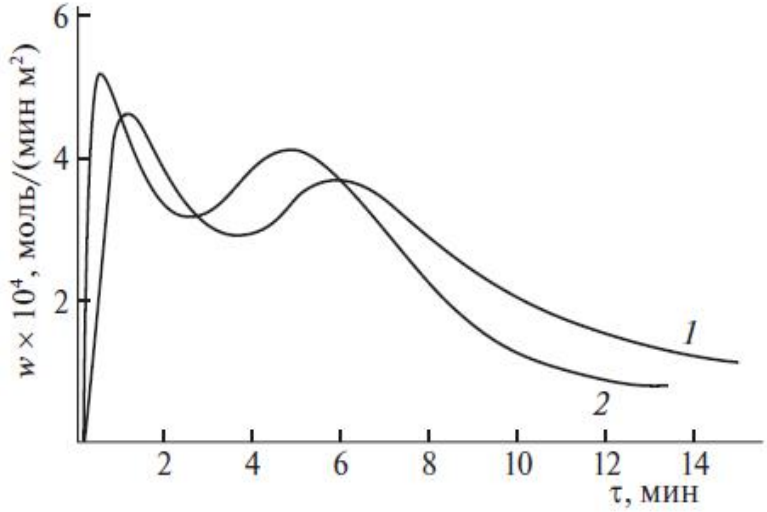


Рис. 2. Зависимости скорости выделения водорода из $ZrNiH_{2.88}$ от времени при 200 (*1*) и 210°С (*2*) в атмосфере Ar.

Механизм каталитической реакции на гидридах интерметаллидов может зависеть от стехиометрии гидрида по водороду и в области концентраций, приводящих к спинодальному распаду, может претерпевать изменение.

Изменение концентрации водорода в газовой фазе является причиной сложного динамического поведения гидридной подсистемы. Так при изменении парциального давления водорода наблюдается экстремальная зависимость скорости гидрирования от $P(H_2)$. На рис. 3 отражена зависимость скорости гидрирования от $P(H_2)$.

Более сложное поведение наблюдается при изменении объемной скорости (рис.4) В очень узком диапазоне параметров наблюдаются затухающие колебания. Увеличение объемной скорости приводит к уменьшению амплитуды колебаний и увеличению периода. Мы предположили, что это явление связано с изменением состава поверхности в процессе установления равновесной концентрации водорода и этилена.

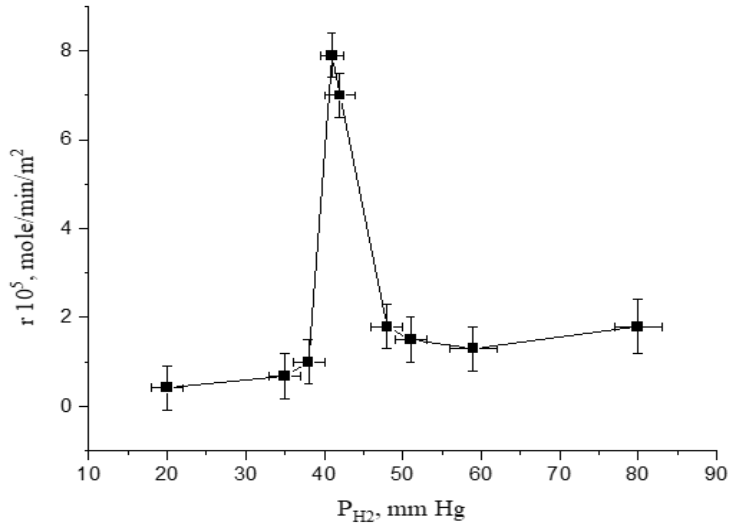


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования этилена от $P(H_2)$.

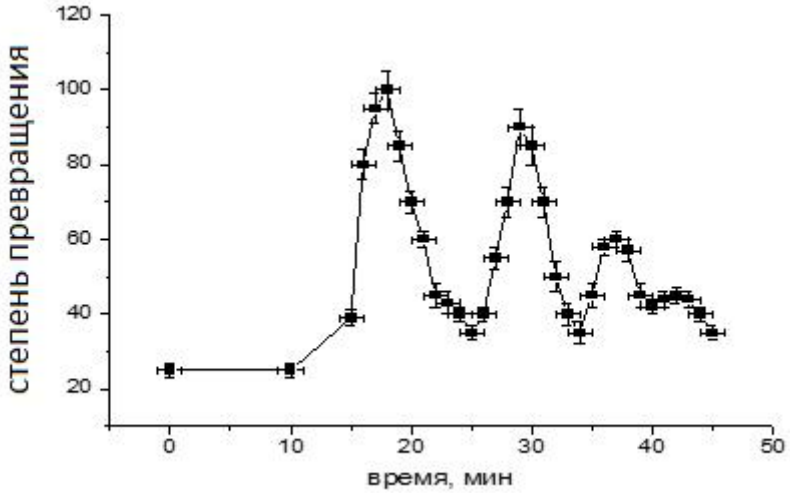


Рис. 4. Колебания степени превращения, вызванные изменением состава смеси этилен-водород.

Таким образом, при исследовании катализа на гидридах интерметаллидов необходимо учитывать наличие критических явлений и нестационарного поведения системы гидрид – водород.

Литература

1.Лунин В.В., Бондарев Ю.М., Падурец Л.Н., Кондратьев С.И., Чертков А.А. // Доклады АН СССР. 1975. Т. 220. N 2. С. 383-385.

2.Лунин В.В., Соловецкий Ю.И., Чернавский П.А., Рябченко П.В. // Доклады АН СССР. 1982. Т. 266. N 6. С. 1417-1420.

УДК 546.3+541.412+544.225.2

Полярные интерметаллиды с 4f-3d взаимодействием магнитных подсистем

Шевельков А.В., Кульчу А.Н., Халания Р.А.

Зведующий кафедрой неорганической химии, член-корреспондент РАН
Московский государственте имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

В работе рассматриваются полярные интерметаллические соединения, демонстрирующие сложное магнитное поведение благодаря взаимодействию 4f и 3d спиновых систем. Обсуждаются развития представлений о взаимосвязи между строением и магнитными свойствами полярных интерметаллидов.

Ключевые слова: полярные интерметаллиды, магнитный порядок, магнетокалорика, лантаниды, переходные металлы.

Интерметаллиды представляют собой гигантский класс соединений, демонстрирующих огромное разнообразие структур и проявляющих различные физические свойства, среди которых выделяются особенные магнитные свойства, такие как гигантское магнетосопротивление и большой магнетокалорический эффект. В большинстве своем их проявляют полярные интерметаллиды, для которых не применимы известные полуэмпирические правила и которые не могут быть описаны в рамках единых представлений о взаимосвязи кристаллического и электронного строения.

Наиболее сложные взаимодействия проявляются в интерметаллидах, одновременно содержащих 4*f* и 3*d* элементы, связанные в кристаллической структуре с непереходным металлом или металлоидом. С одной стороны, сильное перекрывание орбиталей непереходного металла с 3*d* металлом приводит возникновению металлических свойств и зонного магнетизма, а с другой – взаимодействие локализованных магнитных моментов 4*f*-электронов атомов редкоземельных элементов приводит к формированию нетривиального магнитного поведения. Как следствие, интерметаллиды в системах *R*−*T*−*E* (*R* – редкоземельный элемент, *T* – 3*d*-металл, *E* – *p*-металл) проявляют уникальные свойства от поведения Кондо до магнетокалорического эффекта и гигантского магнетосопротивления [1-4]. Очевидно, что изучение сосуществования и взаимного влияния двух магнитных подсистем – 4*f* и 3*d* – является весьма актуальной задачей.

Именно такие полярные интерметаллиды, содержащие в своем составе одновременно 4*f* и 3*d* металлы, рассматриваются в настоящей работе. На примере как очень простых структур, производных от перовскита, так и сложных и упорядоченных структур высокой симметрии показано, какими способами реализуется сложная взаимосвязь между составом, типом структурного упорядочения, природой атомов и магнитным упорядочением. Продемонстрировано, что магнитные свойства могут быть описаны в рамках представлений о согласованном действии локализованных и делокализованных спинов. Показано, что для выявления влияния структуры на свойства полярных интерметаллидов необходим совместный анализ локальной и протяженной кристаллической и электронной структуры, который обеспечивается структурными и ядерно-резонансными исследованиями.

Фазы, построенные интеркаляцией атомов *T* в кубическую структуру RGa_3 (структурный тип $AuCu_3$), представляют собой уникальную возможность для исследования влияния переходного металла *T* на кристаллическую структуру и на магнитные свойства интерметаллидов. Нами показано, что при внедрении марганца в каркасы RGa_3 и $R(Ga,Ge)_3$

(R = Sm, Gd, Tb, Dy) формируются различные варианты упорядоченных и неупорядоченных структур, производных от структуры перовскита. При заселении 12-20% B-позиции марганцем сохраняется структура перовскита с небольшим искажением, вызванным случайным чередованием пустых и заполненных октаэдров (рис. 1).

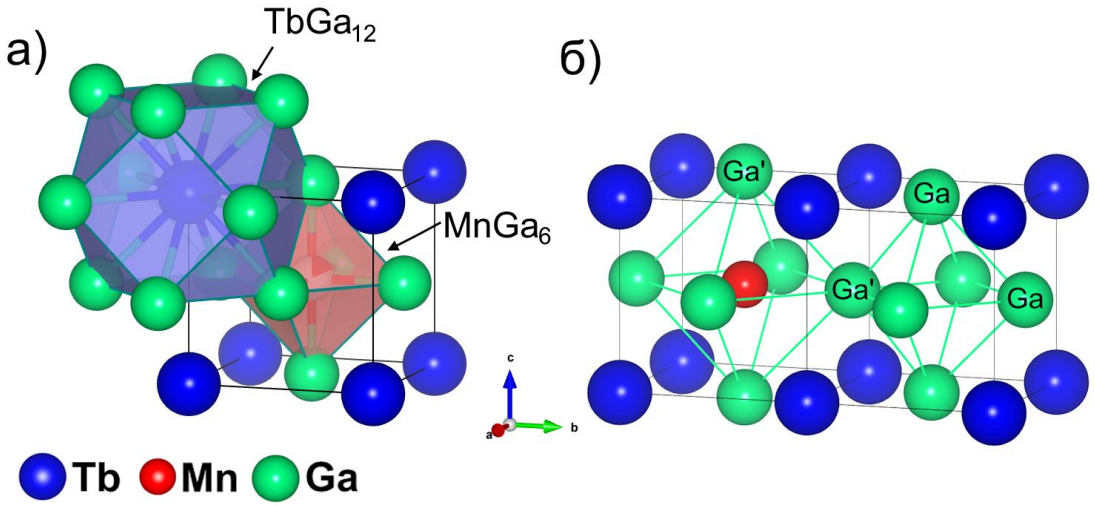


Рис. 1. Кристаллическая структура $RT_x(Ga,Ge)_3$ на примере фазы $TbMn_{0.18}Ga_3$.
Координационные полиэдры атомов Tb и Mn (а)
и смещение атомов Ga вследствие внедрения Mn в октаэдр Ga_6 (б).

С увеличением содержания марганца до 25% на формульную единицу реализуется структурный тип Y_4PdGa_{12}, а при половинной заселенности B-позиции образуется соединение структурного типа K_2PtCl_6.Интересная особенность заключается в том, что без участия германия формируются только неупорядоченные структуры, тогда как частичное замещение галлия на германий позволяет увеличить содержание марганца до величин, необходимых для формирования сверхструктур двух указанных типов (рис. 2). В то же время при переходе от T = Mn к T = Cr удается синтезировать только соединения с R = Tb и Dy, для которых не реализуются структуры типа K_2PtCl_6.

Анализ кристаллических структур показал, что в неупорядоченных фазах $RT_x(Ga,Ge)_3$, где R = Tb, Dy; T = Cr, Mn внедрение атома переходного металла приводит к смещению соседствующих атомов Ga/Ge из своей исходной позиции, на что указывает явное несферическое распределение электронной плотности вокруг позиции атомов Ga/Ge. Данное смещение приводит к расширению заполненного переходным металлом октаэдра и сжатию соседствующего пустого октаэдра. В ряде сверхструктурных фаз нами были обнаружены некоторые особенности кристаллического строения, которые заключаются в неполной заселенности позиции 3d-металла. Присутствие вакансий в подрешетке атома переходного металла (T) также приводит к смещению части атомов Ga2/Ge2 уже по направлению к вакансии, что вызываетлокальные искажения структуры.

Магнитные свойства фаз $RT_x(Ga,Ge)_3$ сильно зависят от реализуемого структурного типа структурного типа и природы 3d-элемента. Cr-содержащие фазы демонстрируют антиферромагнитное упорядочение при низких температурах с доминирующим вкладом магнитной подрешетки редкоземельного металла, в то время как хром остается немагнитным. Влияние Cr на магнитную подрешетку R становится заметным только при переходе к сверхструктурным фазам $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ (R = Tb, Dy). Оно проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме R (R = Tb, Dy) ниже критической температуры T_N, о чем свидетельствует появление гистерезиса на кривых полевой зависимости намагниченности при низких температурах.

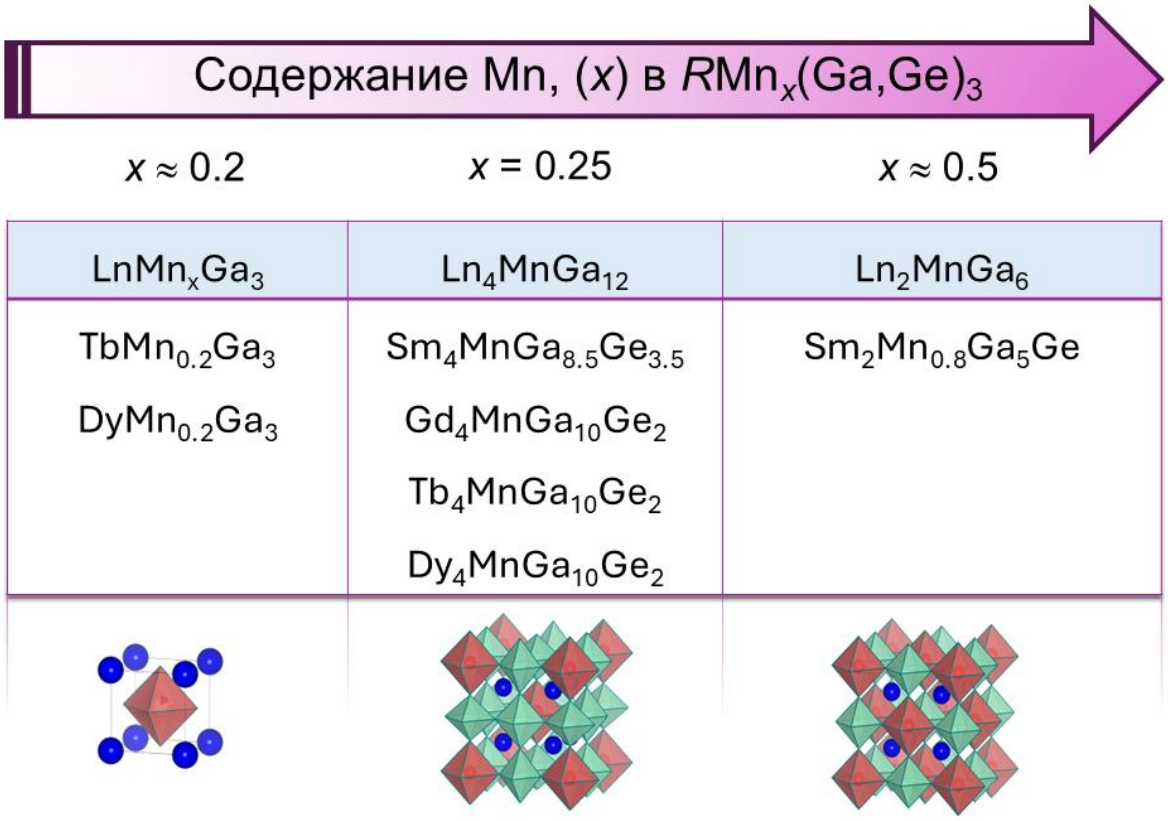


Рис. 2. Схематическое представление соединений *R*−*T*−Ga/Ge, образующихся в результате внедрения марганца в кристаллическую структуру типа $AuCu_3$. Слева – со структурой перовскита, по центру – со структурой Y_4PdGa_{12}, справа – со структурой K_2PtCl_6.

Иное поведение наблюдается в фазах, содержащих марганец, где не только магнитная подрешетка *R* является магнитоактивной, но также и подрешетка Mn. Последняя упорядочивается ферромагнитно, причем температура Кюри (T_C) увеличивается с увеличением содержания Mn в соединениях и, следовательно, при переходе от неупорядоченных фаз RMn_xGa_3 к сверхструктурным $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$. Подрешетка Mn заметно влияет на подрешетку *R* (*R* = Gd−Dy), вызывая ее частичное ферромагнитное упорядочение ниже T_C, а при низких температурах наблюдается неколлинеарный антиферромагнетизм, связанный с антиферромагнитным упорядочением оставшейся части магнитного момента подрешетки *R*.

Однако в марганецсодержащих фазах с *R* = Sm наблюдается коллинеарный ферромагнетизм, причем под влиянием Mn подрешетка Sm упорядочивается при температурах значительно выше типичных для него температур магнитного упорядочения. Наличие ферромагнитной составляющей в фазах ведет к появлению магнитного гистерезиса, причем наблюдаемые магнитный момент насыщения и коэрцитивная сила зависит как от природы атома *R*, так и от содержания Mn. Для состава $Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$ были рассчитаны значения изменения магнитной энтропии (ΔS_M) по данным полевых зависимостей намагниченности (400–250 K, в магнитных полях до 5 Тл) и показано наличие существенного магнетокалорического эффекта, характеризуемого относительной охлаждающей способностью около 26 Дж/кг.

Таблица 1. Магнитные характеристики полученных монокристаллов фаз внедрения на основе RGa$_3$ в системах R–T–Ga(Ge) (R = Sm, Gd, Tb, Dy; T = Cr, Mn).

Соединение	μ_{eff}/R	μ_{theor}/R^{3+}	θ_W	T_N/T_C*	T_C
$TbCr_{0.2}Ga_3$	10.18(2)	9.72	-41.9(3)	22	–
$TbCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$	10.01(1)	9.72	-46.3(2)	17	–
$Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$	9.69(3)	9.72	-40.1(3)	10	–
$DyCr_{0.2}Ga_3$	10.68(4)	10.65	-29.5(8)	14	–
$DyCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$	10.63(4)	10.65	-24.6(7)	12	–
$Dy_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$	10.68(1)	10.65	-23.1(2)	10	–
$TbMn_{0.2}Ga_3$	9.44(3)	9.72	-41(1)	23	100
$DyMn_{0.2}Ga_3$	10.31(3)	10.65	-23(1)	16	100
$Tb_4Mn_{0.75}Ga_{10}Ge_2$	9.49(3)	9.72	-17.6(1)	18	225
$Dy_4MnGa_{10}Ge_2$	10.45(1)	10.65	-16.1(1)	13	225
$Gd_4MnGa_{10.7}Ge_{1.3}$	7.7(4)	7.94	-44.8(3)	30	256
$Gd_4MnGa_{10.2}Ge_{1.8}$	7.6(3)	7.94	-31.6(4)	24	245
$Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$	7.5(2)	7.94	-42.2(5)	22	136
$Gd_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	7.6(3)	7.94	-49.0(1)	20	70
$Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	2.38(1)	0.85	147.2(1)	50*	150
$Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$	3.53(1)	0.85	321(1)	280*	318

Работа поддержана грантом РНФ № 22-13-00006.

Литература

1. Galler A., Ener S., Maccari F., Dirba I., Skokov K.P., Gutfleisch O., Biermann S., Pourovskii L.V. // Quantum Materials. 2021. Vol. 6. P. 1.
2. Carvalho A.M.G., Alves C.S., de Campos A., Coelho A.A., Gama S., Gandra F.C.G., von Ranke P.J., Oliveira N.A. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 1.
3. Chowdhury R.R., Dhara S., Das I., Bandyopadhyay B., Rawat R. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. Vol. 451. P. 625.
4. Drake B.L., Grandjean F., Kangas M.J. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 42. P. 445.

СТАТЬИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО МАТЕРИАЛАМ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ

УДК 547.992.3:66.061.18

Синтез глубокого эвтектического растворителя с использованием лигносульфоната натрия

Абарина В.А.[*], Мащенко Н.В.[1], Богдан Т.В.[1,2], Коклин А.Е.[1], Богдан В.И.[1,2]
[*]Студентка 1 курса Химического факультета МГУ
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vera2006av@yandex.ru

В работе представлены результаты синтеза глубокого эвтектического растворителя (ГЭР) на основе хлорида холина и лигносульфоната натрия (ЛСН). Полученный раствор проанализирован методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Согласно ГПХ, молекулярно-массовое распределение для синтезированного ГЭР имеет один максимум 9.5 кДа, тогда как ММР для 1 % водного раствора ЛСН имеет два максимума, соответствующих 0.6 и 42 кДа.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, лигносульфонат натрия, холина хлорид, гель-проникающая хроматография, молекулярно-массовое распределение.

Использование традиционных органических растворителей часто ограничено их взрывоопасностью и негативным влиянием на окружающую среду, поэтому в последние годы значительно вырос интерес к нетоксичным, биодеградируемым и экологически приемлемым растворителям для проведения химических и биотехнологических процессов. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) по многим физико-химическим свойствам близки к ионным жидкостям, но отличаются от них отсутствием токсичности, простотой получения, низкой летучестью и высокой термической стабильностью [1-7]. ГЭР образуются из двух или трех компонентов за счет комплексообразования и делокализации заряда, происходящей посредством водородных связей, и имеют более низкую температуру плавления (эвтектику) по сравнению с отдельными компонентами.

Один из компонентов ГЭР является акцептором водородных связей (четвертичные аммониевые соли, например, хлорид холина (рис. 1) и др.), а другой – донором: органические кислоты (малоновая, лимонная, янтарная и т.д.), полиолы (глицерин, этиленгликоль), карбамид и др. соединения. Физико-химические и кислотно-основные свойства ГЭР можно варьировать в широких пределах, что позволяет решать практические задачи в электрохимии, органическом синтезе, разделении биотоплива, ароматических углеводородов и др.

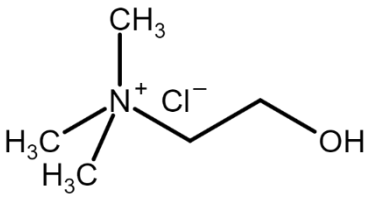


Рис. 1. Молекула хлорида холина.

Лигнин представляет собой нерегулярный гетерогенный ароматический полимер, мономерными звеньями которого являются фенилпропановые единицы (рис. 2). Большое количество лигнина образуется в отходах целлюлозно-бумажного производства в результате

переработки растительного древесного сырья. Лигносульфонат натрия (ЛСН) представляет собой водорастворимое сульфопроизводное лигнина. Лигнин содержит спиртовые группы, которые служат донорами протонов, и карбоксильные группы, которые являются донорами электронной пары (кислота Бренстеда), поэтому лигнин можно рассматривать как перспективный компонент ГЭР.

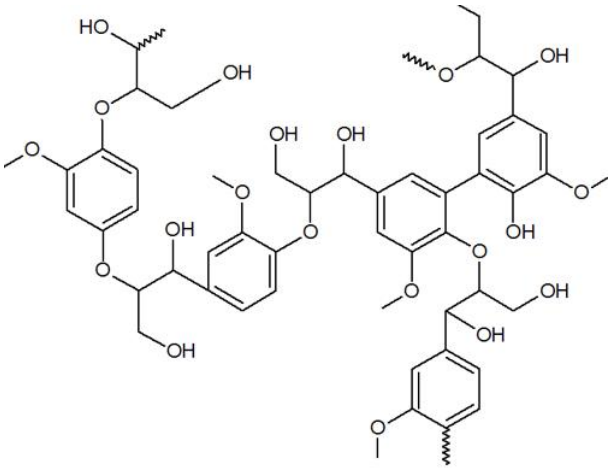


Рис. 2. Фрагмент структуры лигнина: разные способы сочленения фенилпропановых мономерных звеньев.

Одним из методов получения ГЭР является метод вакуумного выпаривания. Компоненты ГЭР растворяют в воде и выпаривают на роторном испарителе. Существуют и другие способы получения ГЭР: метод лиофильной сушки, измельчения, двухшнековой экструзии, методы с использованием микроволнового или ультразвукового излучения. Метод получения ГЭР не влияет на его физические свойства.

В настоящей работе мы синтезировали ГЭР на основе хлорида холина и лигносульфоната натрия (ЛСН) методом вакуумного выпаривания. Для приготовления ГЭР был взяты хлорид холина массой 0.5 г (0.0036 моль) и ЛСН массой 8.16 г (0.0153 моль). Вещества смешали и растворили в 20 мл раствора соляной кислоты, а затем выпарили на роторном испарителе при постоянных температуре 70°C и давлении 40 мм рт ст, в течение 4 часов, затем центрифугировали. Смешивание реагентов проводили в орбитальном шейкере в течение 20 минут при температуре 60°C и скорости 200 об/мин.

Полученый ГЭР (хлорид холина и ЛСН) был проанализирован методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Waters 600-MS с УФ-детектором Lambda-Max Model 481 LC Sectrophotometer с длиной волны 290 нм на колонке «PSS MCX analytical 1000A» (диаметр 8 мм, длина 300 мм), размер частиц 5 мкм (паспортный рабочий диапазон 0.2—110 кДа), элюент — 0.05 М водный раствор $NaNO_3$, скорость подачи элюента 1 мл•мин$^{-1}$. Для первичной калибровки колонки использовали ее сертификат качества, содержащий эталонную хроматограмму частиц полимера Pullulan (полимер мальтозы) различной молекулярной массы (рис. 3).

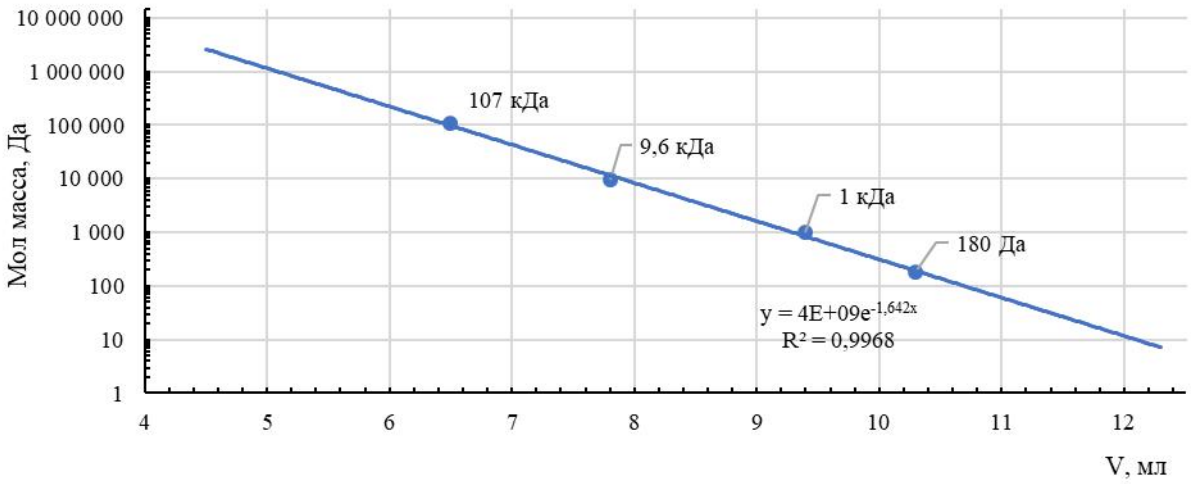


Рис. 3. Калибровка колонки «PSS MCX analytical 1000A»: зависимость молекулярной массы (Да) частиц от объёма прошедшего элюента.

На рис. 4 и 5 представлены данные ГПХ по молекулярно-массовому распределению (ММР) 1 % водного раствора ЛСН и синтезированного ГЭР. ММР водного раствора ЛСН имеет два максимума при 0.6 и 42 кДа, а ММР для синтезированного ГЭР имеет один максимум при 9.5 кДа.

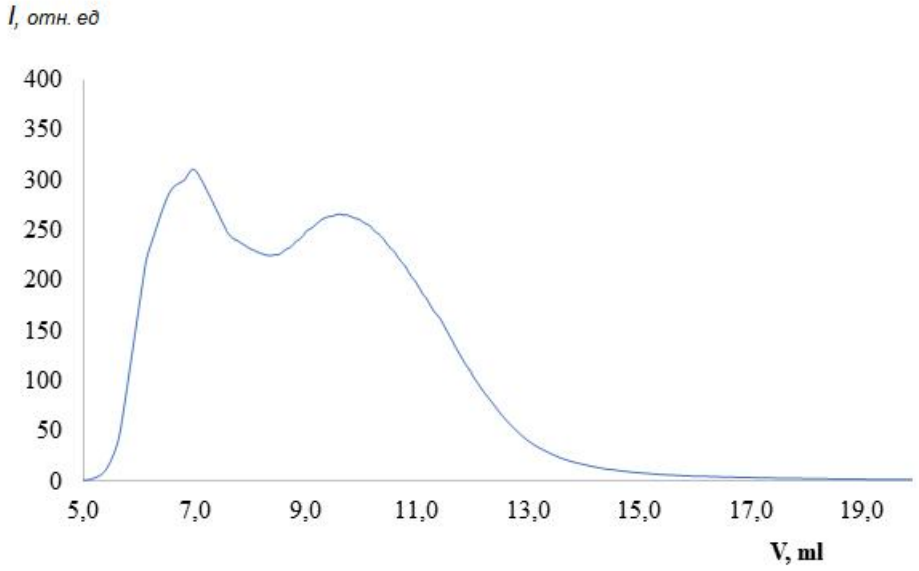


Рис.4. ГПХ водного 1% раствора лигносульфоната натрия.

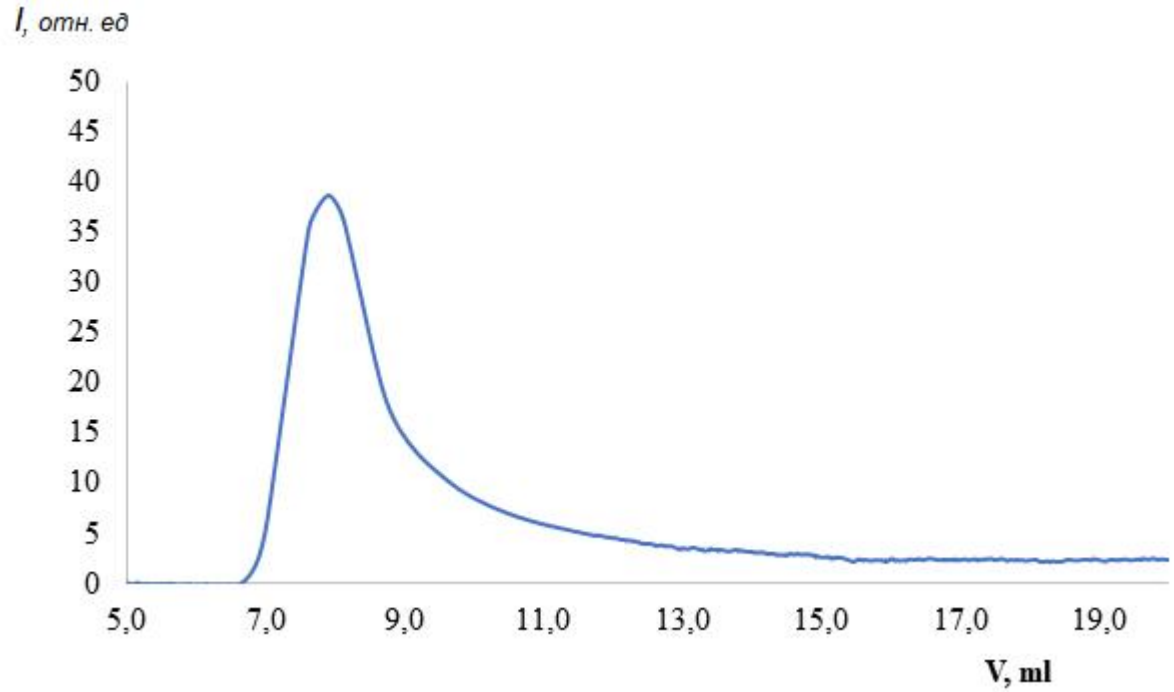


Рис. 5. ГПХ ГЭР на основе хлорида холина и лигносульфоната натрия.

Таким образом, данные ГПХ показывают однородный состав полученного ГЭР на основе лигносульфоната натрия и хлорида холина.

Литература

1. Choi Y. H., van Spronsen J., Dai Y., Verberne M., Hollmann F., Arends I. W., Witkamp G. J., Verpoorte R. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? // Plant physiology. 2011. Vol. 156. N 4. P. 1701-1705.
2. Aydemir D., Ergun M. E., Gulsoy S. K., Ozan Z. E., Gunduz G. Lignin activated carbon obtained by a environmentally friendly green production process using deep eutectic solvents // J. Biofuels. 2023. Vol. 18. P.251-264.
3. О. В. Морозова, И. С. Васильева, Г. П. Шумакович, Е. А. Зайцева, А. И. Ярополов. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии // Успехи биологической химии. 2023. Т. 63. С. 301-348.
4. Lynam J.G., Kumar N., Wong M.J. Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density // Bioresource Technology. 2017. Vol. 238. P. 684–689.
5. Soares B., Tavares D.J.P., Amaral J.L., Silvestre A.J.D., Freire C.S.R., Coutinho J.A.P. Enhanced solubility of lignin monomeric model compounds and technical lignins in aqueous solutions of deep eutectic solvents // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017. Vol. 5. P. 4056-4065.
6. Mamilla J.L.K., Novak U., Grilc M., Likozar B. Natural deep eutectic solvents (DES) for fractionation of waste lignocellulosic biomass and its cascade conversion to value-added bio-based chemicals // Biomass and Bioenergy. 2019. Vol. 120. P. 417-425.
7. Shen X.-J., Wen J.-L., Mei Q.-Q., Che, X., Sun D, Yuan T.-Q., Sun R.-C. Facile fractionation of lignocelluloses by biomass-derived deep eutectic solvent (DES) pretreatment for cellulose enzymatic hydrolysis and lignin valorization // Green Chemistry. 2019. Vol. 21. P. 275-283.

УДК 544.478

Влияние образования Ni-Cr твердых растворов замещения на активность и селективность Pt-Ni-Cr/C катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила

Азаров К.В.,[*,1] Каленчук А.Н.,[1,2] Богдан Т.В.,[1,2] Мишанин И.И.,[1,2] Чернавский П.А.,[1,2] Богдан В.И.[1,2]

**Студент, 3 курс бакалавриата Российскоо государственного университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия*

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: azkrestian@gmail.com

Нанесенные на углеродный носитель триметаллические катализаторы Pt-Ni-Cr исследованы в реакции дегидрирования бициклогексила при 320 ℃ и давлении 1 атм. Методами РФА и магнитометрии установлено, что в данных катализаторах имеет место образование твердых растворов Cr-Ni, с чем, по-видимому, связана их более высокая активность, по сравнению с монометаллическими.

Ключевые слова: жидкие системы хранения водорода, бициклогексил, реакция дегидрирования, Pt-Ni-Cr/C катализаторы, углеродный носитель Сибунит, твердые растворы замещения Ni-Cr, РФА, магнитометрия.

Одним из перспективных способов хранения и транспортировки водорода является использование систем на основе жидких органических субстратов, способных к обратимым реакциям гидрирования-дегидрирования (арен/нафтен), с высокой емкостью по водороду (выше 7 мас. %). Процессы насыщения арена (гидрирование) и извлечения водорода из нафтенового аналога (дегидрирование) требуют разработки и применения эффективных каталитических систем, которые обеспечивают полную и селективную конверсию субстратов в прямой и обратной реакции при полном отсутствии побочных реакций (крекинга, гидрогенолиза и т.д.).

Наибольшую активность в каталитических реакциях гидрирования проявляют гетерогенные катализаторы на основе Ni, Pt и Pd [1], в то время как дегидрирование циклоалканов наиболее эффективно происходит на Pt-катализаторах. Однако требование снижения содержания благородных металлов без потери активности катализаторов стимулирует поиск новых походов к их разработке. В частности, возможно сплавление активного благородного металла (Pt, Pd) с другими, более дешевыми. При образовании сплава, как правило, происходит изменение электронного состояния металлов и изменение каталитических мвойств [2]. В качестве дешевых компонентов сплава используют *d*-металлы, повышающие как каталитическую активность катализатора (Fe, Ni, Co, Ag и другие), так и их коррозионную стабильность (Cr, V, Mn). Увеличение каталитической активности может происходить вследствие изменения размеров и формы металлических наночастиц, формируемых на носителе, а также изменения природы и степени покрытия поверхности [3-5].

Настоящая работа связана с поиском эффективного катализатора дегидрирования, как ключевой стадии выделения водорода. Исследовали одно-, двух- и трёхкомпонентные металлические системы на основе Pt, Ni и Cr, нанесённые на аморфный углеродный носитель Сибунит. Содержание никеля в катализаторах составляло 3 масс %, хрома – 1.5 масс.%,

платины – 0.1 масс.%. Для получения трёхкомпонентных катализаторов Pt/Cr/Ni/C, Pt/Ni/Cr/C и Pt/(Ni-Cr)/C, водный раствор H_2PtCl_6 x6H_2O наносили на термически обработанные подготовленные двухкомпонентные Ni-Cr/C катализаторы, которые отличались порядком нанесения Ni и Cr.

Фазовый состав катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с использованием Cu Kα–излучения (λ = 1.5406 А) с графитовым монохроматором в режиме пошагового сканирования (шаг 0.1°, экспозиция на точку − 5 с). Интервал съёмки 10°–60° (2Θ).

Химические превращения в катализаторах в процессе восстановления исследовали магнитометрическим методом в условиях *in situ*. Катализатор в количестве 0.02 г помещали в проточный кварцевый реактор, являющийся измерительной ячейкой вибрационного магнитометра, восстанавливали в токе водорода 50 мл/мин при скорости нагрева 8°/мин до 600°С и выдерживали при этой температуре 30 мин. Затем охлаждали реактор до комнатной температуры, фиксируя изменения намагниченности с частотой 1 Гц при внешнем поле 3 кЭ. Из полученных данных находили температуры Кюри ферромагнитных компонентов катализаторов.

Активность катализаторов оценивали в реакции дегидрирования бициклогексила после 4 часов проведения реакции в проточном реакторе при температуре 320°С и атмосферном давлении (табл. 1). Обнаружено, что диспергирование каталитически активной Pt поверх Ni-Cr/C композита привело к заметному возрастанию конверсии бициклогексила и селективности по бифенилу (более чем на 10%), по сравнению с монометаллической системой Pt/C.

Таблица 1. Активность катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила (T = 320 °С, p =1 атм, V_L=2,8 ч$^{-1}$)

Катализатор*	Конверсия, X% (±5%)	Селективность, S%		TOF, (ммоль(H_2)/гр(Pt)*мин)
		$C_{12}H_{16}$	$C_{12}H_{22}$	
Pt/C	55	32	68	1012
Pt/Ni/Cr/C	62	16	84	1108
Pt/Cr/Ni/C	73	11	89	1139
Pt/(Cr-Ni)/C	72	8	92	1157

* С = Сибунит

На рис. 1 представлены дифрактограммы никелевого и триметаллических катализаторов. Дифрактограммы, независимо от состава, практически идентичны и неотличимы от однокомпонентного катализатора Ni/C. Это связано, во-первых, с тем, что никель в массовом отношении является основным металлическим компонентом катализаторов, а во-вторых, с тем, что для никеля характерно образование крупных металлических частиц, тогда как для платины и хрома характерно высокодисперсное состояние [3]. Однако на дифрактограмме триметаллических катализаторов было обнаружено смещение центра тяжести рефлекса 200 Ni в сторону меньших углов на 0.2° по сравнению с катализатором Ni/C. Аналогичное смещение наблюдается для рефлекса 111. Эти смещения мы связываем с образованием твердого раствора замещения хрома в никеле Cr_xNi_{1-x}. Образование твердых растворов Cr_xNi_{1-x} приводит к увеличению периода кристаллической решётки Ni. Ширина рефлексов указывает на то, что образуемый твердый раствор Cr_xNi_{1-x} имеет неупорядоченную структуру, в котором имеются области с различным содержанием хрома.

Образование твердого раствора Cr_xNi_{1-x} также подтверждено методом магнитометрии. Происходит снижение температуры Кюри на триметаллическом катализаторе Pt/Ni/Cr/C, по сравнению с однокомпонентным никелевым катализатором Ni/C (рис. 2): если для никелевого катализатора температура Кюри составляет 350 ℃, то для триметаллического – 328 ℃. В случае ферромагнитных металлов подобный эффект происходит при внедрении в

их структуру немагнитных элементов, в данном случае происходит внедрение атомов хрома в структуру металлического никеля.

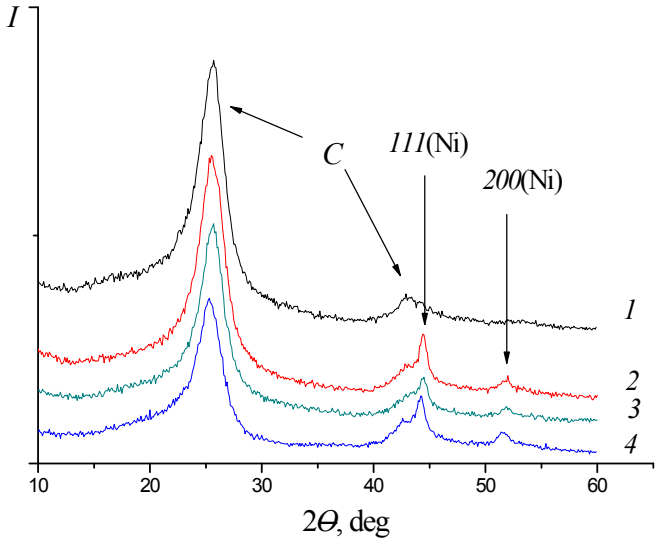


Рис. 1. Дифрактограммы углеродного носителя (С) и катализаторов:
1 – С; 2 – Ni/C; 3 – Pt/Cr/Ni/C; 4 – Pt/Ni/Cr/C.

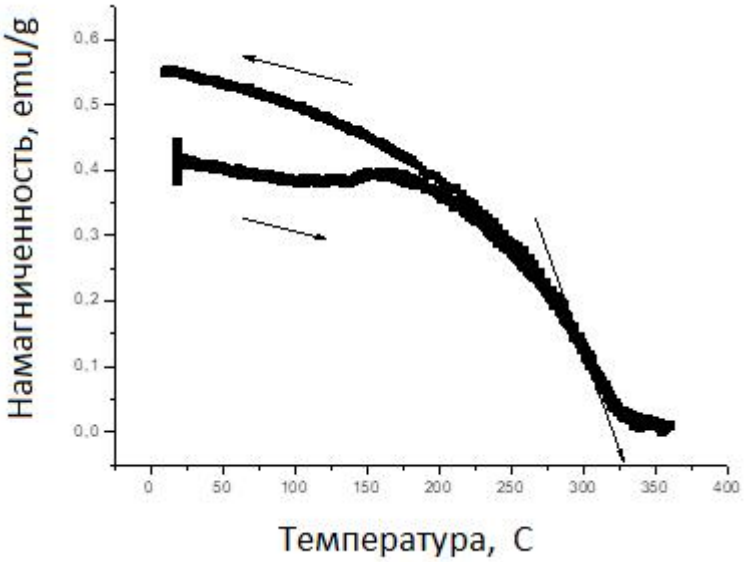


Рис. 2. Определение температуры Кюри катализатора Pt/Ni/Cr/C
магнитометрическим методом.

Таким образом, в триметаллических Pt-Ni-Cr катализаторах происходит образование никель-хромовых твердых растворов замещения. По-видимому, этот фактор играет ключевую роль в повышении активности исследуемых платиносодержащих триметаллических каталитических систем по сравнению с моно- и биметаллическими. Вероятно, образование термодинамически более стабильного никель-хромового твердого раствора препятствует образованию платино-никелевого, что исключает дезактивацию частиц платины никелем и способствует повышению её дисперсности. Все эти факторы

способствуют росту конверсии на триметаллических катализаторах в реакции дегидрирования бициклогексила, по сравнению с моно- и биметаллическими [5].

Литература

1. Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И. Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 897-916.
2. Богдан Т.В., Каленчук А.Н., Коклин А.Е., Богдан В.И. Формирование активных центров $Pt^{\delta+}/Pt^0$ в реакции дегидрирования бициклогексила на Ni—Cr-композитах, нанесенных на углеродный носитель // Изв. Акад. наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. N 11. С. 2591-2600.
3. Богдан Т.В., Каленчук А.Н., Максимов С.В., Богдан В.И. Структура поверхности Pt-Ni-Cr/C-катализаторов // Журнал Физической Химии. 2021. Т. 95. N 3. С. 426-433.
4. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Effect of surface hydrophilization on Pt/Sibunite catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. P. 6191-6196.
5. Bogdan V.I., Kalenchuk A.N., Chernavsky P.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kustov L.M. Synergistic effect of metal components of the lowloaded Pt-Ni-Cr/C catalyst in the bicyclohexyl dehydrogenation reaction // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. N 27. P. 14532-14539.

УДК 544.478

Каталитическая конверсия ацетона в сверхкритических условиях на станнате и титанате бария $BaMO_3$ (M = Sn, Ti)

Азаров К.В.,[*,1] Саварец А.Р.,[1] Ивакин Ю.Д.,[2] Богдан Т.В.,[1,2] Мащенко Н.В.,[1] Коклин А.Е.,[1] Богородский С.Э.,[1] Федосеев Т.В.,[1] Богдан В.И.[1,2]

**Студент, 3 курс бакалавриата Российскоо государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, Россия*

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Российской Академии наук, Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: azkrestian@gmail.com

В условиях термопаровой обработки синтезированы образцы станната и титаната бария. Полученные соединения охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, СЭМ, БЭТ. Исследована каталитическая активность образцов в конверсии ацетона в сверхкритических условиях (при 300 и 400 ºС). Для станната и титаната бария характерна высокая удельная активность и высокая селективность (более 60 %) по продуктвм C_6 (окисям мезитила и изомезитила). Установлено, что на титанате бария с более развитой поверхностью конверсия ацетона 20 %, а станнате бария с менее развитой поверхностью – до 5 %. Однако рассчитанная удельная активность выше для станната бария.

Ключевые слова: станнат бария, титанат бария, синтез, термопаровые условия, катализатор, альдольно-кротоновая конденсация, ацетон, сверхкритические условия.

Альдольной конденсацией ацетона получают ряд ценных для промышленности продуктов: диацетоновый спирт, изомерные окиси мезитила, форон, изофорон, 3,5-ксиленол и 2,3,5-триметилфенол [1]. Использование гетерогенного катализатора для этой реакции представляет значительный интерес с точки зрения экологической безопасности [2]. Ранее станнаты щелочно-земельных металлов были использованы как катализаторы для альдольно-кротоновой конденсации ацетона с целью получения ценных продуктов: окиси мезитила и форонов [1–3], для совместной трансформации ацетона и изопропилового спирта в сверхкритических условиях [4–5], а также для конверсии этанола [6]. Было показано, что использование сверхкритических условий позволяет избегать закоксования поверхности катализатора и позволяет повысить производительность катализатора на более длительное время [1–3].

В настоящей работе методами термопаровой обработки были синтезированы образцы станната и титаната бария, исследованы их физико-химические и каталитические свойства в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

Синтез станната и титаната бария выполнен методом термопаровой обработки (ТПО) смеси оксидов бария и олова/или титана. В условиях ТПО при температуре до 374 °С образование продукта происходит в автоклаве из сухих реагентов в среде равновесного водяного пара. Условия синтеза образцов станната и титаната бария в условиях ТПО: температура 350°С, время выдержки 18 ч, давление насыщенных паров – 17 МПа. Синтезированный продукт промывали раствором уксусной кислоты, и далее дистиллированной водой. После промывки образец сушили в сушильном шкафу.

По данным РФА полученные образцы станната и титаната бария кристалличны и монофазны (рис. 1–2). Удельная площадь поверхности синтезированных образцов, определенная методом БЭТ, составляет 5.27 $м^2/г$ для $BaSnO_3$, и 34.83 $м^2/г$ для $BaTiO_3$.

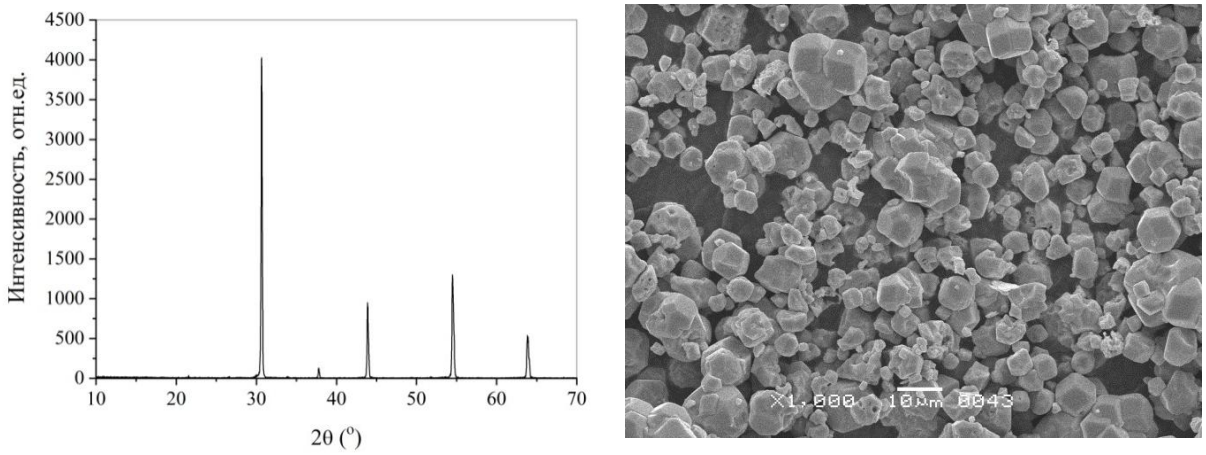


Рис. 1 Дифрактограмма и микрофотография СЭМ образца станната бария, полученного методом ТПО.

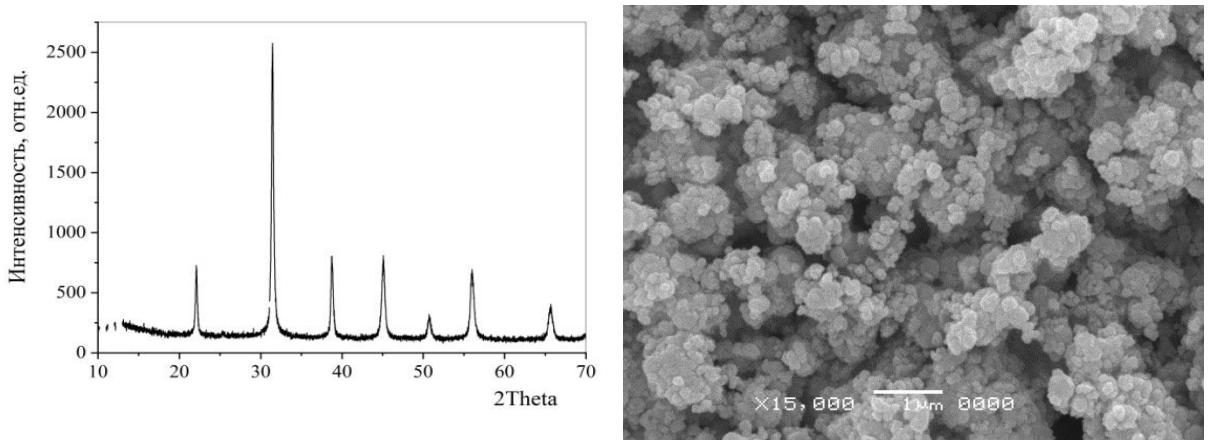


Рис. 2 Дифрактограмма и микрофотография СЭМ образца титаната бария, полученного методом ТПО.

Полученные катализаторы прессовали пресс-формой, полученную таблетку грануировали и просеивали через сита. Для проведения каталитических экспериментов использовали трубчатый реактор проточного типа из нержавеющей стали объемом 5 мл и внутренним диаметром 4 мм при температуре 400 °С и давлении 12.0 МПа. Навеску катализатора массой 0.20 г помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Весовое соотношение катализатора к кварцу составляло около 1:40. Реакционный субстрат (ацетон) подавали со скоростью 25 мл/мин при температурах 300 и 400 ºС и давлении 110 атм. Каждую пробу отбирали в течение получаса, эксперименты проводили в течение 150 минут с момента времени выхода на необходимую температуру. Первую пробу собирали через 30 минут после выхода на температуру. Хроматографический анализ жидких и газовых проб проводили с использованием хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.

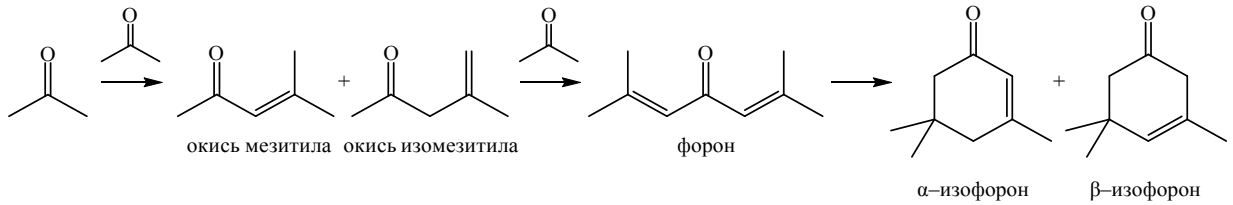


Рис. 1. Схема альдольно-кротоновой конденсации ацетона с образованием продуктов: C_6 (окисей мезитила и изомезитила) и C_9 (форона и изофоронов).

Каталитические превращения ацетона схематически представлены на рис. 1. На первой стадии ацетон димеризуется до диацетонового спирта, из которого при отщеплении молекулы воды в условиях реакции получаются продукты C_6 (окиси мезитила и изомезитила). Далее происходит присоединение третьей молекулы ацетона и последующая циклизация образующегося форона в изофороны (продукты C_9).

В ходе каталитического эксперимента кристаллические станнат и титанат бария демонстрируют устойчивую в течение времени конверсию ацетона. Каталитические результаты на $BaTiO_3$ при 300 ºС при общей конверсии ацетона около 20% показывают высокую селективность по C_6 – изомерным окисям мезитила – порядка 90% (таблица 1). При увеличении температуры реакции до 400 ºС конверсия ацетона возрастает в 2 раза, но селективность по C_6 продуктам снижается до 50% и увеличивается выход продуктов C_9 и C_{9+}. Активность катализатора не изменяется во времени, и можно сделать вывод об отсутствии фазовых изменений на $BaTiO_3$ в течение реакции.

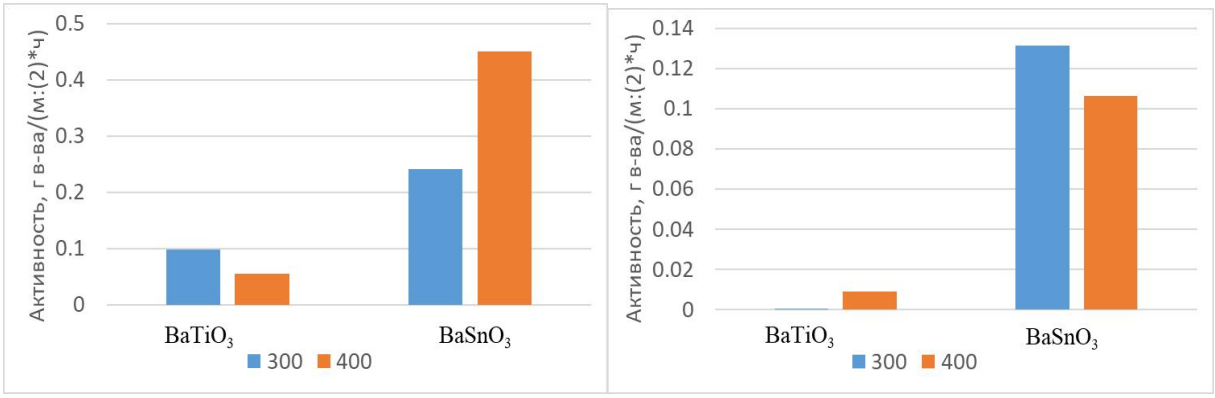
Таблица 1. Результаты анализа продуктов конденсации ацетона на катализаторе $BaTiO_3$

Время, мин	Условия	Конверсия, %	Селективность, (%)		
			C_6 (окиси изомезитила и мезитила)	C_9 (β-изофорон, форон, α-изофорон)	C_{9+} (мезитилен и Другие ароматические соединения)
90	300 °С, 110 атм	17.4	91.5	8.5	5.9
90	400 °С, 110 атм	38.8	48.3	27	24.7

Меньшая конверсия ацетона на станнате бария обусловлена прежде всего малой площадью поверхности образца. Аналогично титанату бария, повышение температуры увеличивает конверсию ацетона (с 1.6 до 4.6 %) (таблица 2). Для станната бария также характерна высокая селективность по окисям мезитила.

Таблица 2. Результаты анализа продуктов конденсации ацетона на катализаторе $BaSnO_3$

Время, мин	Условия	Конверсия, %	Селективность, (%)		
			C_6 окиси изомезитила и мезитила	C_9 β-изофорон форон α-изофорон	C_{9+} мезитилен и другие
90	300 °С, 110 атм	1.6	68.4	16.1	14.5
90	400 °С, 110 атм	4.6	75.8	18.0	6.2



А **Б**

Рис. 3. Удельная активность станнатов и титанатов бария при температурах 300 и 400 ℃: **А** – в реакции образования окисей мезитила; **Б** – в реакции образования форона и изофоронов.

Однако, при сопоставлении удельной активности станнат бария показывает большую активность, чем титанат. На рис. 3 представлена удельная активность титаната и станната бария в реакциях образования окисей мезитила и форонов. Удельная активность катализаторов растёт с увеличением температуры. Титанат бария демонстрирует значительно меньшую удельную активность по продуктам альдольно-кротоновой конденсации: как по окисям мезитила, так и по форонам, что демонстрирует меньшую основность активных центров катализатора.

Литература

1. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Структура и каталитические свойства станната магния в реакции конденсации ацетона // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. N 11. С. 1569-1577.
2. Богдан Т.В., Красников П.А., Смирнов А.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Утилизация ацетона - побочного продукта кумольного производства фенола - альдольной конденсацией на катализаторе $BaSnO_3$ // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. С. 67-73.
3. Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Самоконденсация ацетона на станнате стронция в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т.16. N2. С. 57-62.
4. Саварец А.Р., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Тандемные реакции в системе ацетон-изопропанол на катализаторе $MgSnO_3$ в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. Т. 17. N 4. С. 71–83.
5. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. N 5. С. 1165–1175.
6. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. N 2. P. 218–220.

УДК 669.017.165

Исследование остаточных напряжений гидридообразующего сплава на основе TiFe с помощью FIB–SEM

Ассанова Е.А.,[1] Король А.А.,[1] Задорожный В.Ю.,[1] Статник Е.С.,[1] Клямкин С.Н.[2]
Студент, 2 курс магистратуры
[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
[2]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E–mail: evgeniaassanova@gmail.com

В работе исследуются внутренние напряжения, возникающие в гидридообразующем сплаве на основе интерметаллического соединения TiFe в процессе гидрирования. Работа имеет практическое значение для разработки эффективных методов хранения водорода, так как изучение внутренних напряжений в гидридообразующих сплавах позволяет оптимизировать процессы гидрирования–дегидрирования и повысить долговечность материалов.

Ключевые слова: водородная энергетика, хранение водорода, сплавы–накопители водорода, металлогидридный метод, внутренние напряжения.

Водородная энергетика в настоящее время вызывает большой интерес в связи с постепенным истощением традиционных энергетических ресурсов. В связи с этим остро встает вопрос хранения водорода: использование классических методов его хранения, таких как криогенные системы, баллоны и контейнеры, является малоэффективным и дорогостоящим решением.

Одним из возможных решений является металлогидридный метод обратимого хранения водорода. В этом методе для хранения используются различные сплавы–накопители водорода (СНВ), например, материалы на основе интерметаллического соединения (ИМС) TiFe, способные поглощать до 1,8 масс. % водорода [1].

Формирование гидридной фазы при абсорбции водорода сопряжено со значительным увеличением объема элементарной ячейки, которое может составлять более 20 % [2]. Это приводит к возникновению значительных внутренних напряжений в СНВ, что, в свою очередь, постепенно разрушает материал в процессе циклического гидрирования–дегидрирования.

Целью настоящей работы является изучение характера внутренних напряжений при взаимодействии с водородом гидридообразующего сплава на основе ИМС TiFe.

В рамках данной работы было проведено исследование пластины сплава TiFe, полученного методом электродуговой выплавки. Пластина размером 10x10x5 мм была вырезана из слитка элеткроэрозионным методом. Поверхность пластины была подвергнута полировке для последующей оценки остаточных микронапряжений на двулучевом сканирующем электронно–ионном микроскопе Amber (TESCAN, Чехия) с приставкой FIB–SEM по методике, описанной в работе [3]. Гидрирование образца проводили объемным методом на установке типа Сивертса.

При исследовании образца был получен набор углублений, протравленных ионным пучком (Рис. 1, *а*), в плоскости поверхности (XoY). Значения остаточных напряжений в двух направлениях на глубине до 400 мкм (Рис. 1, *б–в*) говорят о проявлении как растягивающих, так и сжимающих напряжений (отрицательные и положительные значения соответственно). В плоскости XoY в основном наблюдаются растягивающие внутренние напряжения, а наблюдаемые сжимающие внутренние напряжения не превышают 500 МПа. При исследовании образца после частичного гидрирования наблюдаются только сжимающие внутренние напряжения (Рис. 1, *г–д*), достигающих максимального значения на глубине 200

мкм. Эти напряжения были практически симметричными, что характерно для процессов, протекающих при гидростатическом сжатии. Так как концентрация поглощенного водорода в образце мала, он растворился преимущественно в поверхностном слое, вызывая тем самым его объемное расширение. В то же время объем оставшейся части образца не изменялся, ограничивая «распухание» материала, что в итоге приводит к возникновению сжимающих внутренних напряжений.

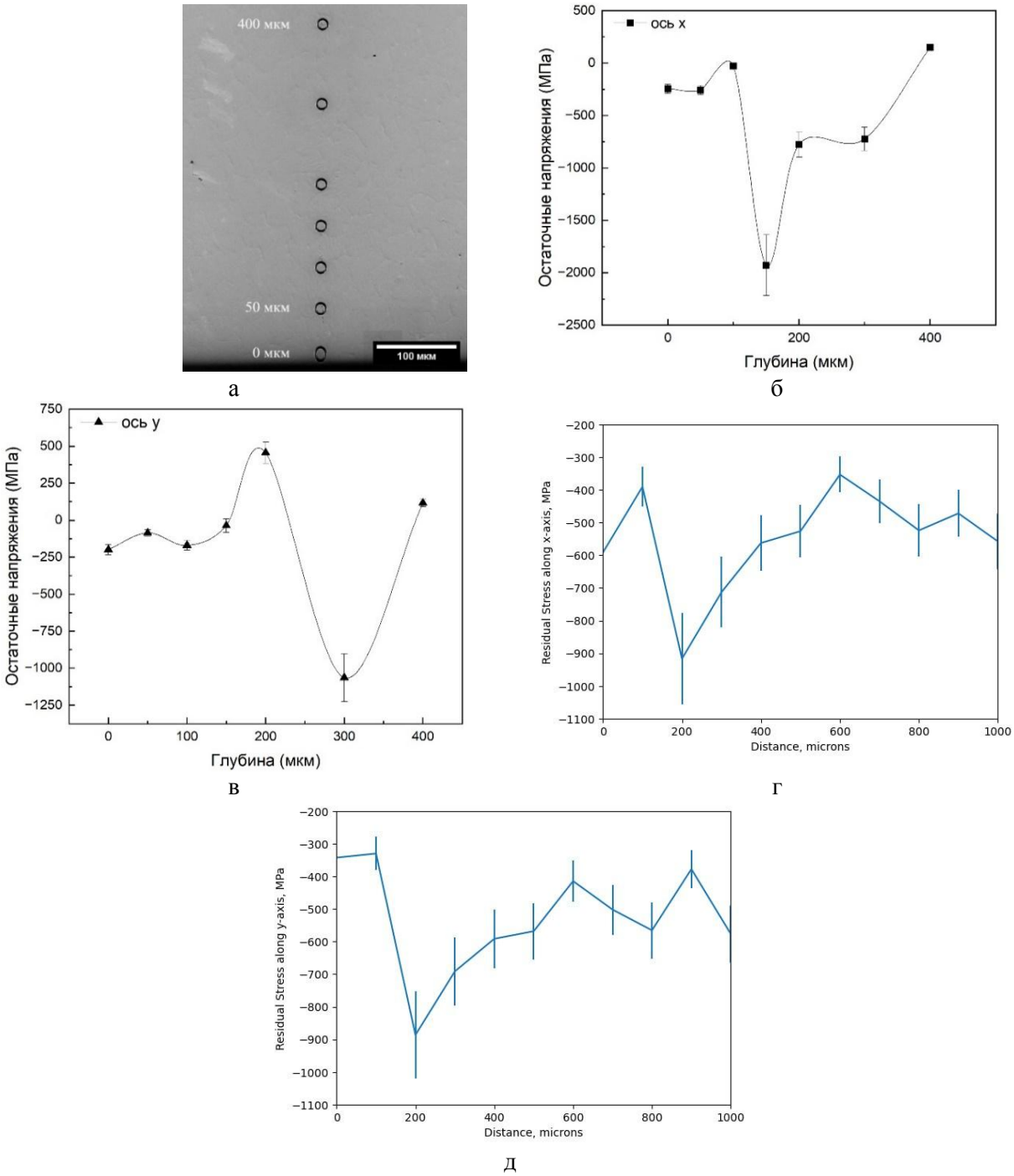


Рис. 1. Типичное изображение поверхности исследуемого материала с местами исследования остаточных напряжений (*а*), графическое представление значений остаточных напряжений в осях X и У соответственно до гидрирования (*б–в*) и после (*г–д*).

Литература

1. Liu H., Zhang J., Sun P. et.al. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: Structure, processes, properties, and applications // J. Energy Storage. 2023. Vol. 68. 107772.
2. Авдюхина В.М., Ревкевич Г.П., Змиенко Д.С., Кацнельсон А.А. Характер изменения упругих напряжений в гидрированных сплавах палладий–медь // Альтернативная энергетика и экология. 2005. N7. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/harakter-izmeneniya-uprugih-napryazhenii-v-gidrirovannyh-splavah-palladiy-med.
3. Lunt A.J.G., Korsunsky A.M. A review of micro–scale focused ion beam milling and digital image correlation analysis for residual stress evaluation and error estimation // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 283. P. 373–388.

УДК 621.6

Влияние никель-графеновой добавки на кинетику поглощения водорода интерметаллидом $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$ в присутствии примеси воздуха

Ахременков Б.В.
Аспирант, 3 год обучения
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия
E-mail: abv@icp.ac.ru

Показано, что введение добавки графеноподобного материала с нанесенными на него наночастицами никеля (Ni/ГПМ) улучшает кинетику поглощения водорода интерметаллидом $LaNi_{4.45}Al_{0.55}$ из водород-воздушной смеси (5 % воздуха).

Ключевые слова: графеноподобный материал, катализатор, композит, водород, газовая смесь, водородная энергетика

На фоне глобальных усилий по сокращению антропогенных выбросов парниковых газов и достижению углеродной нейтральности водород приобретает всё большую значимость как один из краеугольных камней низкоуглеродной энергетики будущего. Учитывая высокую энергетическую плотность водорода (около 33.3 кВт·ч/кг H_2), использование его как энергоносителя представляет собой перспективное направление для диверсификации существующей структуры источников энергии в существующем энергобалансе и, как следствие, снижения зависимости от ископаемых видов топлива. Важнейшими аспектами, обусловливающими рост интереса к использованию водорода, являются его способность обеспечивать долгосрочное хранение энергии, возможность интеграции в различные новые отрасли (помимо существующих, например, производства аммиака и метанола), а также комплементарность с существующими объектами генерации и сопутствующей инфраструктуры.

Достижение нулевого уровня выбросов парниковых газов при производстве водорода возможно только при комбинировании возобновляемых источников энергии и электролиза воды, что сопряжено с использованием дорогостоящего оборудования и высокими энергозатратами (более 50 кВт·ч/кг H_2) [1]. Учитывая широкое распространение газовой инфраструктуры и возможность производства водорода с использованием в качестве исходного сырья природного газа, основным компонентом которого является метан, особый интерес представляют методы прямого разложения метана [2] в результате протекания реакции:

$$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C\downarrow \quad (1)$$

Поскольку продуктами реакции (1) являются только водород и сажа, производство водорода с ее использованием не сопровождается выбросами парниковых газов, а энергозатраты на ее проведение плазменном пиролизом не превышают 18 кВт·ч/кг H_2 [3]. Таким образом, производство водорода прямым разложением метана может стать важным промежуточным этапом на пути развития водородной энергетики в России, обладающей развитой инфраструктурой добычи, транспортировки и переработки природного газа.

Вместе с тем, существующие технологии получения водорода из природного газа путём прямого разложения метана по реакции (1) не позволяют достичь полной конверсии. Поэтому необходимо использование методов выделения водорода из метан-водородных газовых смесей. Одним из таких методов, сочетающих простоту аппаратурного оформления,

высокую селективность и умеренные значения рабочих давлений и температур, является использование металлогидридов [4].

В соответствии с существующими требованиями к составу горючего природного газа [5], в его составе допускается содержание кислорода – не более 0.05 мол. %, диоксида углерода – не более 8.5 мол.%, азота – не более 15% мол.%, метана – не менее 75 мол.%. Таким образом, в продуктах реакции (1) не исключено присутствие кислорода, дополнительным источником которого также может стать диссоциация CO_2 в ходе пиролиза [6]. С учётом того, что известно о негативном влияния кислорода на сорбционные характеристики гидридообразующих сплавов различных типов [4], целью настоящей работы являлась количественная оценка данного нежелательного эффекта и поиск путей его минимизации.

В качестве базового исследуемого сплава выбран $LaNi_{4.45}Al_{0.55}$, который может эксплуатироваться при давлениях, близких к атмосферному [7]. Выплавка сплава проводилась методом вакуумно-дуговой плавки в медном, охлаждаемом водой кристаллизаторе, в атмосфере очищенного аргона. Для обеспечения гомогенности слитка, проводили 2–3 повторных переплава. Никель-графеновую (Ni/ГПМ) добавку к базовому сплаву готовили по методике, описанной в работе [8], с тем изменением, что перед восстановлением в среде водорода при температуре 350 °C была добавлена стадия отжига в среде аргона при температуре 850 °C для повышения чистоты добавки. Введение добавки Ni/ГПМ в количестве 2±0.01 масс. % осуществляли путем ее механического смешения с порошком сплава.

Фазовый состав сплава и продукта его гидрирования анализировали с использованием порошкового дифрактометра (AERIS / Malven PANalytical B.V.); CuK_{α} излучение, диапазон Брэгговских углов 2θ = 10–90°. Полученные дифрактограммы обрабатывали с помощью пакета программ GSAS для профильного анализа по методу Ритвельда. Для образца добавки Ni/ГПМ также было проведено исследование распределения частиц никеля на поверхности графеноподобного материала, с использованием растрового электронного микроскопа Zeiss Auriga.

Водородсорбционные характеристики образцов на чистом водороде и водород-воздушной смеси измеряли на волюметрической установке типа Сивертса. Перед проведением экспериментов образец активировался путем вакуумного нагрева до температуры 150 °C с последующим насыщением водородом при начальном давлении 20.6±0.5 абс. атм и температуре 25 °C. Активационные циклы повторяли ло воспроизводимости кинетических кривых абсорбции водорода, рассчитанных по падению давления в замкнутой системе «автоклав с образцом – буферная емкость». После измерения кинетики абсорбции чистого водорода образец снова вакуумировали при соответствующей температуре нагрева и повторяли кинетические измерения на смеси водорода с воздухом, приготовленной в буферной емкости / смесителе в соотношении 19 : 1, что соответствовало содержанию воздуха в водород-воздушной смеси, равному 5 %. Измерения проводили при тех же температуре автоклава с образцом и начальном давлении, что и в экспериментах на чистом водороде.

По данным термогравиметрии (рисунок 1.А) Ni/ГПМ добавок с различным содержанием никеля, остаточная масса образцов находится в удовлетворительном соответствии с содержанием в них никеля. Данные электронной микроскопии и локального элементного анализа (рисунок 1.Б.) показали, что Ni в Ni/ГПМ присутствует в виде отдельных наноразмерных частиц.

Было выявлено, что наличие кислорода в составе исходного газа не изменяет максимально достигаемую водородоемкость базового сплава, но существенно снижает скорость абсорбции водорода (кривые 1 и 2 на рисунке 2.А).

В результате повторения экспериментов на образце с добавкой Ni/ГПМ (2 масс. %) было показано, что использование добавки ускоряет кинетику абсорбции водорода из водород-воздушной смеси (кривые 3 и 4 на рисунке 2.А).

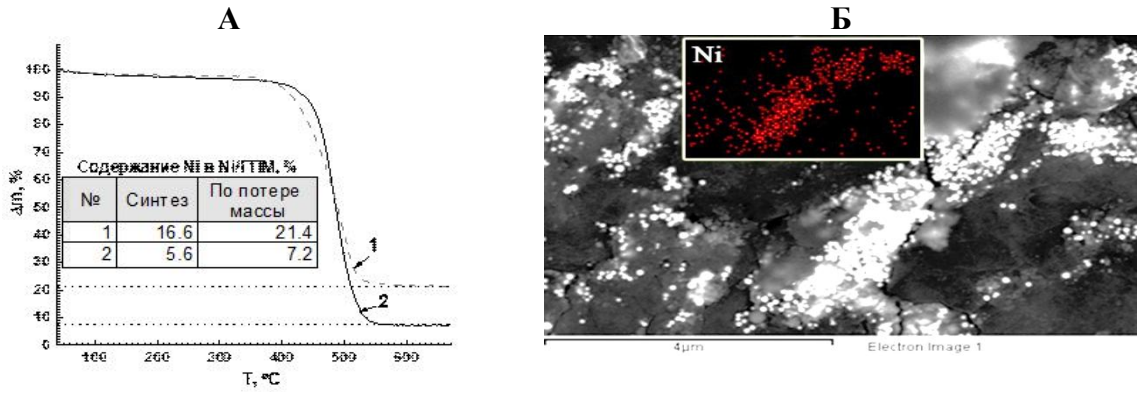


Рис. 1. **А** – Термограмма Ni/ГПМ добавки.
Б – СЭМ изображение образца Ni/ГПМ, содержащего ~20% Ni (кривая 1 на рис. А.). Врезка показывает распределение никеля в образце.

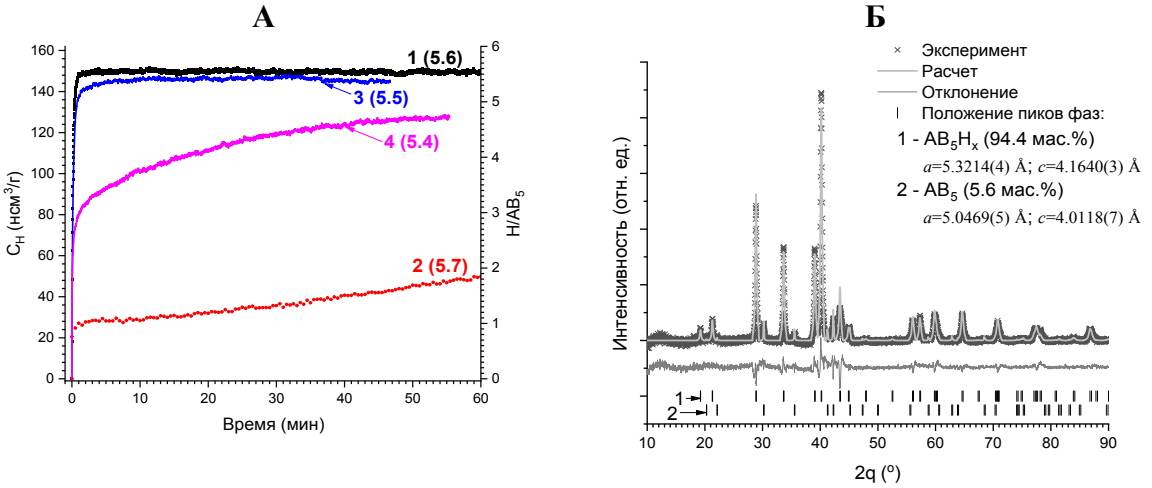


Рис. 2. **А** – Кинетические кривые гидрирования базового сплава $LaNi_{4.45}Al_{0.55}$ (1,2) и сплава с добавкой Ni/ГПМ (3,4) при абсорбции чистого водорода (1,3) и водорода с примесью воздуха (2,4). В скобках у порядкового номера каждой кривой указано равновесное соотношение $H/LaNi_{4,45}Al_{0,55}$ через 10 часов после начала эксперимента.
Б – Дифрактограмма гидрированного образца $LaNi_{4.45}Al_{0.55}$ с добавкой Ni/ГПМ, обработанная программой GSAS.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 2.Б) показали, что гидрирование исходной интерметаллической фазы AB_5 протекает практически полностью с образованием гидрида (94.4 масс. %), сохраняющего гексагональную структуру исходного интерметаллида типа $CaCu_5$ с увеличенным на 15.4% периодом решетки.

Таким образом, подтверждено снижение степени влияния кислорода в составе воздуха на сорбционные характеристики сплава $LaNi_{4.45}Al_{0.55}$ при использовании добавки Ni/ГПМ в количестве 2 масс. %, по сравнению с образцом без добавки.

Литература

1. Петин С.Н. Энергетическая эффективность производства и потребления водорода // Вестник МЭИ. 2019. N 2. С. 29-36.

2. Lee D.H., Kang H., Kim Y., Song H., Lee H., Choi J., Kim K.T., Song Y.H. Plasma-assisted hydrogen generation: A mechanistic review // Fuel Processing Technology. 2023. Vol. 247. Article 107761.

3. Михайлов А.В., Бабич К.И., Обрывалин М.В., Денисов Ю.С. Субботин Д.И. Сравнение энергозатрат на производство водорода методами электролиза и плазменного пиролиза природного газа // I Международная VII Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», 27-29 ноября 2024 г. Доклад 0617.

4. Lototskyy M.V., Tarasov B.P., Yartys V.A. Gas-phase applications of metal hydrides // Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 72. Article 108165.

5. ГОСТ 31371.5-2022 «Газ природный. Определение состава и связанной с ним неопределенности газовой хроматографией. Часть 5. Изотермический метод определения азота, диоксида углерода, углеводородов C_1-C_5 и углеводородов C_{6+}»

6. Li J., Zhang X., Shen J., Ran T., Chen P., Yin Y. Dissociation of CO_2 by thermal plasma with contracting nozzle quenching // Journal of CO_2 Utilization. 2017. Vol. 21. P. 72-76.

7. Tarasov B., Arbuzov A., Mozhzhukhin S., Volodin A., Fursikov P., Davids M.W., Adeniran J., Lototskyy M. Metal Hydride Hydrogen Storage (Compression) Units Operating at Near-Atmospheric Pressure of the Feed H_2 // Inorganics. 2023. Vol. 11. Article 290.

8. Тарасов Б.П., Арбузов А.А., Володин А.А., Можжухин С.А., Клюев М.В. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2017. N 8. С. 43-46.

УДК 544.18

Влияние химической модификации хромофорной группы ретиналь-содержащих белков на электронно-колебательные спектры

Белецан О. Б., Кравченко В. Д., Боченкова А. В.
Аспирант, 1 год обучения
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: beletsanob@my.msu.ru

Исследование фотохимического поведения биологических хромофоров имеет огромное значение для понимания фотоактивируемых биохимических процессов. К настоящему моменту поведение ретиналя при фотовозбуждении, а также его участие в процессах цветного зрения и бактериального фотосинтеза изучены довольно полно. При этом поведение других хромофоров, которые могут замещать ретиналь в родопсине с целью получения новых свойств фотоактивного белка, остаётся актуальным вопросом для экспериментальных и теоретических исследований. В данной работе с помощью современных квантово-химических методов было проведено моделирование однофотонного спектра поглощения протонированного основания Шиффа 3,7,11-триметилдодека-2,4,6,8,10-пентаенальдегида.

Ключевые слова: протонированное основание Шиффа ретиналя, вибронный спектр, электронно-колебательные переходы, модель линейной связи.

Родопсин (Rh) – белок, находящийся в фоторецепторах сетчатки глаза, отвечает за сумеречное (чёрно-белое) зрение. Его структура содержит в себе хромофорную группу – протонированное основание Шиффа 11-цис-ретиналя. При поглощении фотона происходит фотоизомеризация хромофора по связи C_{11}=C_{12}, которая запускает каскад фототрансдукции – процесс, лежащий в основе передачи нервного импульса в зрительную кору. Помимо природного родопсина, могут быть синтезированы его аналоги, в состав таких белков по-прежнему входит белковая часть родопсина, а ретиналь замещён на похожую по структуре органическую молекулу. В рамках данного исследования был выбран один из самых простых представителей аналогов ретиналя – 3,7,11-триметилдодека-2,4,6,8,10-пентаенальдегид. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния химической модификации на фотофизику протонированного основания Шиффа ретиналя.

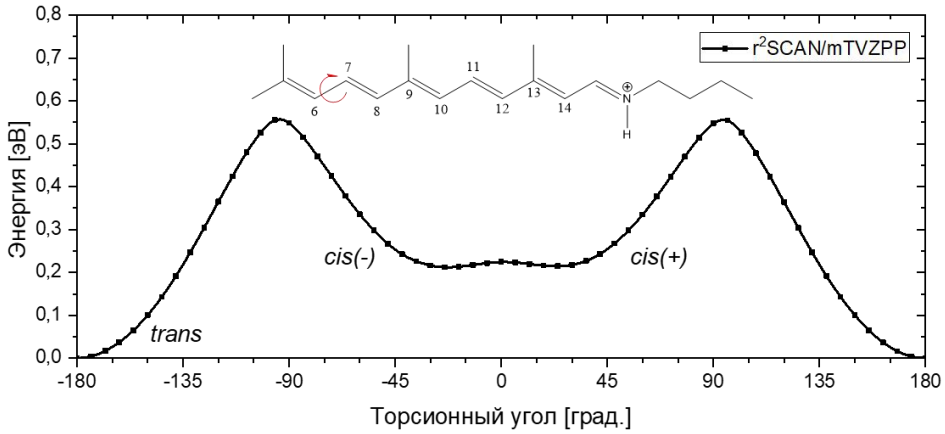


Рис 1. Рассчитанный профиль ППЭ вдоль координаты вращения по одинарной связи C_6-C_7 в основном электронном состоянии модифицированного протонированного основания Шиффа ретиналя.

Потенциал внутреннего вращения вокруг одинарной связи C_6-C_7 в основном электронном состоянии получен в варианте r^2SCAN-3c/mTVZPP (рис. 1). На поверхности основного электронного состоянии найдены множественные минимумы и переходные состояния между ними. Оценены энергии барьеров переходов между минимумами, соответствующими полностью *trans*- и *cis*- конформерами. Дальнейшая оптимизация геометрических параметров и колебательный анализ в основном электронном состоянии проводились с использованием теории возмущений MP2/cc-pVTZ. Расчёты параметров вибронной модели проведены с использованием расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(12,12)/cc-pVTZ. Спектр поглощения был рассчитан с использованием модели линейной связи. Смоделированный профиль поглощения S_0/S_1 используется для интерпретации спектров поглощения, полученных экспериментально при криогенных температурах (рис. 2).

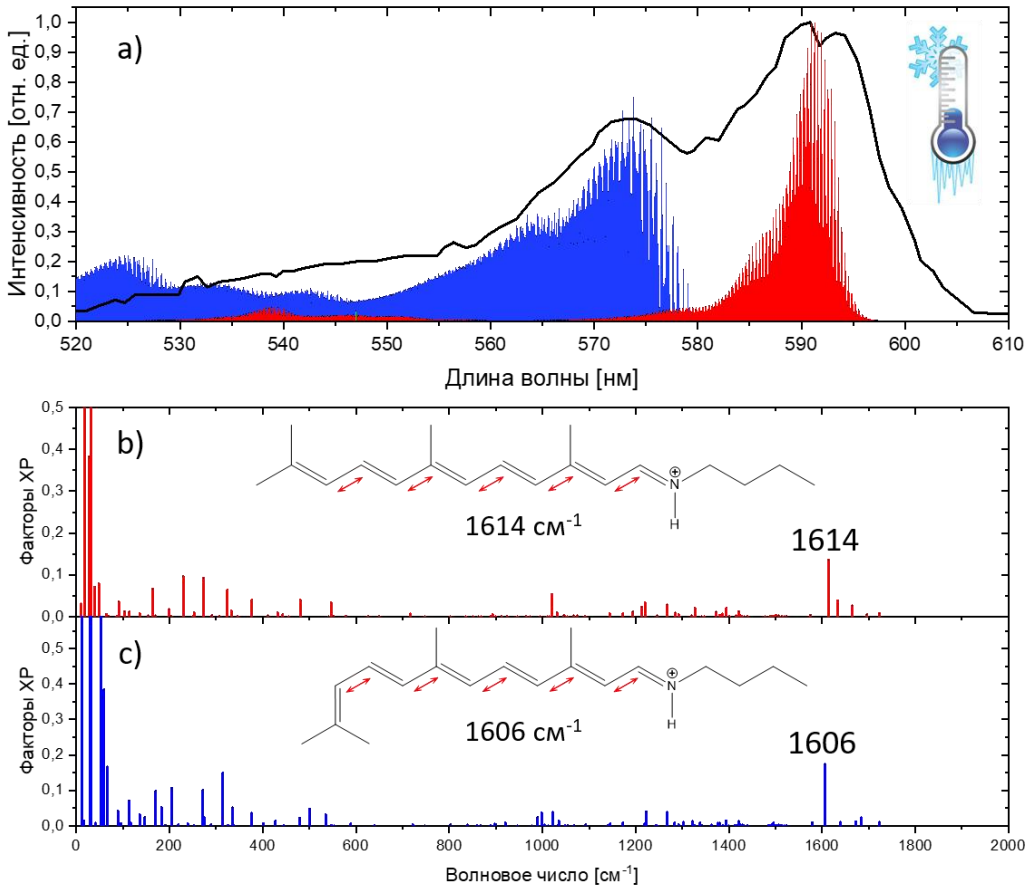


Рис. 2. Сравнение теоретического и экспериментального спектра поглощения модифицированного протонированного основания Шиффа ретиналя (проф. L.H. Andersen, Aarhus University) при температуре 6 K.
(a) Экспериментальный спектр поглощения показан черным, рассчитанный спектр поглощения из *trans*-конформера – красным, из *cis*-конформеров – синим.
(b) Факторы Хуанга-Рис для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ *trans*-конформера.
(c) Факторы Хуанга-Рис для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ *cis*-конформера.

В обоих конформерах активны при фотовозбуждении низкочастотные моды и мода 1614 $см^{-1}$ (1606 $см^{-1}$), связанная с колебанием π-сопряженной системы. Наиболее интенсивный переход сдвинут в красную область и соответствует вертикальному переходу *trans*-конформера. Установлено, что синяя область спектра соответствует электронно-колебательным переходам *cis*-конформеров модифицированного протонированного основания Шиффа ретиналя.

Таким образом, рассчитанный в ходе работы спектр хорошо описывает положения максимумов поглощения, полученных в эксперименте. Две самых ярких полосы соответствуют поглощению трёх конформеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-43-00041) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 535.37:666.3:549.621.9

Получение и характеризация прозрачной керамики на основе гадолиний-иттрий алюминий-галлиевого граната, легированного Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}

Белоусова В.Д.[1,2], Ретивов В.М.[2], Дубов В.В.[2], Карпюк П.В.[2], Комендо И.Ю.[2]
Студент, 2 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: varibelousova@gmail.com

Сложные оксиды со структурой граната состава $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$:RE (GYAGG:RE), активированные ионами Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}, были получены в виде транслюцентных керамик с линейным пропусканием в видимой области более 40% путём спекания в кислородной атмосфере без приложения давления. Исходные порошки были синтезированы методом совместного осаждения с последующей термообработкой. Установлено, что активация различными редкоземельными ионами позволяет управлять люминесцентными свойствами соединений, включая спектральный диапазон и кинетику высвечивания. Данные материалы являются перспективными сцинтилляторами для регистрации ионизирующих излучений, что открывает новые возможности для их применения.

Ключевые слова: керамика, сцинтиллятор, люминесценция, гранат, церий, тербий, европий.

Сложнооксидные соединения со структурным типом граната, активированные редкоземельными элементами, представляют большой интерес для получения прозрачных или транслюцентных сцинтилляционных материалов в виде керамики [1,2], композитов или порошковых покрытий, которые успешно используются для регистрации ионизирующего низкопроникающего излучения. Они находят свое применение, например, в позитронно-эмиссионной томографии. Таким образом, прозрачная сцинтилляционная керамика представляет интерес для практического использования, и исследование различных технологических подходов ее производства является актуальной задачей.

В данной работе были получены порошки $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$:RE (далее GYAGG:RE), активированными ионами RE = Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, и изготовлена керамика на их основе путем измельчения, одноосного прессования и последующего спекания. Гидроксокарбонатные прекурсоры были получены совместным осаждением металлов из смесевых азотнокислых растворов Al, Ga, Y, Gd и соответствующего активатора (Ce, Tb, Eu) раствором гидрокарбоната аммония при среднем pH суспензии 1,8. Растворы одновременно приливали в реакционную ёмкость при постоянном перемешивании, такой подход позволяет равномерно распределять компоненты на уровне ионов и получать однородные по химическому составу и однофазные порошки. Далее они были подвергнуты обработке при температурах свыше 800 °C и измельчению в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Полученные порошки компактировали в плоские цилиндры методом одноосного прессования, после чего спекали в трубчатой печи при температуре выше 1600 ℃ [3] в атмосфере кислорода. Таким образом были получены образцы прозрачной керамики, которые затем шлифовали и полировали для улучшения оптических и люминесцентных свойств, которые были измерены в данной работе.

Все образцы демонстрировали высокую плотность (более 99% от теоретической) и оптическую прозрачность (Рис. 1).

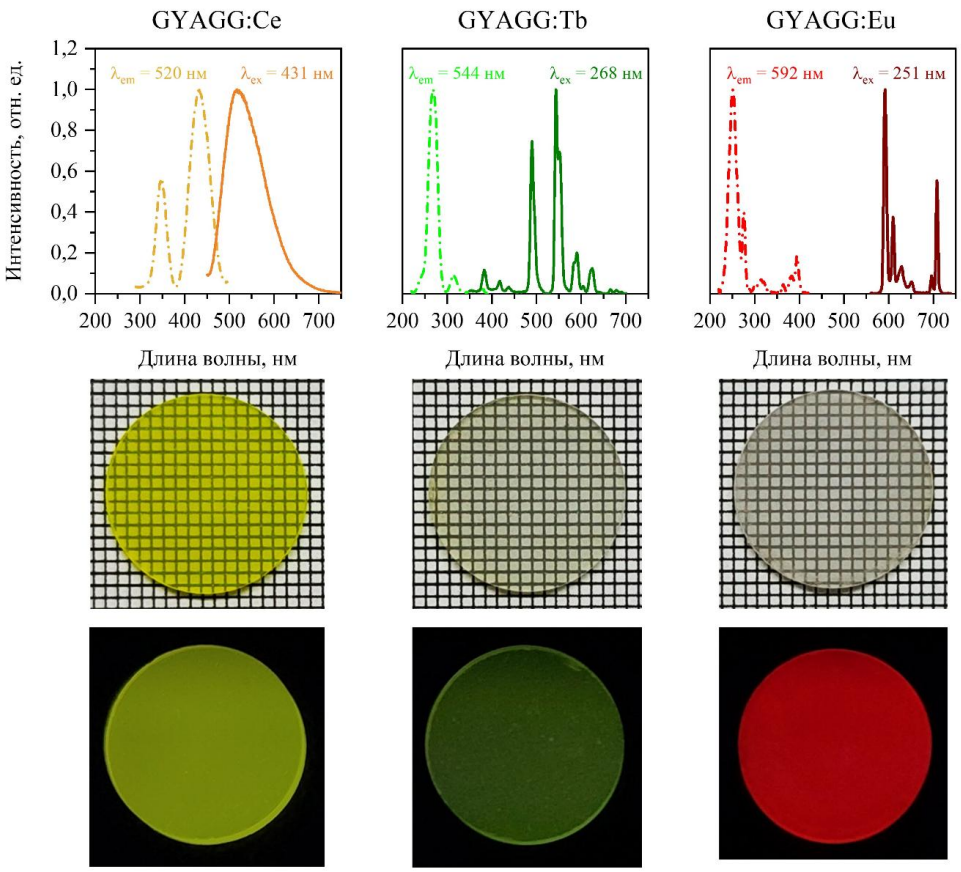


Рис. 1. Первый ряд – спектры фотовозбуждения (штрихпунктирные линии) и фотолюминесценции (сплошные линии) керамик, второй и третий ряды – фотоизображения образцов в видимом и УФ-свете.

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт»; Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт.

Литература

1. Philip O. et al. Scintillation properties of single-crystal and ceramic GGAG(Ce) and ceramic GYGAG(Ce) at temperatures up to 200 °C // 2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC). 2015. P. 1–7.
2. Zhu Y. et al. Scintillation properties of GAGG:Ce ceramic and single crystal // Optical Materials. 2020. Vol. 105. 109964.
3. Dubov V. et al. Customizing the luminescent properties of compositionally disordered ceramics $(Gd, Y, Yb, Tb, Ce)_3Al_2Ga_3O_{12}$: From an ultra-fast scintillator to bright, wide-spectrum phosphor // Journal of Applied Physics. 2024. Vol. 135. N 5. 053104.

УДК 547.992.3:66.094.25+544.47

Гидрирование лигнина на катализаторе Ru/C в водной и неводной среде

Боброва Н.А.,[1,2] Коклин А. Е.,[1] Богдан Т. В.,[1,2] Мишанин И.И.,[1,2] Мащенко Н. В.,[1] Богдан В. И.[1]

Аспирант 1 г/о

[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

[2] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: nat.bobrowa@yandex.ru

Катализатор Ru/C использовали для гидрирования растворов лигнина в проточном реакторе при 250 °C, 9.0 МПа. Растворы лигнина были получены экстракцией порошка гидролизного лигнина в автоклаве при 250 ℃ и давлении 13 МПа в разных растворителях: воде, 1,4-диоксане и н-гексане. Эффективность экстракции уменьшается в порядке вода > 1,4-диоксан > гексан. Состав экстрактов и продуктов гидрирования анализировали методами ВЭЖХ, ГПХ, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Экстракт содержит моно- и олигопроизводные фенолов (гваякол, ванилин, конифериловый спирт и другие). В продуктах после гидрирования отсутствуют производные гваякола и преобладают производные циклогексана.

Ключевые слова: лигнин, гидрогенизация, катализатор Ru/C, экстракция, вода, 1,4-диоксан, н-гексан, сверхкритические флюиды

Лигнин, нерегулярный полимер, содержащийся в клеточных стенках растений, является ключевым компонентом возобновляемого природного сырья. Он играет важнейшую роль в развитии растений и способствует их долговечности и стабильности. Полимер состоит из оксигенированных *п*-пропилфенольных единиц (*п*-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт), сшитых в 3D-структуру. Лигнин представляет интерес для химической промышленности для синтеза различных веществ, таких как фенолы, спирты, эфиры, кислоты, углеводороды, углеродные волокна, адсорбенты тяжелых металлов, а также для разработки новых композиционных материалов. Основным ограничением для широкого применения лигнина является его высокая химическая стабильность, поэтому особенно важно разработать методы деполимеризации лигнина с целью получения ряда платформенных молекул и их последующего использования. Как правило, процессы обработки лигнина включают несколько стадий, в том числе деполимеризацию и каталитический гидрогенолиз – с использованием воды, апротонных растворителей – в суб- и сверхкритических условиях.

В гетерогенном катализе сверхкритические флюиды (СКФ) могут растворять продукты уплотнения и удалять их с поверхности катализатора, тем самым продлевая срок службы гетерогенных контактов. В сверхкритическом состоянии углеводороды могут смешиваться с молекулярным водородом в любых пропорциях, что способствует ускорению процесса гидрирования в гетерогенно-каталитических процессах. Сверхкритическая флюидная экстракция – распространенный метод экстракции, используемый в аналитических и препаративных целях. Таким образом, использование СКФ для экстракции и деполимеризации лигнина имеет ряд преимуществ, которые способствуют проведению процесса эффективно и безвредно для окружающей среды.

Предыдущие исследования на Pt/C и Ru/C катализаторах [1-3] показали, что олигомерные фенольные фрагменты лигнина и его мономерные единицы подвергаются исчерпывающему гидрированию на рутениевом катализаторе.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование результатов гидрирования на катализаторе Ru/C водных и неводных экстрактов лигнина, содержащих растворимые мономерные и олигомерные фрагменты. Экстракты для гидрирования были получены путем обработки порошка гидролизного лигнина в автоклаве в следующих растворителях: воде, 1,4-диоксане и *н*-гексане. Получение экстрактов и их последующее каталитическое гидрирование проводились в соответствии с методиками, описанными в работе [4]. Экстракцию лигнина в автоклаве проводили при 250 ºС и давлении 9 МПа. Эти условия соответствуют субкритическому состоянию воды и сверхкритическому состоянию 1,4-диоксана и н-гексана (табл. 1). Далее полученные экстракты отфильтровывали от твердого остатка. Гидрирование на катализаторе Ru/C полученных экстрактов лигнина осуществляли в проточной установке (1 г катализатора, 250 °С, давление 13 МПа). Продукты превращения анализировали методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ВЭЖХ.

Таблица 1. Критические параметры используемых растворителей.

	Вода	1,4-диоксан	н-Гексан
Критическая температура, ºС	374	313	235
Критическое давление, МПа	22	5	3

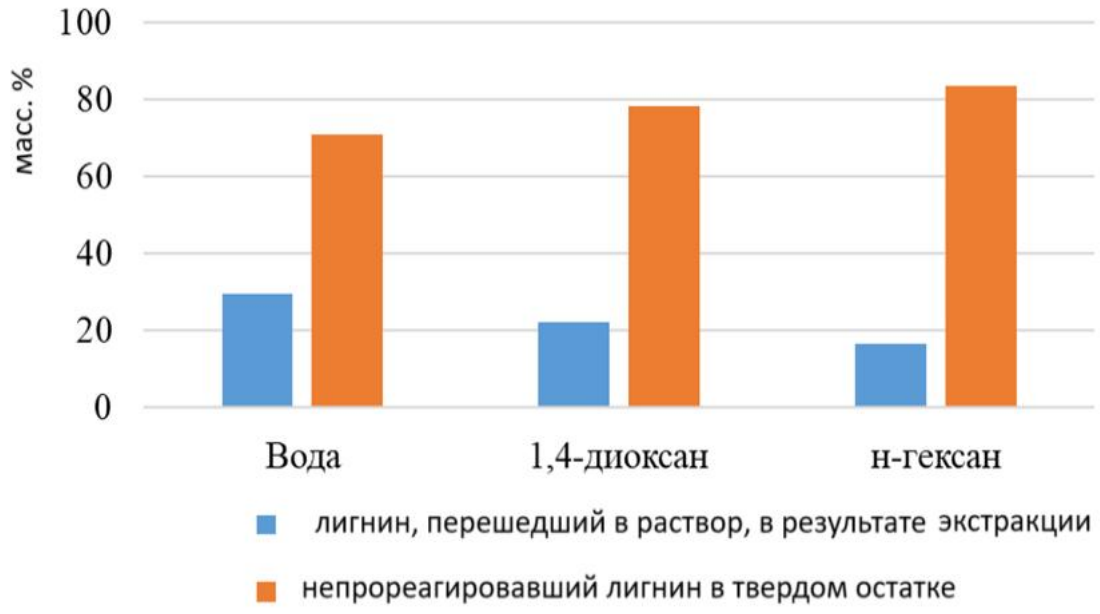


Рис. 1. Сравнительные диаграммы результатов экстракции гидролизного лигнина в воде, диоксане и гексане при 250 ºС и 9 МПа.

Экстракция гидролизного лигнина в автоклаве в водной и органической среде при 250 °С и 9 МПа свидетельствует о значительной деполимеризации лигнина и переходе в растворенное состояние мономеров и олигомерных фрагментов лигнина (рис. 1). Так, экстракция в субкритической воде приводит к переходу в водную фазу до 30 масс. % растворенных фенолов. При проведении процесса в сверхкритических 1,4-диоксане и *н*-

гексане, извлечение фенолов в органическую фазу составляет 22 и 18 масс. % соответственно.

Экстракция фенолов наиболее эффективна при использовании воды и становится менее эффективной в порядке вода > диоксан > гексан. Основными продуктами в результате экстракции являются мономерные фенолы. В наибольшем количестве в экстракте представлен гваякол. Среди других продуктов присутствуют ванилин, конифериловый спирт и другие алкилфенолы. Наибольшее количество ванилина образуется при использовании в качестве растворителя 1,4-диоксана. Общее количество растворенных фенольных мономеров слабо уменьшается в ряду диоксан ≥ гексан ≥ вода (рис. 2).



Рис 2. Распределение продуктов в экстрактах гидролизного лигнина при 250 ºС и 9 МПа в разных растворителях.

Последующее гидрирование экстрактов молекулярным водородом при температуре 250 °С и давлении около 10 МПа водородом на катализаторе Ru/C приводит к расщеплению арильных С-О и алифатических С-С связей фенольных фрагментов, в результате чего образуется смесь продуктов: растворимые моно- и олигомерные фенолы, продукты их гидрогенолиза (такие, как циклогексанол и соответствующие алкильные производные), а также легкие углеводороды, в основном метан и этан, которые были обнаружены в газовой фазе.

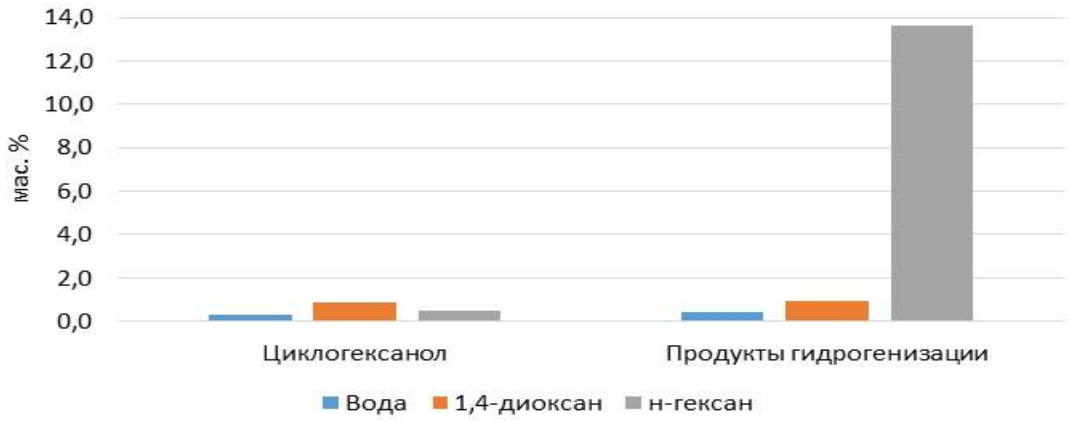


Рис. 3. Продукты гидрирования экстрактов гидролизного лигнина в проточном режиме при 250 ºС и 10 МПа.

Таким образом, экстракция гидролизного лигнина в субкритической воде и в 1,4-диоксане и *н*-гексане в сверхкритических условиях приводит к образованию ряда

олигомерных и мономерных алкилфенолов. Последующее гетерогенно-каталитическое гидродеоксигенирование лигнина приводит к образованию производных циклогексана. Основные пути превращения гидролизного лигнина представлены на рис. 4.

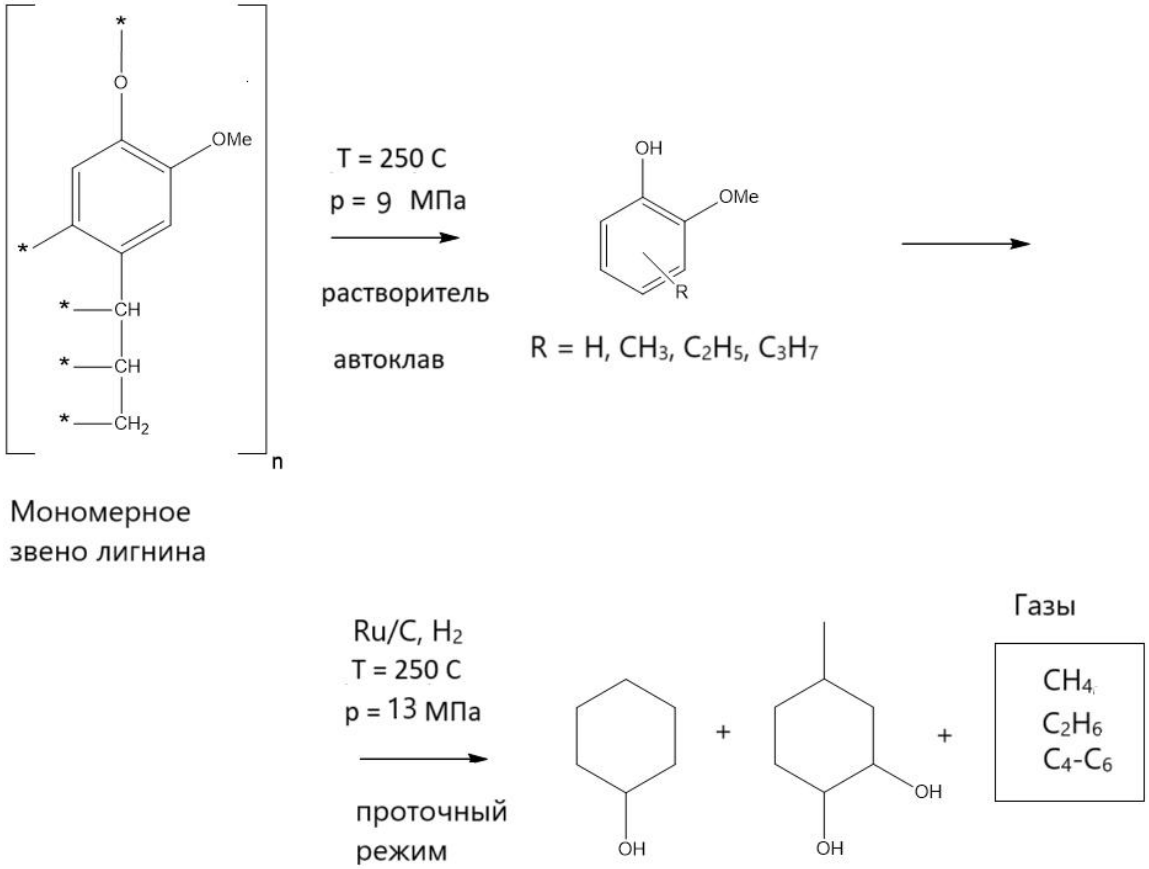


Рис. 4. Схема конверсии лигнина: 1) экстракция в автоклаве; 2) гидрирование полученного экстракта на катализаторе Ru/C.

Литература

1. Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I. Conversion of phenol and lignin as components of renewable raw materials on Pt and Ru-supported catalysts // Molecules. 2022. Vol. 27. N 5. 1494.

2. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. Термическое и гетерогенно-каталитическое превращение гидролизного лигнина в 1,4-диоксане // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С. 102-108.

3. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Коротаева А.М., Богородский С.Э., Богдан В. И. Двухстадийная термическая и гетерогенно-каталитическая трансформация гидролизного лигнина в среде сверхкритического н-гексана // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2024. Т. 19. N 2. С. 82-94.

4. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И. Трансформация гидролизного лигнина в водной среде в суб- и сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. N 3. С. 19-24.

УДК 546.59:544.77

Синтез наноразмерных кластеров золота и серебра в присутствии углеродных наночастиц, синтезированных из аскорбиновой и изо-аскорбиновой кислоты

Богдан Л. В.[1], Карпушкин Е.А.[2]
Студент 1 курса специалитета
[1] Биологический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: azd4338122@gmail.com

Углеродные наночастицы на основе аскорбиновой и (изо)аскорбиновой кислот способны восстанавливать Au^{3+} до Au^0 с образованием наночастиц золота, причём их размер, форма и устойчивость дисперсии зависят от соотношения Au к углеродным наночастицам и от pH получающихся растворов. При сравнительно небольшом количестве углеродных наночастиц наночастицы золота неустойчивы и агрегируют с образованием структур в виде треугольников или многоугольников.

Ключевые слова: наночастицы золота, углеродные наночастицы, аскорбиновая кислота, изоаскорбиновая кислота, pH, ПЭМ

Технология наночастиц золота, имеющих размер от 10 до 100 нм, является многообещающей в совершенствовании методов лечения рака [1, 2]. Они обладают некоторыми особыми свойствами, такие как малый размер, отсутствие токсичности и иммуногенности. Наночастицы золота имеют некоторые особенности: 1) обладают большой удельной площадью поверхности, которую можно использовать как точки для проведения реакций; 2) золотые наночастицы, благодаря своим свойствам, довольно часто используются в качестве катализатора. Из-за развитой поверхности наночастицы легко агрегируют друг с другом, образовывая целые агрегаты золота, которые не будут обладать свойствами наночастиц в силу своего размера, поэтому их нужно стабилизировать при помощи специальных веществ под названием стабилизаторы, чтобы получилось синтезировать коллоид. Чаще всего наночастицы золота синтезируют путём восстановления Au(III), в нашем случае восстановлением золотохлористоводородной кислоты. Форма и размер наночастиц золота, образующихся при восстановлении $HAuCl_4$, зависят от природы восстановителя. Более того, было показано, что на свойства наночастиц, полученных химическим восстановлением, влияют концентрации металлсодержащего прекурсора и восстановителя, а также pH реакционной среды и её температура [3].

Существует метод синтеза наночастиц золота с использованием синтетических полимеров, например, поливинилпирролидон как растворитель, а битартрат натрия как восстановитель. Такой метод синтеза имеет некоторые преимущества: однородность размеров и формы сформированных наночастиц и их стабильность, благодаря защитному слою из полимера. По аналогии с использованием синтетических полимеров возможно использование биополимеров и малых биомолекул. Была показана возможность использовать для одностадийного процесса природные полисахариды – пектины. Устойчивые золи золота были получены при одновременном использовании глюкозы в качестве восстановителя и крахмала в качестве стабилизатора. Также известен быстрый синтез наночастиц золота при одновременном действии аскорбиновой кислоты и сахарозы [4].

Таким образом, для получения золота именно в форме наночастиц нужен его прекурсор (в нашем случае это $HAuCl_4$), восстановитель и стабилизатор. Недавно было показано, что углеродные наночастицы тоже могут служить одновременно восстановителем и стабилизатором коллоидов золота [5].

Углеродные наночастицы (УНЧ) представляют собой частицы размером от 1 до 500 нм, состоящие из углеродного ядра (аморфного или кристаллического), поверхность которого содержит различные функциональные, введенные в процессе синтеза группы, при помощи которых происходят окислительно-восстановительные реакции с ионами переходных металлов [3, 5, 6]. Благодаря особой электронной структуре ядра и поверхностным дефектам эти наночастицы обладают замечательной флюоресценцией. Представляет интерес выяснить возможность получения наночастиц золота в присутствии УНЧ, тщательно очищенных от примесей. Это и стало предметом нашей работы.

Для синтеза углеродных наночастиц были использованы аскорбиновая и изоаскорбиновая кислоты, синтезированные при разных pH. Было известно, что данные наночастицы могут быть использованы для восстановления $HAuCl_4$ (Au^{3+}) до Au (Au^0). Также были исследованы закономерности образования наночастиц золота под действием полученных УНЧ в зависимости от pH (при синтезе наночастиц углерода и при восстановлении), соотношения наночастиц углерода к золоту методами электронной спектроскопии поглощения. Продукты восстановления были проанализированы методом просвечивающей электронной микроскопии.

Методом гидротермальной обработки были синтезированы две серии образцов, различающиеся исходным веществом (аскорбиновая кислота или изоаскорбат натрия). Изоаскорбиновая кислота является оптическим изомером аскорбиновой кислоты. В каждой из серий были приготовлены по 7 образцов, различающиеся начальным уровнем кислотности раствора (pH от 1.40–1.45 до 11.3–11.6), то есть степенью нейтрализации прекурсора. Наиболее кислый раствор соответствовал чистой изоаскорбиновой кислоте в присутствии 0.5 эквивалента избытка соляной кислоты, наиболее щелочной раствор соответствовал чистому изоаскорбату натрия в присутствии 0.5 эквивалента избытка гидроксида натрия.

Остальные условия синтеза были одинаковыми (температура 160°C, длительность 6 часов, общая масса смеси 15 г, объем реактора 20 мл); концентрация в расчете на аскорбат натрия 10 масс. % (на аскорбиновую кислоту 8.6 масс. %), то есть 0.5 моль/л. Заметной разницы между поведением аскорбиновой и изоаскорбиновой кислот в условиях гидротермальной обработки по первичным данным не обнаружено. Для получения УНЧ термолизом изоаскорбиновой кислоты оптимально использовать нейтральные растворы (pH 6–8): в более кислых средах повышается выход грубодисперсного осадка («hydrochar»), а в более щелочных – низкомолекулярных продуктов.

Для проверки, обладают ли синтезированные УНЧ восстановительными свойствами, и определения количества $HAuCl_4$, достаточного для формирования заметного количества наночастиц, был проведен следующий эксперимент. К 4 мл дисперсии УНЧ (синтез из (изо)аскорбиновой кислоты при pH 4.2, концентрация после разбавления 0.026 г/л) было добавлено различное количество раствора $HAuCl_4$ (10–100 мкл, 21 мМ.). Изменение цвета смеси, свидетельствующее о начале восстановления золота (III), наблюдались через 10–20 минут после смешения, но окраска постепенно развивалась в течение недели (рис. 1). Видно, что при небольшом соотношении $HAuCl_4$ к УНЧ (1.9–3.8 ммоль/г УНЧ) раствор наночастиц золота имеет красную окраску, которая усиливается при увеличении количества $HAuCl_4$, однако дальнейшее увеличение концентрации $HAuCl_4$ (5.8–7.7 ммоль/г УНЧ) приводит к образованию более крупных седиментирующих агрегатов и ослаблению красной окраски устойчивой дисперсии, а при наибольшем исходном количестве $HAuCl_4$ (>12 ммоль/г УНЧ) восстановление не наблюдалось. Описанные изменения могут быть связаны как с недостаточным для восстановления золота (III) и его стабилизации количеством УНЧ, так и с влиянием кислотности среды: при увеличении содержания $HAuCl_4$ в полученных образцах

уменьшается от 4.1 до 2.9 (pH дисперсии УНЧ до добавления $HAuCl_4$ 7.0), причем стабильная дисперсия наночастиц золота образовалась при pH 3.75–4, окрашенная седиментирующая дисперсия – при pH 3.3–3.4, восстановление не наблюдалось при pH 2.9–3.1. Кроме того, низкая скорость восстановления свидетельствует о гетерогенном характере процесса: либо восстановление происходит непосредственно на поверхности УНЧ, либо с УНЧ в раствор медленно выделяются низкомолекулярные восстанавливающие фрагменты.

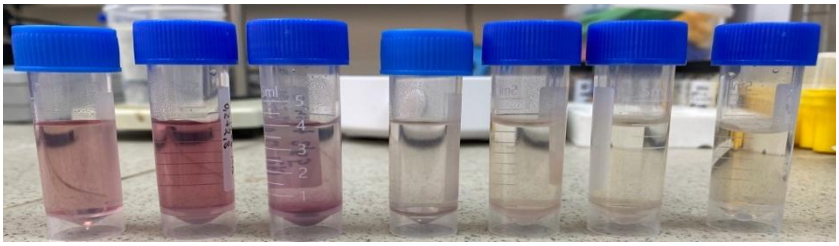


Рис. 1. Слева направо: концентрация $HAuCl_4$ увеличивается от 0.05 до 0.5 ммоль/л, крайний справа образец – исходная дисперсия углеродных наночастиц для сравнения.

Для определения оптимального соотношения углеродных наночастиц и $HAuCl_4$ было проведено восстановление при различных исходных концентрациях компонентов. Были использованы УНЧ, полученные из аскорбиновой кислоты при pH 11.6; pH реакционной смеси создавался ацетатным буферным раствором (pH 3.7). Концентрации УНЧ и $HAuCl_4$ были варьированы в трех уровнях (0.02, 0.065 и 0.2 г/л; 0.1, 0.28 и 0.75 ммоль/л). Таким образом, соотношение $HAuCl_4$/УНЧ в образцах изменялось от 0.5 до 37.5 ммоль/г.

Увеличение концентрации УНЧ в целом способствует увеличению глубины восстановления золота (III) до наночастиц и стабилизации образующейся дисперсии против седиментации, особенно при небольшом содержании золота (рис. 2). Это может быть связано с тем, что УНЧ выступают и как источник восстановителя, и как стабилизатор образующихся наночастиц золота.

c(УНЧ) = 0.02 г/л	c(УНЧ) = 0.065 г/л	c(УНЧ) = 0.2 г/л

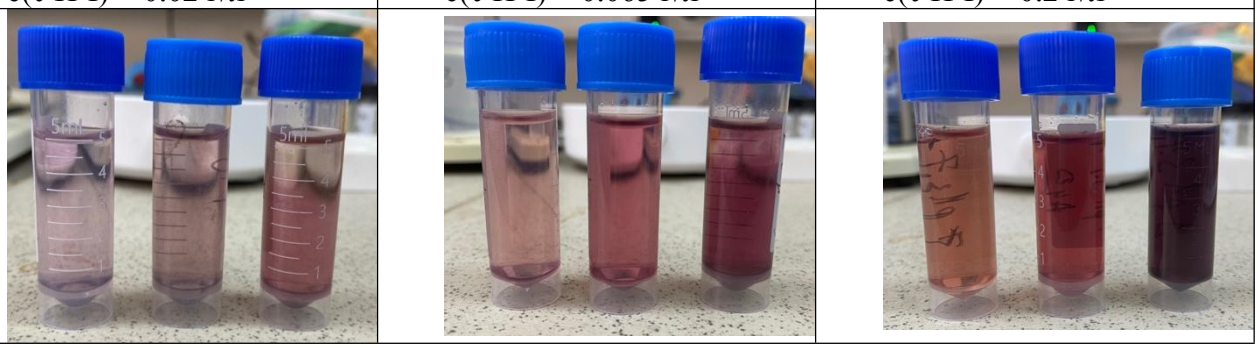


Рис. 2. Вид образцов через неделю после смешивания компонентов. Концентрация $HAuCl_4$ в тройках образцов с одинаковой концентрацией УНЧ увеличивается слева направо.

Исследования методом электронной микроскопии были выполнены для образцов, полученных из УНЧ на основе аскорбиновой кислоты (pH при синтезе 11.0) (рис.3). Образцы, полученные взаимодействием УНЧ с $AuCl_4$ при сравнительно небольшом соотношении $HAuCl_4$/УНЧ, как правило, содержат наночастицы золота размером 10–20 нм в форме многогранников (рис. 3). Как было указано выше, результат восстановления при невысоком соотношении $HAuCl_4$/УНЧ не зависит от pH в интервале 3–5.5 (ацетатный буферный раствор). Отметим, что схожая морфология наночастиц золота была обнаружена и при восстановлении под действием УНЧ под действием глюкозы на предыдущих этапах работы [4]. При увеличении соотношения $HAuCl_4$/УНЧ полученные наночастицы золота не всегда обнаруживают описанную выше типичную морфологию, при этом результат восстановления существенно зависит от pH реакционной среды. Так, при $HAuCl_4$/УНЧ 17–22 ммоль/г и pH

5.5 в образце наблюдаются как более крупные плоские наночастицы золота (с латеральным размером до 200 нм), так и субмикронные агрегаты небольших наночастиц без выраженной кристаллической морфологии. При том же соотношении $HAuCl_4$/УНЧ 17–22 ммоль/г и pH 3.7 морфология наночастиц, обнаруживаемых с помощью электронного микроскопа, зависела от времени хранения образца между смешиванием компонентов и их исследованием, а также от концентрации золота в образце.

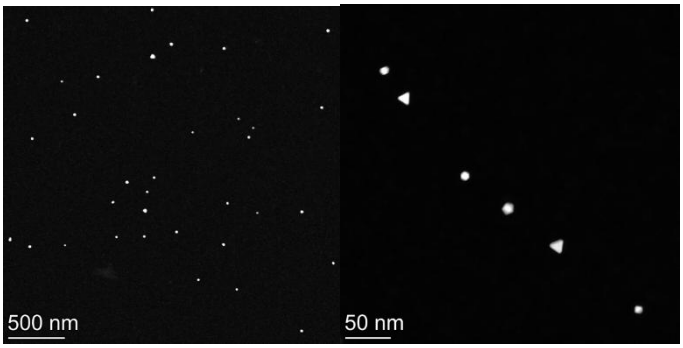


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ для коллоидного раствора с $HAuCl_4$/УНЧ 1.5 ммоль/г.

В образце с начальной концентрацией золота 0.5 ммоль/л, исследованном после двух дней хранения, обнаруживаются типичные многогранные наночастицы золота, несколько более крупные (до 50 нм) по сравнению с образцами, полученными при малом соотношении $HAuCl_4$/УНЧ (рис. 4).

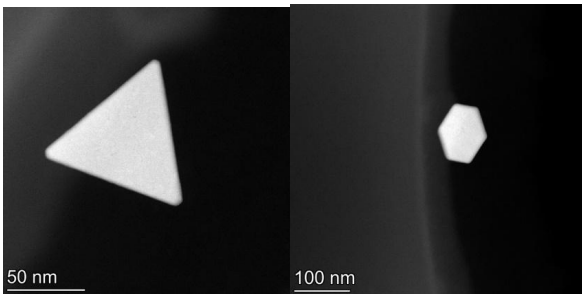


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ коллоидного раствора с концентрацией золота 0.5 ммоль/л после двух недель хранения.

Работа финансово поддержана по государственному заданию научно-исследовательских работ (№ ЦИТИС: 121031300084-1).

Литература

1. Kurapov P.B., Bakhtenko E.Y. Gold nanoparticles in the diagnosis and treatment of cancer // Bulletin of Russian State Medical University. 2018. N. 6. C. 86-93.
2. You Q.H., Shao P.L., Ling K., Zhong F.L. A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2005. Vol. 61. N. 13-14. P. 2861–2866.
3. Rodrigues T.S., Zhao M., Yang T.-H., Gilroy K.D., da Silva A.G.M., Camargo P.H.C., Xia Y. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants // Chem.- Eur. J. 2018. Vol. 24. N 64. 16944.
4. Dykman L.A., Khlebtsov N.G. Methods of chemical synthesis of colloidal gold // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N. 3. P. 229-247.
5. Karpushkin E.A., Karakchieva A.O., Kirsanova M.A., Zaborova O.V., Sergeyev V.G. Formation of Gold Nanoparticles in the Presence of Carbon Nanoparticles // Russian Journal of General Chemistry. 2021. Vol. 91. N. 12. P. 2475–2482.
6. Alaghmandfard A., Sedighi O., Rezaei N.T., Abedini A.A., Khachatourian A.M., Toprak M.S., Seifalian A. Recent advances in the modification of carbon-based quantum dots for biomedical applications // Mater. Sci. Eng. 2021. Vol. 120. 111756.

УДК 661.185.76

Синтез эмульгатора цитрата α-глицерилстеарата

Брит И. В., Ломакина М. А.
Студент, 4 курс специалитета
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: brit2003@yandex.ru

В настоящей работе предложен метод синтеза α-моностеарата глицерина (ГМС), исходя из чистой стеариновой кислоты, а также способ синтеза цитрата α-глицерилстеарата (ГСЦ) из ГМС. Проведен анализ физико-химических свойств полученного ГСЦ. Предлагаемые методы являются перспективными для разработки промышленного метода синтеза ГСЦ и его масштабирования для коммерческого производства.

Ключевые слова: цитрат α-глицерилстеарата, α-моностеарат глицерина, стеариновая кислота, эмульгатор, лимонный ангидрид.

Цитрат α-глицерилстеарата (ГСЦ) (рис.1) является производным от α-моностеарата глицерина (ГМС) – эфира глицерина и стеариновой кислоты, к терминальной гидроксильной группе которого присоединена молекула лимонной кислоты. Оба вещества, ГСЦ и ГМС, являются безопасными и проверенными эмульгаторами и эмолентами.

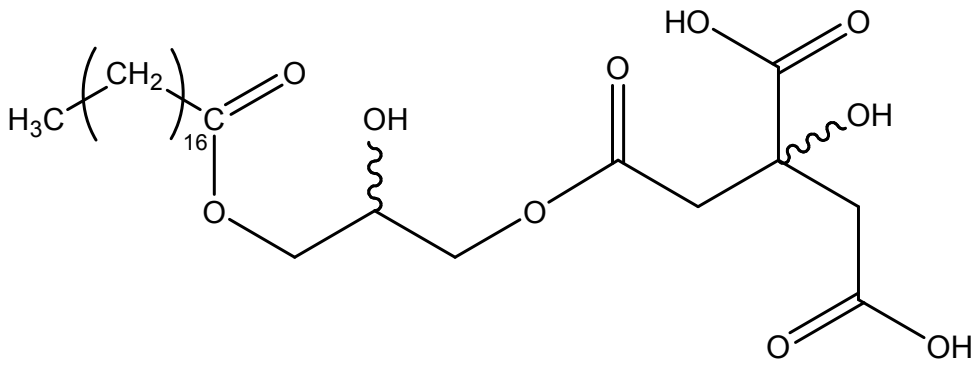


Рис. 1. Структурная формула цитрата α-глицерилстеарата (ГСЦ).

ГМС существует в виде трех стереоизомеров – энантиомерной пары 1-глицерин моностеарата и 2-глицерин моностеарата. Обычно они встречаются в виде смеси, поскольку многие их физико-химические свойства схожи.

ГМС представлен в организме как продукт расщепления жиров липазой поджелудочной железы. Он присутствует в очень низких концентрациях в некоторых маслах семян. ГМС используется в качестве структурообразующего вещества, эмульгатора; для масел, восков и растворителей; как защитное покрытие для гигроскопичных порошков и агент контроля высвобождения в фармацевтических препаратах; смазка для смол. Он также используется в косметике и средствах по уходу за волосами. Коммерческий материал производится промышленным способом в результате реакции глицеролиза (переэтерификации) между

триглицеридами (из растительных или животных жиров) и глицерином, а также прямой этерификацией стеариновой кислоты с глицерином.

Процесс переэтерификации дает сложную смесь продуктов, однако не все из них имеют эквивалентное применение. Это привело к разработке оптимизированных процессов, позволяющих получать продукты с определённым составом и свойствами.

В коммерческом ГСЦ (как и в коммерческом ГМС) содержится не только индивидуальное вещество, но и его изомеры, гомологи, исходные соединения и примеси, такие как производные пальмитиновой, олеиновой и прочих жирных кислот, ди- и триглицериды и т.д. Для промышленности имеет значение не столько химический состав продукта, сколько его физико-химические свойства, такие как: кислотное число, число омыления, температура плавления и т.п. Свойства чистого ГСЦ, а также эмульсионных систем на его основе мало изучены и требуют дополнительных исследований.

В связи с вышесказанным цели настоящей работы были сформулированы следующим образом: 1) поиск селективного лабораторного метода синтеза ГМС, исходя из чистой стеариновой кислоты (на основе литературных данных); 2) разработка способа синтеза ГСЦ из ГМС; 3) анализ физико-химических свойств ГМС и ГСЦ; 4) оценка перспективы разработки промышленного метода синтеза ГСЦ и его масштабирования для коммерческого производства.

Исходя из анализа литературных данных, можно сделать вывод, что, несмотря на разнообразие методик синтеза ГМС и ГСЦ, основная проблема получения химически чистых продуктов заключается в низкой селективности процессов. В связи с этим возникает необходимость создания методики, включающей в себя селективные стадии, реакции с минимально возможными температурами, а также отслеживание момента окончания реакций. Для возможности масштабирования процесса выходы реакций должны быть достаточно высокими, а реагенты по возможности «зелёными» и коммерчески доступными.

На основании литературных данных и с учетом вышеизложенных требований нами предложена методика, включающая в себя следующие этапы:

1) Синтез аллилового эфира стеариновой кислоты (АС) путём этерификации стеариновой кислоты и аллилового спирта в присутствии катализатора $NaHSO_4 \bullet SiO_2$ [1];

2) Окисление двойной связи АС до диола по Вагнеру с использованием перманганата и четвертичных аммонийных солей для получения ГМС [2,3];

3) Синтез лимонного ангидрида из лимонной кислоты и уксусного ангидрида [4];

4) Подбор условий для присоединения лимонного ангидрида к ГМС селективно в терминальное положение [5].

На основании предложенной методики проведён трёхстадийный синтез ГСЦ (рис. 2) с общим выходом около 5%. Структуры полученных соединений были подтверждены методами ^{1}H, ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии (рис. 3-4).

Таким образом, в настоящей работе предложены способы селективного синтеза ГМС и ГСЦ, исходя из коммерчески доступных реагентов. В будущем планируется дальнейший анализ физико-химических свойств ГСЦ с перспективой разработки промышленного метода синтеза и его масштабирования для коммерческого производства.

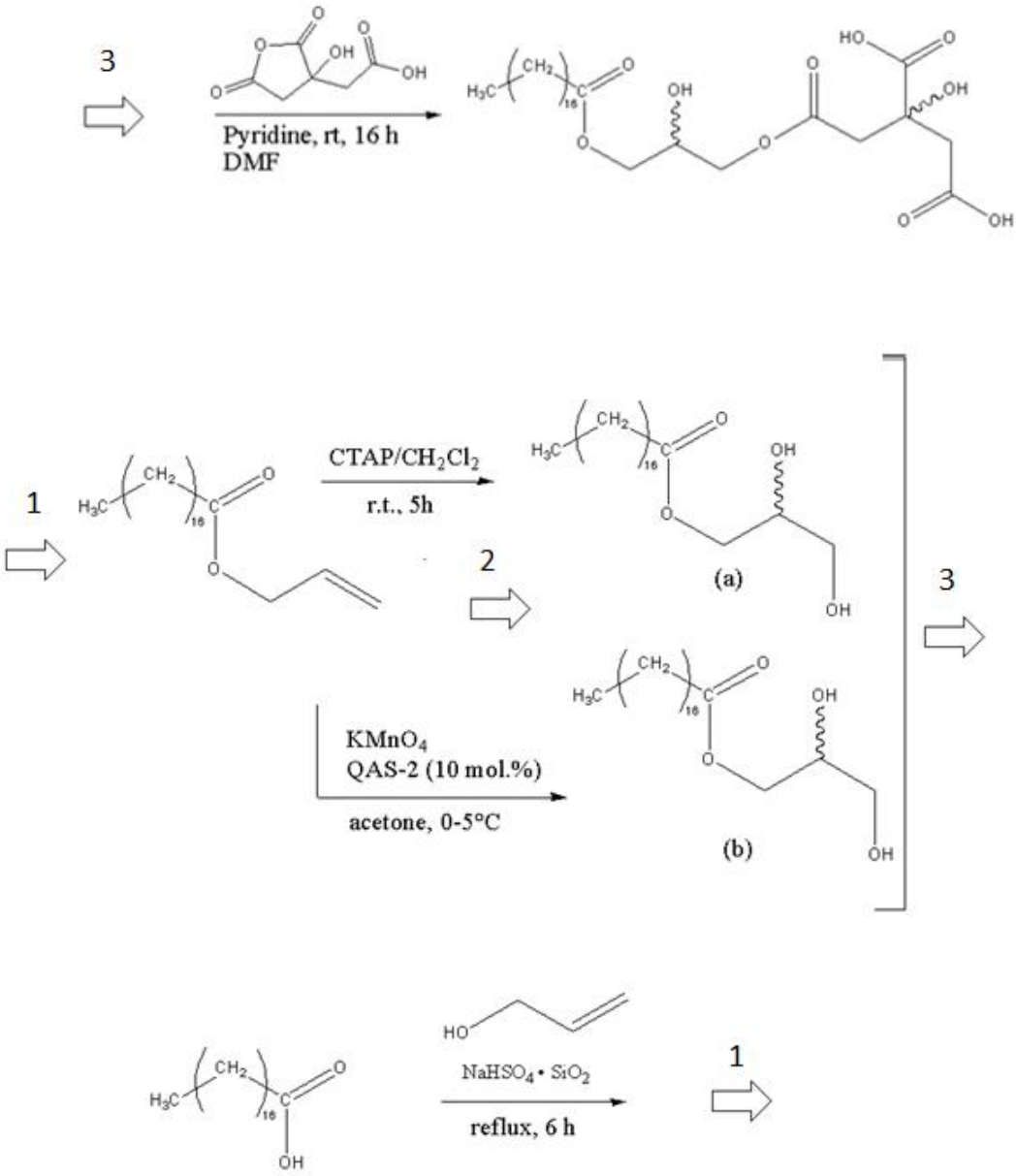


Рис. 2. Схема трёхстадийного синтеза ГСЦ

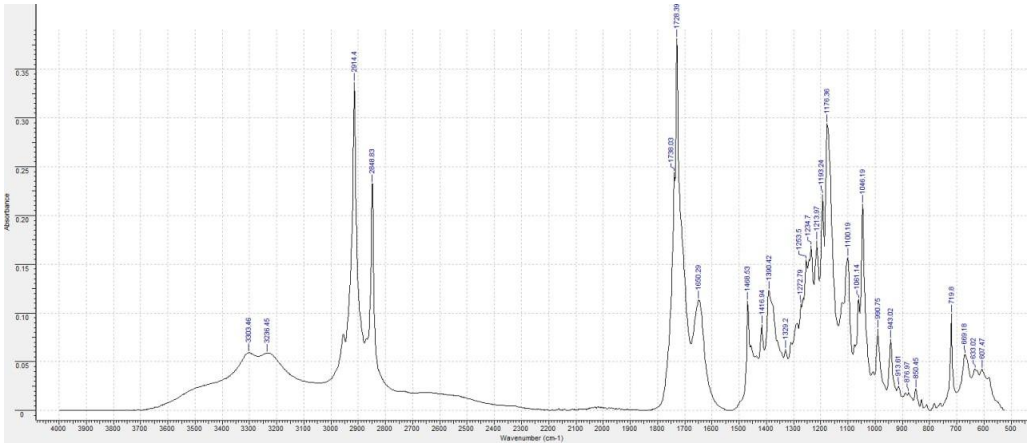


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного ГСЦ.

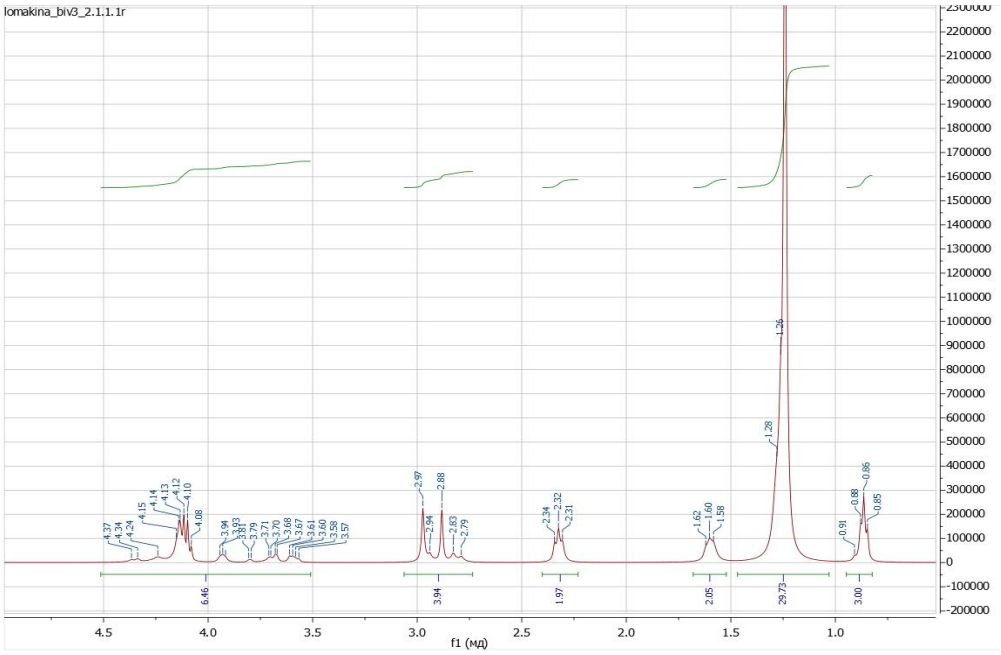


Рис. 4. ^{1}H ЯМР-спектр синтезированного ГСЦ.

Литература

1. Kannasani R. K., Peruri V. V. S., Battula S. R. $NaHSO_4$-SiO_2 as an efficient and chemoselective catalyst, for the synthesis of acylal from aldehydes under, solvent-free conditions // Chemistry Central Journal. 2012. Vol. 6. P. 136.
2. Bhushan V., Rathore R., Chandrasekaran S. A Simple and Mild Method for the cis-Hydroxylation of Alkenes with Cetyltrimethylammonium Permanganate // Synthesis. 1984. Vol. 5. P. 431-433.
3. Luo Z.-B., Xie J.-M., Khan I., Valeru A., Xu Y., Liu B., Sangepu B. Dihydroxylation of Olefins with Potassium Permanganate Catalyzed by Imidazolium Salt // Synthesis. 2018. Vol. 50. N 9. P. 1815-1819.
4. Repta A. J., Higuchi T. Synthesis, isolation, and some chemistry of citric acid anhydride // Journal of Pharmaceutical Sciences. 1969. Vol. 58. N 9. P. 1110-1114.
5. Anankanbil S., Pérez B., Yang J., Banerjee C., Guo Z. A novel array of interface-confined molecules: assembling natural segments for delivery of multi-functionalities // Journal of Colloid and Interface Science. 2017. Vol. 508. P. 230-236.

УДК 547.791

Клик-реакция азид-алкинового циклоприсоединения в сверхкритическом CO_2 на медной проволоке

Бурлуцкий Р.О., Гук Д.А.
Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: rb.chem.msu@gmail.com

Оптимизированы условия проведения клик-реакции азид-алкинового циклоприсоединения в сверхкритическом CO_2 (80°C, 81 Атм.) с использованием медной проволоки в качестве катализатора, позволяющие получать замещенные 1,4-триазолы с заместителями различной химической природы с препаративными выходами. Исследована природа катализатора и показана роль сверхкритического CO_2.

Ключевые слова: клик-реакция, сверхкритический CO_2, медь, азиды, алкины

В настоящее время реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), катализируемые медью, привлекают значительное внимание благодаря своей простоте, высокой селективности и биоортогональности [1, 2]. Однако одним из существенных недостатков этой реакции является использование органических растворителей или смесей на основе воды и органического растворителя, обычно ТГФ или трет-бутанола [3]. С момента открытия сверхкритической жидкости как состояния вещества исследователи пытались использовать различные газы в сверхкритическом состоянии в качестве среды для химических реакций [4]. Диоксид углерода является популярным сверхкритическим растворителем благодаря нетоксичности, негорючести, низкой стоимости и простоте утилизации и переработки. Также его можно использовать в качестве зеленой альтернативы классическим органическим растворителям для реакции CuAAC [5,6]. В настоящее время в литературе [7–12] представлено несколько вариантов проведения реакции CuAAC в сверхкритическом CO_2 (скCO_2). Краткая сводка известных из литературы условий приведена в таблице 1.

Таблица 1. Литературные условия проведения реакции CuAAC в сверхкритическом CO_2

Катализатор	P, CO_2, Бар.	T, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылка
CuI/PFL	300	40	3	100	7
CuBr/PFL	300	75	24	90	7
CuBr с 10% Cu^{II}	300	75	24	92	8
CuBr	300	60	36	95	8
CuBr 10% Cu^{II}	300	60	36	92	8
$CuCl_2$ 20 mol%	300	36	3	0	9
$CuBr_2$ 20 mol%	300	36	3	0	9
$CuSO_4$*$5H_2O$ 20 mol%	300	36	3	5	9
$Cu(OAc)_2$*H_2O 20 mol%	300	36	3	99	9
$Cu(NO_3)_2$*$3H_2O$ 20 mol%	300	36	3	5	9
Cu^0 с $Cu(OAc)_2$	85	100	Проточный реактор	48	10
$Cu(OAc)_2$*H_2O	110	47	48	97	13
$Cu(OAc)_2$*H_2O	100	47	48	93	13
$Cu(OAc)_2$*H_2O	80	47	24	90	13
Медная проволока	81	80	8	100	Эта работа

Первый пример реакций CuAAC в скCO$_2$ был выполнен в 2009 году Гриньяром с использованием CuI в качестве катализатора, растворимость которого в этой неполярной среде достигалась добавлением перфторированных хелатирующих лигандов (PFL) [7,8]. Далее Чжан разработал эффективную процедуру с использованием Cu(OAc)$_2$*H$_2$O в отсутствие PFL [9] Недавно в 2023 году Алькальд предложил использовать проточный реактор с подачей компонентов в растворах ацетонитрила [10]. Среди описанных условий для реакций CuAAC [6-12] наиболее перспективным выглядит использование медной проволоки в качестве катализатора ввиду ее простоты и доступности. Способность меди подвергаться каталитическому превращению в скCO$_2$ может быть обусловлена окислением металлической меди CO$_2$ с образованием кластеров Cu^I, ранее показанная на примере наночастиц меди [13].

Изменение поверхности металлической меди под воздействием сверхкритического CO$_2$ было исследовано при помощи сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что выдерживание медной проволоки в жидком CO$_2$ не приводит к заметному изменению поверхности металла, однако при переходе через критическую точку CO$_2$ поверхность медной проволоки покрывается наноразмерными частицами оксидов меди, аналогичными обнаруженным ранее на поверхности медных наночастиц [13].

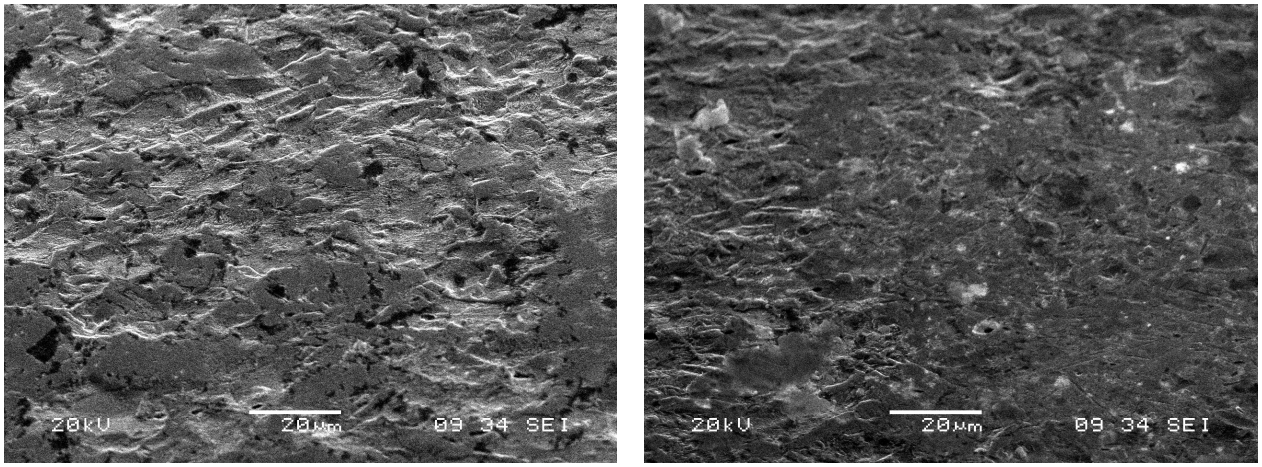


Рис. 1. Изменение поверхности медной проволоки до (слева) и после (справа) выдерживания в скCO$_2$.

Каталитическая активность полученных наночастиц оксидов меди была проверена в реакции азид-алкинового цилкоприсоединения между модельными соединениями – бензилазидом и фенилацетиленом.

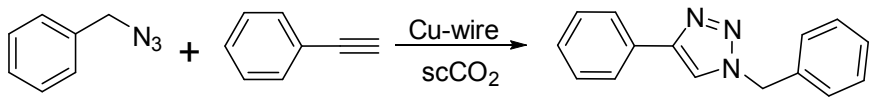


Схема 1. Модельная реакция CuAAC с катализом медной проволокой.

Варьирование температуры, давления и времени проведения реакции (приведены в таблице 2) позволило добиться количественного выхода продукта модельной реакции. Было показано, что в отличие от проведения аналогичной реакции в классических органических растворителях реакция протекает с количественным выходом даже при соотношении алкина и азида 1:1.

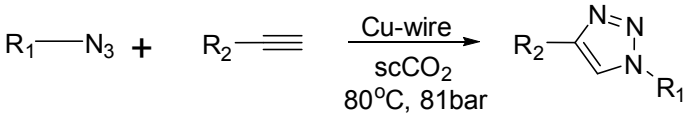
Таблица 2. Подбор оптимальных параметров проведения реакции CuAAC в $скCO_2$.

№	T, °C	P, бар	Время, ч	Выход, %
1	25	56	24	0*
2	75	73	24	70
3	80	81	24	100
4	80	81	8	100
5	80	81	2	55

*В жидком CO_2 активация катализатора не происходит

В оптимальных условиях была проведена реакция CuAAC между различными азидами и алкинами для определения возможностей разработанной каталитической системы. В реактор помещали азид (0.5 ммоль), алкин (0.5 ммоль) и 1 см медной проволоки d=2 мм, наполняли реактор жидким CO_2 при давлении 56 бар и нагревали реакционную смесь при интенсивном перемешивании до 80°C. Через 8 часов охлаждали реактор до комнатной температуры, сбрасывали давление. Выход продуктов реакции и чистоту определяли методом ^{1}H ЯМР, во всех случаях из реактора выделялись только целевые продукты реакции и непрореагировавшие исходные соединения.

Таблица 3. Реакции CuAAC в $скCO_2$ с различными субстратами.



№	R_1	R_2	Выход, %	Выход, % класс. усл.*
1	Bn	Ph	100	85
2	Bn	H_2NCH_2-	60	5
3	Bn	Morph-CH_2-	70	15
4	H_2N-$(CH_2)_2$-	Ph	50	5
5	Bn	TMS-	60	45
6	Bn	HO-CH_2-	57	50
7	Fc-CH_2-	Ph	96	55
8	Bn	Fc	95	60
9	Fc	Fc	100	75
10	Bn	$N(CH_2C{\equiv}CH)_3$	80	60

* В качестве сравнения описанные реакции были проведены в системе ТГФ/вода, азид (0.5 ммоль), алкин (0.5 ммоль), $CuSO_4$*$5H_2O$ (0.1 экв.), NaAsc (0.2 экв.), 25°C, 24 ч.

По представленным данным видно, что разработанная в данной работе каталитическая система позволяет с высокими выходами проводить реакции CuAAC в среде $скCO_2$ с различными алкинами и азидами содержащими полярные, лабильные, координирующие и металлоорганические заместители. Аналогичные реакции в смеси ТГФ/вода с использованием в качестве катализаторов солей одновалентной меди во всех случаях протекали с меньшими выходами или вовсе не позволяли выделить целевой продукт в заметных количествах.

В ходе данного исследования разработана эффективная каталитическая система для проведения реакций CuAAC в среде $скCO_2$ с широкой субстратной применимостью, полностью отвечающая принципам зеленой химии. Показано, что каталитической активностью в данном процессе обладают наночастицы оксидов меди, возникающие при окислении поверхности медной проволоки под действием $скCO_2$ непосредственно в ходе реакции.

Авторы выражают благодарность ИПК "ЛИК" за техническую поддержку настоящей работы.

Литература

1.Agard N.J. et al. A Comparative Study of Bioorthogonal Reactions with Azides // ACS Chem. Biol. 2006. Vol. 1. N 10. P. 644-648.
2.Li L., Zhang Z. Development and Apëplications of the Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC) as a Bioorthogonal Reaction // Molecules. 2016. Vol. 21. N 10. 1393.
3.Ellanki A.R. et al. Solvent effect on copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC): Synthesis of novel triazolyl substituted quinolines as potential anticancer agents // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2012. Vol. 22. N 10. P. 3455-3459.
4.Beckman E.J. Supercritical and near-critical CO2 in green chemical synthesis and processing // J. Supercrit. Fluids. 2004. Vol. 28. N 2-3. P. 121-191.
5.Nalawade S.P., Picchioni F., Janssen L.P.B.M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications // Prog. Polym. Sci. 2006. Vol. 31. N 1. P. 19-43.
6.Zlotin S.G. et al. The green chemistry paradigm in modern organic synthesis // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. N 12. RCR5104.
7.Grignard B. et al. First example of “click” copper(i) catalyzed azide-alkyne cycloaddition in supercritical carbon dioxide: application to the functionalization of aliphatic polyesters // Green Chem. 2009. Vol. 11. N 10. 1525.
8.Grignard B. et al. “One-pot” dispersion ATRP and alkyne-azide Huisgen’s 1,3-dipolar cycloaddition in supercritical carbon dioxide: Towards the formation of functional microspheres // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 53. N 1-3. P. 151-155.
9.Zhang W. et al. Cu(OAc)2·H2O—an efficient catalyst for Huisgen-click reaction in supercritical carbon dioxide // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 19. P. 2472–2475.
10.Alcalde S. et al. Continuous-Flow Supercritical CO2 Platform for In-Situ Synthesis and Purification of Small Molecules for Drug Discovery // Org. Process Res. Dev. 2023. Vol. 27. N 2. P. 276-285.
11.López S. et al. Copper-Containing Catalysts for Azide–Alkyne Cycloaddition in Supercritical CO2 // Catalysts. 2022. Vol. 12. N 2. P. 194.
12.Gracia E. et al. Functionalization and optimization of PLA with coumarin via click chemistry in supercritical CO 2 // J. CO2 Util. 2017. Vol. 20. P. 20-26.
13.Chen C. et al. Oxidation of metallic Cu by supercritical CO2 and control synthesis of amorphous nano-metal catalysts for CO2 electroreduction // Nat. Commun. 2023. Vol. 14. N 1. P. 1092.

УДК 544.47

Гидрирование CO_2 в метанол в сверхкритических условиях на гидриде интерметаллида $CuZrH_x$

Васькова Д.В.,* Богдан Т.В.,[1,2] Коклин А.Е.,[1] Кузнецова Н.Н.,[2] Богдан В.И.[1,2]
**аспирант 1 г/о НИЦ «Курчатовский институт»*
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: darinavaskova@mail.ru

Изучено гидрирование диоксида углерода при температуре 200–250 °С и давлении 8.5 МПа на гидриде интерметаллида $CuZrH_x$. Результаты сопоставлены с коммерческим катализатором $ZnAlCuO_x$ (Süd-Chemie). Оба катализатора показали близкую активность. Селективность образования метанола составила 50 % при конверсии до 10 %. Структура катализаторов изучена методом РФА.

Ключевые слова: диоксид углерода, гидрирование, синтез метанола, сверхкритические условия, интерметаллиды.

Проблема сокращения выбросов CO_2 привлекает огромное внимание в связи с глобальной задачей минимизации воздействия деятельности человека на изменение климата Земли. Использование углеродсодержащих топлив (нефть, газ, уголь) для производства энергии приводит к попаданию огромных объемов углекислого газа в атмосферу. Химическое превращение CO_2 в зависимости от используемых катализаторов и реакционных условий позволяет получить главным образом углеводороды, метанол, диметиловый эфир [1-10]. Вовлечение CO_2 в производство метанола является перспективным подходом к его утилизации в ценное промышленно значимое соединение, и большое внимание уделяется разработке соответствующих катализаторов [7-9].

Целью данной работы является исследование превращения CO_2 в метанол на гидриде интерметаллического соединения $CuZrH_x$ в сравнении с коммерческим катализатором $ZnAlCuO_x$. Образцы исследованы методом РФА (дифрактометр Rigaku D/Max-2500, CuK_α-излучение, $10° < 2\theta < 60°$). Дифрактограммы приведены на рис. 1.

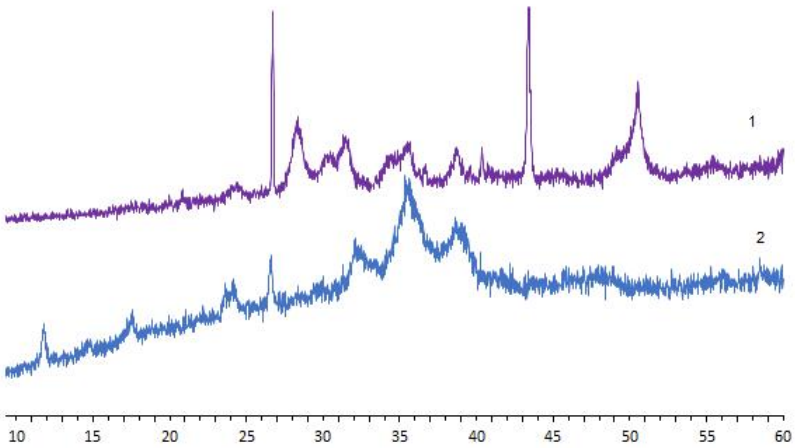


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов:
1 – $CuZrH_x$ (после реакции); 2 – $ZnAlCuO_x$ (до реакции).

Известно, что катализаторы на основе меди способствуют прямому образованию метанола из CO_2 (уравнение 1). Реакция (1) является обратимой, экзотермической и протекает с уменьшением объема. Следовательно, при понижении температуры и повышении давления равновесие будет смещаться в сторону продуктов.

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \Delta H^0_{298} = -90.8 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

Для проведения реакции был выбран температурный интервал 200–250 °C и давление 8.5 МПа. В этих условиях исходные субстраты находятся в сверхкритическом состоянии (табл. 1). При 250 °C и давление 8.5 МПа основной продукт реакции – метанол – также находится в сверхкритическом состоянии.

Таблица 1. Критические параметры реагентов.

	CO_2	CH_3OH	H_2O
$T_{кр}$, °C	31	240	374
$P_{кр.}$ МПа	7.38	7.85	22.1

Каталитические эксперименты проводили в лабораторной установке с U-образным реактором проточного типа с неподвижным слоем катализатора (рис. 2). Соединение $CuZrH_x$ в виде порошка смешивали с кварцевым песком. Коммерческий катализатор $ZnAlCuO_x$ (Süd-Chemie) растирали и отбирали частицы с размером 0.15–0.45 мм. Загрузка катализатора составляла 1 г. Свободный объем реактора был заполнен кварцевым песком с размером зерна 0.7-1.2 мм. Нагрев реактора происходил в электрической печи, температуру поддерживали с помощью терморегулятора. Гидрирование CO_2 проводили при соотношении CO_2 : H_2 1:1 или 1:2 при общем расходе газа 4800 и 7200 $см^3$/ч (в стандартных условиях) соответственно. Диоксид углерода подавали в систему жидкостным поршневым насосом. Подачу водорода осуществляли регулятором расхода газа, связанным с блоком управления. Заданное давление поддерживали мембранным обратным клапаном.

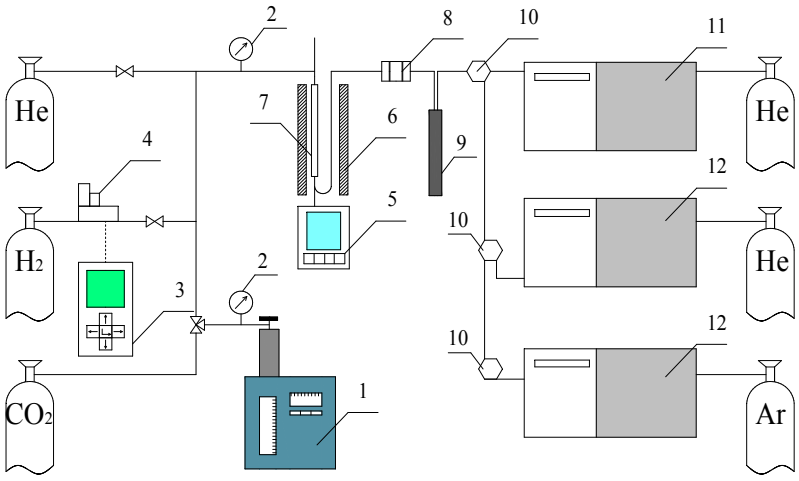


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для гидрирования CO_2 в сверхкритических условиях: 1 – жидкостной поршневой насос для подачи CO_2; 2 – манометр; 3 – блок управления регулятором расхода газа; 4 – регулятор расхода газа Bronkhorst для подачи водорода; 5 – терморегулятор «Термодат»; 6 – электрическая печь; 7 – стальной проточный реактор U-образной формы; 8 – мембранный обратный клапан; 9 – ловушка; 10 – шестипортовый кран; 11 – газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с трехходовым краном; 12 – газовый хроматограф ЛХМ-80.

Продукты превращения анализировали методом газовой хроматографии с использованием хроматографа, снабженного насадочной колонкой с фазой Porapak Q и детектором по теплопроводности. Поток газообразных продуктов пропускали через ловушку для конденсации воды. Пробу продуктов реакции закалывали в хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» трехходовым краном, далее последовательно в два хроматографа. Зона соединительных капилляров с фильтром, обратным клапаном и трехходовым краном обогревалась до 120 °C. Это позволяло избежать конденсации продуктов в линиях системы до попадания на анализ в хроматограф. На рис. 3 приведена типичная хроматограмма продуктов реакции.

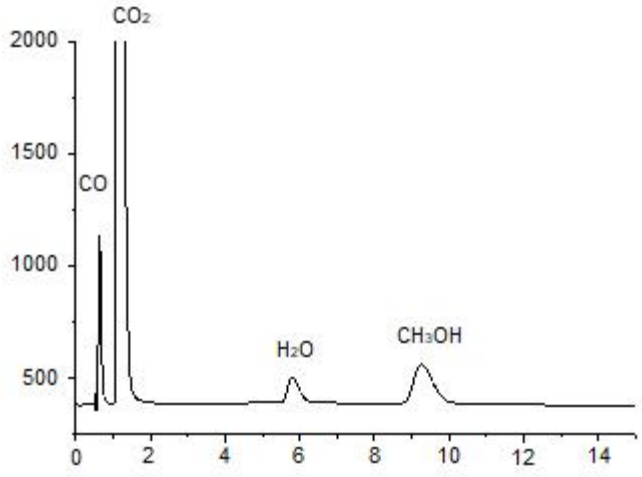


Рис. 3. Хроматограмма продуктов гидрирования CO_2 (колонка Porapak Q) на $CuZrH_x$ при 250 °C и 8.5 МПа

В таблице 1 приведены результаты каталитических экспериментов в диапазоне температур 200–250 °C. При соотношении реагентов $CO_2 : H_2 = 1 : 1$ конверсия CO_2 составляла 3–9 %, селективность образования метанола не превышала 50%. Оба использованных катализатора показали близкую активность: при 250 °C конверсия CO_2 8 и 9 %, селективность по метанолу 40 и 50 % на $ZrCuH_x$ и $ZnAlCuO_x$ соответственно.

При соотношении $CO_2 : H_2 = 1 : 2$ селективность по метанолу увеличивается до 67% на катализаторе $ZnAlCuO_x$.

Таблица 1. Результаты конверсии CO_2 в метанол при 200–250 °C и 8.5 МПа.

Катализатор	*T*, °C	$CO_2 : H_2$	Конверсия CO_2, %	Селективность, %	
				CO	CH_3OH
$ZrCuH_x$	200	1:1	3	29	71
	250	1:1	8	60	40
$ZnAlCuO_x$	200	1:1	3	50	50
	250	1:1	9	50	50
	250	1:2	7	33	67

Таким образом, в настоящей работе показана возможность использования коммерческого цинкалюмомедного катализатора синтеза метанола из синтез-газа $ZnAlCuO_x$ (Süd-Chemie) для получения метанола из диоксида углерода и водорода. Также для данной реакции может быть использован предложенный в работе гидрид интерметаллического соединения $ZrCuH_x$.

Литература

1. Bogdan V.I., Kustov L.M. Reduction of carbon dioxide with hydrogen on a CuO-ZnO mixed catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. N 6. P. 446-448.
2. Bogdan V.I., Koklin A.E., Nikolaev S.A., Kustov L.M. Carbon Dioxide Hydrogenation on Au Nanoparticles Supported on TiO_2, ZrO_2 and Sulfated ZrO_2 Under Supercritical Conditions // Top Catal. 2016. Vol. 59 P. 1104-1109.
3. Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V., Bogdan V.I. CO_2 hydrogenation on Fe-based catalysts doped with potassium in gas phase and under supercritical conditions // Mendeleev Commun. 2019. Vol. 29. N 4. P. 382-384.
4. Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Savilov S.V., Chernyak S.A., Lunin V.V., Kustov L. M. Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Carbon-Nanotube-Supported Catalysts under Supercritical Conditions // Energy Technology. 2019. Vol. 7. N 9. 1900174.
5. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L., Pokusaeva Y.A., Bogdan T.V., Kustov L.M. Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Fe, Co Supported Alumina and Carbon Catalysts under Supercritical Conditions // Molecules. 2021. Vol. 26. N 10. 2883.
6. Chernyak S. A., Ivanov A. S., Stolbov D. N., Maksimov S. V., Maslakov K. I., Chernavskii P. A., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Bogdan V.I., Savilov S.V. Sintered Fe/CNT framework catalysts for CO_2 hydrogenation into hydrocarbons // Carbon. 2020. Vol. 168. P. 475-484.
7. Schwiderowski P., Ruland H., Muhler M. Current developments in CO_2 hydrogenation towards methanol: A review related to industrial application // Curr. Opin. Green Sustainable Chem. 2022. Vol. 38. 100688.
8. Jiang X., Nie X., Guo X., Song C., Chen J.G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis // Chem. Rev. 2020. Vol. 120. P. 7984-8034.
9. Suvarna M., Araújo T.P., Pérez-Ramírez J. A generalized machine learning framework to predict the space-time yield of methanol from thermocatalytic CO_2 hydrogenation // Appl. Catal. B. Env. 2022. Vol. 315. 121530.
10. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mishanin I.I., Chernavsky P.A., Pankratov D.A., Kim O.A., Bogdan V.I. CO_2 Hydrogenation on Carbides Formed in situ on Carbon-Supported Iron-Based Catalysts in High-Density Supercritical Medium // ChemPlusChem. 2024. e202400327.

УДК 548.31

Классификация структур металлов и интерметаллических соединений

Гаранин Д.К., Засурская Л.А.
Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: dangar1999@vk.com

Рассмотрены три типа классификации кристаллических структур, используемых для систематического описания строения металлов и интерметаллидов: обозначения, принятые в международном справочнике «Strukturbericht», символы Пирсона и структурные классы Зоркого. Приведены примеры использования данных классификаций и проведено их сравнение. Показано, что наиболее полную и точную информацию о строении кристаллов дают структурные классы Зоркого.

Ключевые слова: классификация кристаллов, структурные классы, строение металлов и интерметаллических соединений.

Как известно, задачами кристаллохимии являются установление связи между химическим составом и атомной структурой кристаллов и правильное истолкование на этой основе физических и химических свойств кристаллов и их геометрических особенностей. Под структурой кристаллов понимается конкретное расположение материальных частиц – либо нейтральных атомов, либо заряженных атомов-ионов, либо групп атомов или ионов в кристалле. В ходе развития любой науки, основанной на экспериментальных данных, перед теоретиками встаёт важная задача по классификации изучаемых объектов. Так, на данный момент открыто более четырёх тысяч минералов, и возникает острая необходимость их классификации на основании различий их свойств. Поскольку число объектов непрерывно росло с развитием рентгеноструктурного анализа, открывались сходные по строению объекты и, напротив, увеличивалось разнообразие структурно изученных классов соединений, то и классификации развивались от наиболее тривиальных общепринятых обозначений к более конкретным данным о простейших критериях решётки. Такие подходы хорошо работали вначале для определения структурных типов неорганических соединений. Однако для огромной базы полученных данных о строении молекулярных органических кристаллов, когда почти каждой структуре соответствовал бы свой структурный тип, необходима была новая форма записи для наиболее полной и однозначной характеристики структур. Известны три типа классификации кристаллических структур: обозначения, принятые в международном справочнике «Strukturbericht» [1], символы Пирсона [2] и структурные классы (СК) Зоркого [3] – как наиболее распространённые формы записи, используемые до настоящего времени, с другой стороны, ярко иллюстрирующие вышеизложенную концепцию развития.

Классификация «Strukturbericht» основана на делении соединений на классы по стехиометрическому составу с нумерацией каждого типа в классе. Плюсы – компактность записи из двух символов – буквы и цифры. Минусы – необходимость знания конкретного обозначения для каждого структурного типа, что осложняется в связи с огромным количеством исследованных структур. В результате усложняются и сами обозначения в «Strukturbericht», дополненные штрихами, нулями и подстрочными буквами и цифрами. В самой ранней классификации «Strukturbericht» номера типов в каждом классе вначале были произвольно установлены, а потом добавлялись по мере накопления данных рентгеноструктурных исследований. Так, для простых веществ используется буква А, например, для основных структурных типов металлов: А1 – структурный тип Cu, тип α-Fe

(α-W) – A2, тип Mg – A3. Буква B используется для бинарных соединений с формулой AX, например, B1 – NaCl, B2 – CsCl; буква C – для бинарных веществ состава AX_2, D – для бинарных веществ с другим составом A_mX_n, L – для сплавов и интерметаллидов и т. д. В таблице 1 представлены обозначения для ряда основных структурных типов металлов и интерметаллидов по «Strukturbericht», Пирсону [1, 2] и структурные классы по Зоркому.

Система классификации «Strukturbericht» формировалась с 1913 до 1928 года в журнале «Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials» и в 1931 году вышла в Германии в виде отдельной книги, ставшей первым томом. Дальнейшее развитие продолжалось после войны вплоть до 1990 года, однако на данный момент систематика не обновляется. Одной и основной причиной этого стало увеличение количества изучаемых объектов. Кроме природных минералов, человек синтезировал тысячи различных химических соединений, в том числе обладающих сложным составом, и необходимость однозначного соответствия сочетания букв и цифр, не вытекающих из характеристик решётки, а присваиваемых на иных основаниях, оказалась тупиковым путём. Отметим, что изначальная версия несколько отличается от позднейших редакций. Для первого тома обозначение состояло из заглавной буквы (A, B, C, D, E, F, G, H, L, M, O), указывающей категорию соединений, а затем ставилось число для указания конкретной кристаллической структуры. Во втором томе были добавлены номера подстрочных индексов, были изменены некоторые ранние символы. Например, то, что изначально было D1, стало D01, и категории оказались переработаны (добавлены типы I, K, S). В третьем томе класс I переименован в J. В более новых обозначениях также решили применять строчные буквы в нижних индексах.

В более поздней классификации, предложенной Уильямом Пирсоном в 1962 г., символ структурного типа включает в себя тип решётки (сингонию и центрировку), а также общее количество всех атомов в ячейке, независимо от сорта. Плюсы такого подхода – большая информативность, по сравнению со «Strukturbericht», минусы – невозможность различать сорта атомов. Например, для NaCl с таким же типом решётки, как и у Cu (кубическая гранецентрированная, символ Пирсона *cF4*), и одинаковым числом формульных единиц ($Z = 4$) символ Пирсона – *cF8*, так как суммарное число атомов Na и Cl на элементарную ячейку равно 8. Первые две буквы указывают тип решётки Браве, при этом первая строчная буква указывает сингонию, а вторая заглавная буква – тип решётки с точки зрения центрировки. Число указывает на общее количество атомов в элементарной ячейке. Таким образом, недостаток в том, что оба кристалла, имеющие одинаковый тип решетки Браве, отличаются числом атомов, но по символу не ясно, является ли кристалл простым веществом или бинарным соединением.

Более полное представление о строении вещества даёт структурный класс (СК), который, кроме типа решётки, характеризуется пространственной группой (G) и перечнем занятых молекулами или атомами систем эквивалентных позиций (орбит). Символ СК по П.М. Зоркому (1967 г.) [3]: G, Z (S_1, S_2, ..., S_k), где (S_1, S_2, ..., S_k) – список точечных групп соответствующих k орбит или (S^n), если занято n одинаковых орбит. Вначале такая классификация использовалась для описания строения гомомолекулярных органических кристаллов (позже и для других атомно-молекулярных систем), что позволило перейти от понятия структурного типа к понятию структурного класса. Плюсы – максимальная информативность, однозначное и полное топологическое описание кристаллической структуры, минусы – менее компактная запись особенно в случае гетеромолекулярных и полисистемных кристаллов. Сравнение классификаций для уже упоминавшихся структурных типов Cu и NaCl (A1 и B1 – по «Strukturbericht», *cF4* и *cF8* – по Пирсону, $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ ($m\bar{3}m$) и $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ ($m\bar{3}m$; $m\bar{3}m$) – СК по Зоркому), говорит о том, что атомы Na и Cl, как и атомы Cu, занимают в кристалле одинаковые высокосимметричные позиции.

Таблица 1. Обозначения структурных типов[*)]

СТ	SB	СП[**)]	СК
Cu	A1	cF4	$Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ ($m\bar{3}m$)
α-Fe (α-W)	A2	cI2	$Im\bar{3}m$, $Z = 2$ ($m\bar{3}m$)
Mg	A3	hP2	$P6_3/mmc$, $Z = 2$ ($\bar{6}m2$)
α-La	A3'	hP4	$P6_3/mmc$, $Z = 4$ ($\bar{6}m2$, $\bar{6}m2$)
C, алмаз (α-Sn)	A4	cF8	$Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ ($\bar{4}3m$)
β-Sn	A5	tI4	$I4_1/amd$, $Z = 4$ ($\bar{4}2m$)
In (γ-Mn)	A6	tI2	$I4/mmm$, $Z = 2$ ($4/mmm$)
α-Hg	A10	hR1	$R\bar{3}m$, $Z = 1$ ($\bar{3}m$)
α-Ga	A11	oC8	$Cmce$, $Z = 8$ (m)
α-Mn	A12	cI58	$I\bar{4}3m$, Z = 58 ($\bar{4}3m$, $3m$, m, m)
β-Mn	A13	cP20	$P4_132$, Z = 20 (3, 2)
I_2	A14	oS8	$Cmce$, $Z = 4_{мол}$ ($2/m$)
β-W ($SnNb_3$)	A15	cP8	$Pm\bar{3}n$, $Z = 8$ ($m\bar{3}$, $\bar{4}2m$)
α-U	A20	oS4	$Cmcm$, $Z = 4$ ($mm2$)
AuCd	B19	oP4	$Pmcm$, $Z = 2$ ($mm2$; $mm2$)
NaTl	B32	cF16	$Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ ($\bar{4}3m$; $\bar{4}3m$)
CoSn	B35	hP6	$P6/mmm$, $Z = 3$ (mmm; $6/mmm$, $\bar{6}m2$)
Mg_2Cu	Cb	oF48	$Fddd$, $Z = 16$ (2, 2; 2)
$MgZn_2$	C14	hP12	$P6_3/mmc$, $Z = 2$ (3m; $\bar{3}m$, mm2)
$MgCu_2$	C15	cF24	$Fd\bar{3}m$, $Z = 8$ ($\bar{4}3m$; $\bar{3}m$)
γ-$CuAl_2$	C16	tI12	$I4/mcm$, $Z = 4$ (422; $mm2$)
Fe_3Al	$D0_3$	cF16	$Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ ($m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$; $m\bar{3}m$)
Mg_3Cd	$D0_{19}$	hP8	$P6_3/mmc$, $Z = 2$ (mm2; $\bar{6}m2$)
Ni_3Ti	$D0_{24}$	hP16	$P6_3/mmc$, $Z = 4$ (2/m, mm2; $\bar{3}m$, $\bar{6}m2$)
CuAu	$L1_0$	**tP4**	$P4/mmm$, $Z = 1$ ($4/mmm$; $4/mmm$)
Cu_3Au	$L1_2$	cP4	$Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ ($4/mmm$; $m\bar{3}m$)

[*)] Обозначения структурных типов (СТ): по «Strukturbericht» (SB), символ Пирсона (СП), структурный класс по Зоркому (СК),

[**)] S – символ бокоцентрированной (side-centered) решётки моноклинной (*m*) и ортогональной (*o*) сингоний

СК α-Fe – $Im\bar{3}m$, $Z = 2$ ($m\bar{3}m$), СК CsCl – $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ ($m\bar{3}m$; $m\bar{3}m$), что соответствует символам Пирсона – *cI*2 и *cP*2 (A2 и B2 – по «Strukturbericht»). Интересно, что геометрически разные структуры, такие как α-Ga, молекулярные кристаллы I_2 и слоистый

$P_{чёрный}$ (A11, A14 и A17 по «Strukturbericht») кристаллизуются в одной пространственной группе *Cmce* и характеризуются одним символом по Пирсону – oC8 или oS8, что одно и то же для ортогональных решёток. Однако, из записи СК для α-Ga и I_2 видно, что в α-Ga атомы находятся на плоскостях *m*, а центры молекул I_2 занимают орбиты 2/*m*, поэтому для I_2 $Z = 4$, а СК: *Cmce*, $Z = 4_{мол}(2/m)$. Сравнение рассмотренных типов классификации на примере α-Mn (A12 и cI58 по «Strukturbericht» и Пирсону) показывает, что запись СК даёт полную и однозначную информацию о структуре: $I\bar{4}3m$, Z = 58 ($\bar{4}3m$, 3*m*, *m*, *m*). Так, из этой записи СК следует, что α-Mn эффективно выглядит как четырёхкомпонентный интерметаллид, т.к. атомы Mn занимают 4 орбиты. Отметим ошибку в символе Пирсона для CuAu: вместо tP4 следует писать tP2, поскольку при верном выборе элементарной ячейки для CuAu Z = 1, а в сумме – 2 атома.

Таким образом, в отличие от символов структур по Пирсону, каждый сорт атомов в СК имеет собственную орбиту, а в записи фигурирует число формульных единиц *Z*, приходящихся на элементарную ячейку, а не общее число атомов в ячейке. Эта классификация наиболее поздняя и информативная. Она создана в СССР в период активного развития кристаллохимии и исследований с помощью РСА широкого спектра органических веществ. В развитие идей А.И. Китайгородского, П.М. Зоркий в 1970-ых годах пришёл к классификации структур через СК, что позволило однозначно описывать каждую структуру. По инициативе А.И. Китайгородского данные структурных исследований с 1929 г. по 1973 г. были представлены в справочниках [4]. Использование Кембриджского банка структурных данных (CSD), позволило позже проф. П.М. Зоркому с соавторами выделить 305 СК, среди которых были выявлены типичные, редкие и аномальные СК [5].

Таким образом, на основе концепции СК проф. П.М. Зорким был предложен новый тип классификации и описания строения молекулярных органических кристаллов, который был успешно использован и в более поздних работах, например, [6].

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 121031300090–2 «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов».

Литература

1. Cardarelli F., Materials Handbook // https://www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/MAH_3E_Back_Matter_978-3-319-38925-7_1.pdf
2. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. Часть 1, 2 (419 с., 471 с.)
3. Зоркий П.М., Бельский В.К., Лазарева С.Г., Порай-Кошиц М.А. Структурные классы и подклассы молекулярных кристаллов // Журн. структ. химии. 1967. Т. 8. N 2. С. 312-316.
4. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества (данные структурных исследований 1929–1970, 1971–1973). М.: Наука, 1980. 648 с., 1982. 512 с.
5. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. Structural Classes and Space Groups of Organic Homomolecular Crystals: New Statistical Data // Acta Cryst. A. 1995. Vol. 51. P. 473-481.
6. Банару А.М., Банару Д.А., Засурская Л.А., Аксёнов С.М. Структурные классы Бельского-Зоркого в гомомолекулярных кристаллах: общая статистика до 2022 г. // Журн. структ. химии. 2023. Т. 64. N 1. С. 1-13.

УДК 620.3

Время-разрешенная оптическая диагностика лазерной абляции золотых наночастиц в среде диоксида углерода

Гарматина А.А.[1], Епифанов Е.О.[1], Ашарчук Н.М.[1], Хмеленин Д.Н.[1], Трофимов И.В.[1], Рыбалтовский А.О.[2], Мишаков Г.В.[1], Семенов Т.А.[1], Минаев Н.В.[1], Мареев Е.И.[1]

Младший научный сотрудник

[1]Курчатовский Комплекс Кристаллография и Фотоника, НИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия

[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: alga009@mail.ru

Исследована динамика формирования субмикронных частиц золота во время лазерной абляции в сверхкритическом и жидком CO_2 с помощью время-разрешенных измерений экстинкции. Обнаружено, что высокая плотность $CO_2 \approx 800$ кг/м^3 вне зависимости от фазового состояния приводит к формированию лазерно-индуцированных флуктуаций среды на временных масштабах 10 – 1000 мкс, на которых может происходить расфокусировка последующих лазерных импульсов. Для условий пониженной плотности флюида в окрестности области Видома (P = 85 бар, T = 310 К) показано, что наночастицы беспрепятственно покидают область взаимодействия, о чем свидетельствует экспоненциальный рост интегральной величины экстинкции.

Ключевые слова: лазерная абляция, плазмонные наночастицы, сверхкритический флюид, сверхкритический диоксид углерода, рассеяние Ми.

Генерация наночастиц методом лазерной абляции твердотельных мишеней широко известна и последнее десятилетие активно исследуется [1]. В технологических приложениях удобно проводить процесс абляции в среде, с помощью которой можно сохранять и извлекать наработанные частицы. Среди возможных вариантов сред для абляции следует особо выделить диоксид углерода (CO_2), коммерчески доступный экологический чистый растворитель. Он часто используется в сверхкритических технологиях, благодаря легкодостижимым критическим условиям ($P_к$ = 72.8 бар, $T_к$ = 304 К). Управляя температурой и давлением CO_2 в зоне абляции можно менять не только фазовое состояние, но, как следствие, и плотность среды в широком диапазоне, что открывает еще один канал контроля над процессом помимо параметров лазерного воздействия. При этом технологическая генерация наночастиц требует высокой производительности процесса, которую обеспечивают импульсные лазеры, работающие с высокой частотой повторения f > 1 кГц. При таких частотах облучения приобретают большое значение лазерноиндуцированные эффекты, такие как ударные волны [2], формирование плазменных факелов [3]. Эти межимпульсные эффекты способны значительно изменить распределение по размерам и форму результирующих частиц. Ответить на вопрос о межимпульсном влиянии среды абляции способны методы, обеспечивающее исследование процесса с временным разрешением. В настоящей работе исследовалась динамика лазерной абляции в среде жидкого и сверхкритического CO_2 на примере генерации наночастиц золота.

Наночатицы благородных металлов используются в широком кругу задач микроэлектроники, биологии и химических технологий. При этом золото имеет плазмонный резонанс в видимой области спектра, что открывает возможности для использования оптических методов диагностики. Динамика процесса абляции исследовалась методом pump-

probe диагностики поглощения в диапазоне 450 – 780 нм, где и находится пик поглощения наночастиц золота. Так, величина поглощения пропорциональна концентрации наночастиц. Абляция золотой пластины проводилась с помощью излучения наносекундного лазера Tech-1053 (Лазер-экспорт, λ = 1053 нм, Δt = 4 нс, E = 0.7 мДж, f = 1 кГц). С помощью гальваносканера фокус воздействующего излучения мог сканировать область мишени 2x2 мм. Зондирующее широкополосное излучение (“суперконтинуум”) генерировалось в процессе спектрального уширения фемтосекундных импульсов в кристалле сапфира толщиной 10 мм (рис. 1). Фемтосекундные импульсы излучались лазерной системой ТЕТА-20 (Δt = 250 фс, λ = 1030 нм, f до 10 кГц, W = 10 Вт). Нами разработано оборудование для синхронизации двух лазерных систем [4], которое позволило нам изменять время задержки между аблирующим и зондирующими импульсами в пределах 10 – 1000 мкс с точностью примерно 1 нс. Процесс абляции проводился в модульном сверхритическом реакторе собственной разработки “СКФ-минилаб” [5]. Спектры поглощения анализировались с помощью оптоволоконного спектрометра USB2000 (Ocean Optics). В экспериментах выбирались условия с различными фазовыми состояниями диоксида углерода, они приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры среды CO_2, данные взяты из базы данных [6].

Фазовое состояние среды	Давление, бар	Температура, K	Плотность, кг/м^3	Скорость звука, м/с
жидкость	80	300	753.17	343.66
ск-флюид в области Видома	85	310	514.87	199.21
ск-флюид	180	310	831.98	494.96

Исследование динамики поглощения широкополосного излучения показывает, что величина абсолютного поглощения в жидком состоянии CO_2 на всем изучаемом временном диапазоне превышает таковые для флюидов (см. рис. 1). Мы полагаем, что высокое поглощение >10% в жидком CO_2 уже на малых временах задержек (10 мкс) свидетельствует о высоком остаточном содержании наночастиц от предыдущих лазерных импульсов. В случае же со сверхкритическими флюидами наблюдаются колебания поглощения, особенно хорошо наблюдаемые для области Видома в диапазоне 10 – 300 мкс. Такие колебания поглощения вызваны лазерноиндуцированными флуктуациями плотности. В случае флюида высокой плотности флуктуации поглощения продолжались на протяжении всего времени регистрации. Флуктуации плотности среды негативно сказываются на повторяемости лазерного облучения, поскольку приводят к дефокусировке излучения, следовательно, и воспроизводительность наночастиц от выстрела к выстрелу падает. Можно заключить, что сравнительно невысокая плотность CO_2 флюида (≈500 кг/м^3) в области Видома обеспечивает эффективное удаление наработанных наночастиц и возможность абляции с периодом между лазерными импульсами примерно 300 мкс (или предельной частотой f = 3 кГц). Данный результат соответствует современным технологическим требованиям.

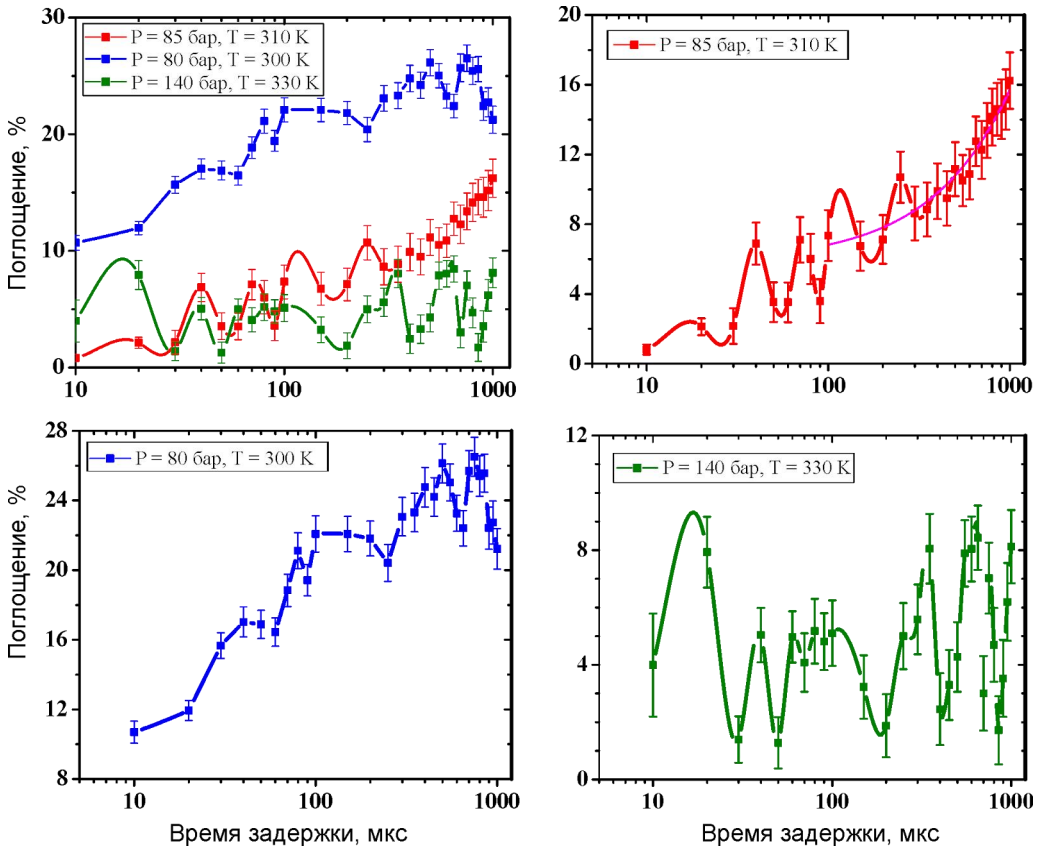


Рис. 1. Зависимость интегральной (450 – 785 нм) эктинкции зондирующего пучка суперконтинуума от задержки относительно аблирующего лазерного импульса.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №23-79-10188.

Литература

1. Alhajj M., Ghoshal S. K. Sustainability, safety, biocompatibility and benefits of laser ablated gold, silver and copper nanoparticles: A comprehensive review // J. Mol. Liq. 2024. 126130.
2. Reich S. et al. In situ speciation and spatial mapping of Zn products during pulsed laser ablation in liquids (PLAL) by combined synchrotron methods // Nanoscale. 2020. Vol. 12. N. 26. P. 14011-14020.
3. Farid N. et al. Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures // Journal of applied physics. 2014. Vol. 115. N. 3. 033107.
4. Mareev E. et al. Time-resolved optical probing of the non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact // Optics Express. 2021. Vol. 29. N. 21. P. 33592-33601.
5. Минаев Н.В., Минаева С.А., Юсупов В.И. СКФ-МИНИЛАБ-установка для исследования физико-химических процессов в среде сверхкритических флюидов // Приборы и техника эксперимента. 2019. N. 1. С. 147-149.
6. Thermophysical Properties of Carbon dioxide, https://webbook.nist.gov.

УДК 547.992.3:66.094.25+544.47

Деполимеризация гидролизного лигнина в водно-бензольной смеси

Деменин А.К.[1] Мащенко Н.В.[2], Богдан Т.В.[2,3], Коклин А.Е.[2], Богдан В.И.[2,3]
Студент, 1 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: demeninanton@yandex.ru

Деполимеризацию гидролизного лигнина осуществляли в водно-бензольной среде в автоклаве при 250 ºС и 15 МПа. Продукты анализировали методам гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Степень деполимеризации составляла до 20 масс.%. Отношение количества лигниновых фрагментов в вода : бензол составляет 1 : 5. Перешедшие в водную фазу в результате деполимеризации олигомерные фрагменты лигнина имеют молекулярно-массовое распределение (ММР) с тремя максимумами 3, 9, 71 кДа. ММР же органической фазы определить затруднительно, ввиду совмещения УФ полос поглощения, экстрагированного бензолом ароматических фрагментов лигнина.

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, водно-бензольная среда, гель-проникающая хроматография, молекулярно-массовое распределение, коэффициент распределения вода/бензол

Лигнин является частью древесины и растений, в больших количествах образуется как продукт переработки древесины, и в настоящее время рассматривается как ценный возобновляемый ресурс для целей химической промышленности, создания биотоплива, медицинских материалов и других. Лигнин представляет собой природный полимер, мономерным звеном которого являются фенилпропановые единицы: конифериловый, синаповый и *п*-кумариловый спирты (рис. 1), мономерные звенья лигнина содержат гидрокси- и метокси группы. Для целей использования лигнина необходимо развитие методик его деполимеризации. Ранее нами была изучена конверсия лигнина в водных и неводных растворителях, а также в водно-спиртовых растворах [1-5].

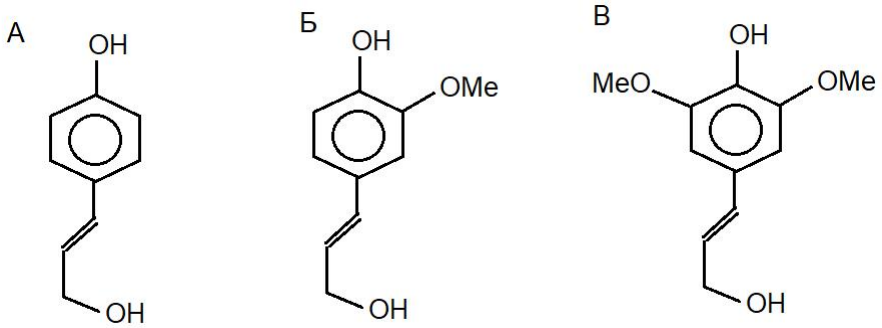


Рис. 1. Мономерные звенья лигнина:
А – пара-кумариловый спирт, Б – конифериловый спирт, В – синаповый спирт.

Использование смешанных водно-органических растворителей упрощает деполимеризацию лигнина, поскольку лигнин содержит как гидрофильные, так и

гидрофобные группы, и при использовании только водного или только органического растворителя сольватируются только гидрофобные или гидрофильные группы, а несольватированные участки агрегируются. В смешанных растворителях сольватируются как гидрофобные, так и гидрофильные группы, и образование сольватных оболочек лигнолов предотвращает их взаимодействие и агломерацию, способствуя деполимеризации. Использование водно-этанольных растворов способствовало более эффективной деполимеризации лигнина, при этом с увеличением концентрации этанола увеличивался размер растворимых частиц, за счет бразования этилированных продуктов. В этом отношении представляет интерес изучить деполимеризацию лигнина в несмешивающихся растворителях.

Была изучена деполимеризация лигнина в сверхкритической смеси фенол-вода [6]. Без фенола увеличивался выход нерастворимого осадка, содержание растворимых моно- и олиголигнолов уменьшалось. В присутствии фенола выход нерастворимых продуктов был ниже, а молекулярно-массовое распределение (ММР) растворимых продуктов сдвигалось к более низким молекулярным массам.

Использование несмешивающихся растворителей позволяет получить данные о том, как растворенное вещество распределяется между двумя фазами и определить коэффициент распределения (КР). Коэффициент распределения – это константа равновесия, которая описывает распределение соединения в двухфазной системе через отношение концентраций вещества в каждой фазе. КР используется как показатель гидрофобности растворенного вещества. Наиболее распространены КР, полученные для смеси октанол-вода, которые используются для описания липофильности (растворимости в жире) или гидрофильности (растворимости в воде) соединения. Коэффициент распределения октанол-вода (K_{ow}) определяется как отношение концентрации растворённого вещества в насыщенной водой октанольной фазе к его концентрации в насыщенной октанолом водной фазе, и обычно он приводится в логарифмическом виде ($\log K_{ow}$). Рассчитанное значение $\log K_{ow}$ для кониферилового спирта, одного из основных мономеров лигнина (см. рис. 1), составляет 1.29 [5], что указывает на гидрофобность мономеров. В работе [5] определен экспериментально $\log K_{ow} = 1.7$ для растворимых фрагментов лигнина, образовавшихся при обработке лигнина в сверхкритической воде, что также указывает на значительную гидрофобность фрагментов лигнина. Кроме того, это указывает на процесс дезоксигенации фенольных фрагментов лигнина при обработке в сверхкритической воде.

В настоящей работе для деполимеризации лигнина использовалась смесь несмешивающихся растворителей: воды и бензола. В качестве образца лигнина использовали лигнин гидролизный в форме порошка (медицинский препарат "Полифепан", тщательно очищенный гидролизный лигнин, содержание лигнина не менее 90 %, производство "Сайнтек", Россия).

Эксперименты по экстракции лигнина проводили в реакторе периодического действия автоклаве с мешалкой, изготовленным из нержавеющей стали, объём 100 мл, производства Reaction Engineering, республика Корея. В автоклав помещали навеску предварительно растертого лигнина, добавляли 30 мл дистиллированной воды и 30 мл бензола марки ХЧ. Далее продували автоклав аргоном и заполняли аргоном до достижения давления 2.0 МПа. Затем вели обработку при температуре 250 ºС при перемешивании со скоростью 150 об/мин в течение 1−4 ч. Получившийся раствор фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом. Нерастворенный остаток лигнина сушили в сушильном шкафу в течение 6 ч при температуре 60°С. Затем данный остаток взвешивали и по разнице рассчитывали концентрацию получившихся растворов.

Полученные водно-бензольные экстракты гидролизного лигнина анализировали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на приборе Waters 600-MS с УФ детектором с длиной волны 290 нм и колонкой PSS MCX analytical 1000A (диаметр 8 мм, длина 300 мм, размер частиц 5 мкм, паспортный рабочий диапазон 0.2–110 кДа), элюент – 0.05 М водный раствор $NaNO_3$, скорость подачи элюента – 1 мл/мин. Размер продуктов деполимеризации,

перешедших в раствор, определяли по методике, изложенной в работе [4-5], в приближении сферической формы продуктов.

Суммарно в водно-бензольную смесь перешло 20 масс. % исходного гидролизного лигнина. Соотношение количества фрагментов лигнина в бензоле и в воде и составляет 5:1, что указывает на сильную гидрофобность растворенных фрагментов лигнина.

Анализ состава водной фазы показал, что ММР экстрагированных фрагментов гидролизного лигнина водой имеет один широкий максимум с плато в области 3 – 9 кДа и «плечом» при 71 кДа (рис. 2).

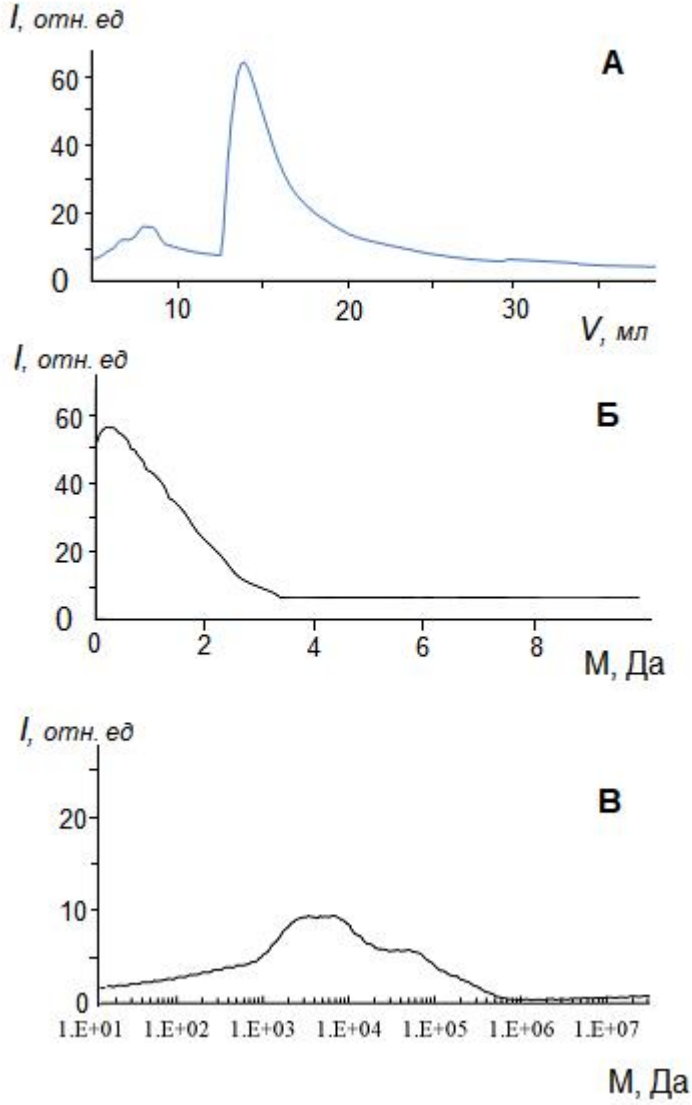


Рис. 2. ГПХ водной фазы экстракта гидролизного лигнина.

ММР для бензольной фазы определить затруднительно, поскольку области УФ поглощения бензола и фенольных фрагментов лигнина совпадают (рис. 3).

В дальнейшем планируется провести детальный анализ состава каждой фазы с привлечением ряда физико-химических методов.

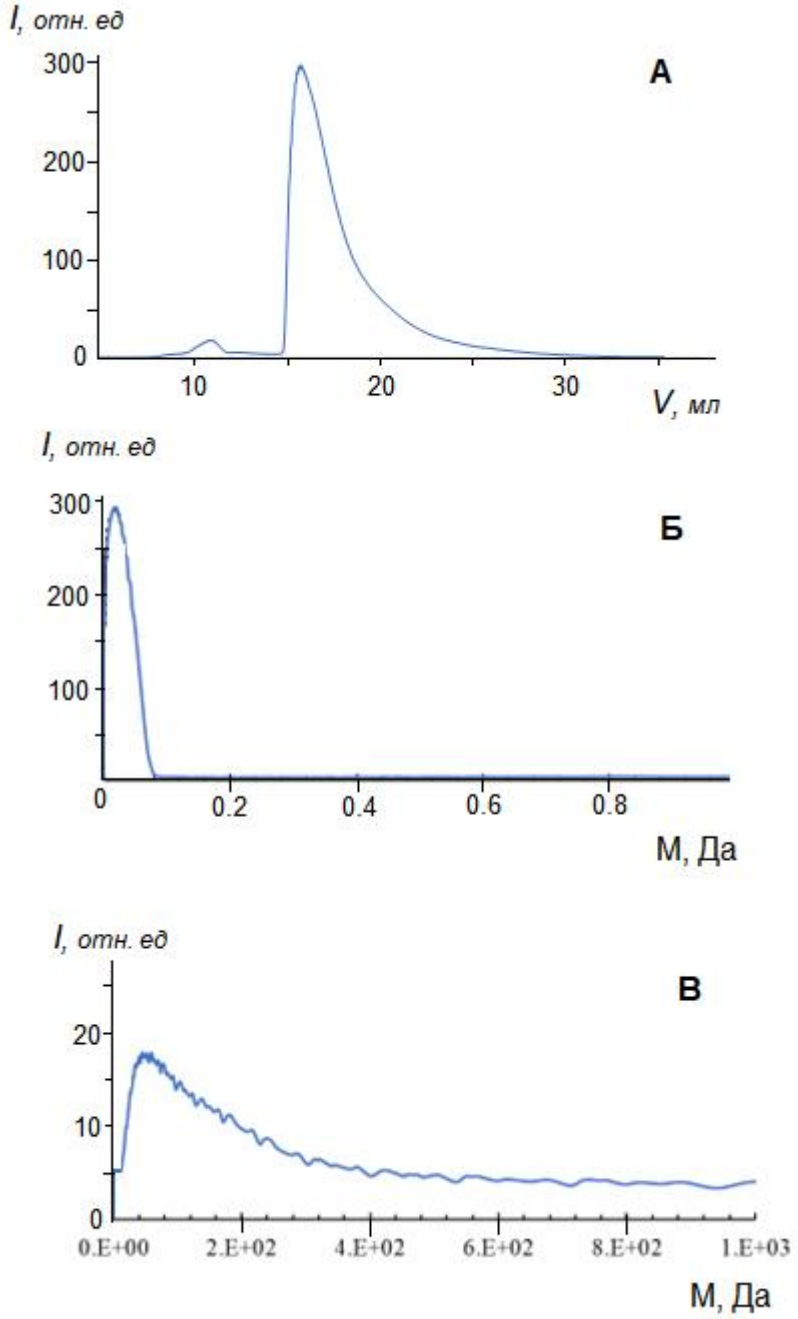


Рис. 3. ГПХ органической бензольной фазы экстракта гидролизного лигнина.

Литература

1. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. Термическое и гетерогенно-каталитическое превращение гидролизного лигнина в 1,4-диоксане. // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С.102-108.

2. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Коротаева А.М., Богородский С.Э., Богдан В. И. Двухстадийная термическая и гетерогенно-каталитическая трансформация гидролизного лигнина в среде сверхкритического н-гексана // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2024. Т. 19. N 2. С. 82-94.

3. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И. Трансформация гидролизного лигнина в водной среде в суб- и сверхкритических условиях. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. N 3. С. 19-24.

4. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E. et al. Structure of aqueous solutions of lignin treated by sub- and supercritical water: Experiment and simulation // J. Molec. Liq. 2023. Vol. 383. 122030.
5. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V. et al. Experimental and simulation study of lignin depolymerization in water–ethanol sub- and supercritical medium // J. Molec. Liq. 2024. Vol. 415. 126284.
6. Saisu M., Sato T., Watanabe M., Adschiri T., Arai K. Conversion of lignin with supercritical water−phenol mixtures // Energy & fuels. 2003. Vol. 17. N 4. P. 922-92

УДК 542.97

Разработка моно- и биметаллических каталитических систем на основе наночастиц меди для реакции гидрирования метиловых эфиров жирных кислот

Журавлева В.С.,[1,2] Шестеркина А.А.[2]
Аспирант, 1 год обучения
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vickey.vi202@gmail.com

В данной работе были синтезированы как монометаллические Cu-содержащие каталитические системы, так и биметаллические образцы, модифицированные 1 масс. % Pt. Синтезированные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа, в частности, РФА, ПЭМ, ТПВ-H_2. Каталитические свойства синтезированных образцов изучали в жидкофазной реакции гидрирования ряда метиловых эфиров жирных кислот при следующих условиях: T = 240 ºC, P = 2.5 МПа. Наилучшую каталитическую активность в данном процессе показал биметаллический медь-платиновый катализатор 1Pt-10Cu/SiO_2, в его присутствии высокая конверсия (73 %) наблюдалась для метилового эфира стеариновой кислоты и метилового эфира олеиновой кислоты.

Ключевые слова: гидрирование, медные катализаторы, наночастицы, метиловые эфиры жирных кислот, биметаллические катализаторы, филлосиликаты.

Селективное гидрирование сложных эфиров до соответствующих спиртов представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес, поскольку данная реакция используется в тонком и основном органическом синтезе, при производстве нефтехимических и фармацевтических продуктов, а также в производстве биотоплива [1-2]. Высшие спирты, в частности, длинноцепочечные спирты, такие как октиловый, цетиловый и стеариловый, являются промышленно важными промежуточными продуктами для производства ПАВ и пластификаторов, а также для производства ароматизаторов, фармацевтических препаратов, моющих средств, эмульгаторов, смазочных материалов и промежуточных продуктов органического синтеза [3]. Промышленными катализаторами гидрирования сложных эфиров являются катализаторы Адкинса и Линдлара, а также стехиометрические восстановители (боргидриды натрия и лития). Однако такие системы характеризуются высокой токсичностью, высоким содержанием активного компонента и высокой стоимостью (в случае катализатора Линлдлара), а также большим количеством трудноотделяемых отходов, образующихся в ходе реакции [4]. Несмотря на эффективность таких систем, перед исследователями стоит задача по разработке более доступных и экологичных катализаторов на базе неблагородных металлов, в частности, меди.

В данной работе была синтезирована серия монометаллических медных катализаторов двумя методами: методом осаждения термическим гидролизом мочевины и методом пропитки носителя по влагоемкости. Метод осаждения заключался в смешивании носителя SiO_2, прекурсора активного металла $Cu(NO_3)_3*3H_2O$ и осадителя мочевины при постоянном перемешивании и нагреве 92 ºC в течение 8 часов. Методом пропитки катализаторы были приготовлены следующим образом: носитель SiO_2 по каплям пропитывали раствором прекурсора активного металла с периодическим встряхиванием в течение 2 часов. Все образцы были высушены, прокалены в атмосфере воздуха при 300 ºC в течение 3 часов и восстановлены в токе водорода при 250 ºC в течение 2 часов. Дополнительно осажденные

катализаторы допировали небольшим количеством (1 масс. %) благородного металла – Pt. Наносили второй металл на поверхность монометаллического образца методом пропитки из водного раствора H_2PtCl_4. Биметаллический катализатор также был прокален в атмосфере воздуха при 300 ºС в течение 3 часов и восстановлен в токе водорода при 250 ºС в течение 2 часов.

Синтезированные образцы исследовали комплексом физико-химических методов анализа, таких как, РФА, ТПВ-H_2, ПЭМ. По результатам исследования катализаторов методом РФА, в осажденных образцах была обнаружена фаза филлосиликата меди, а оксидная фаза меди наблюдалась в катализаторах, приготовленных методом пропитки. Морфология образцов была исследована методом ПЭМ. В образцах, полученных пропиткой, визуализировались сферические наночастицы, а в осажденных образцах наблюдалось образование нитевидной структуры, что подтверждает образование фазы филлосиликата.

Каталитические свойства приготовленных образцов исследовали в жидкофазной реакции гидрирования метиловых эфиров жирных кислот, в частности, стеариновой кислоты, масляной кислоты, гексановой кислоты и олеиновой кислоты. Реакцию проводили в четырехреакторной установке автоклавного типа в среде растворителя – этанола при следующих условиях: T = 240 ºС, P = 2.5 МПа, время реакции составляло 2 часа. Основными продуктами в данной реакции являлись соответствующие спирты. Наилучшей каталитической активностью в данном процессе обладал биметаллический медь-платиновый катализатор 1Pt-10Cu/SiO_2, где платина была нанесена на медный катализатор, содержащий фазу филлосиликата, в его присутствии конверсия метиловых эфиров жирных кислот составила: для метилового эфира стеариновой кислоты – 73 %, для метилового эфира масляной кислоты – 40 %, для метилового эфира гексановой кислоты – 57 %, для метилового эфира олеиновой кислоты – 73 %. Селективность образования соответствующих спиртов составляла >95 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-01034.

Литература

1. Costa R.S., Aranha B.S.R., Ghosh A., Lobo A.O., da Silva E.S.G., Alves D.C.B., Viana B.C. Production of oxalic acid by electrochemical reduction of CO_2 using silver-carbon material from babassu coconut mesocarp // J. Phys. Chem. Solids. 2020.Vol. 147. 109678.
2. Ubando A.T., Felix C.B., Chen W.-H. Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review // Bioresour. Technol. 2020. Vol. 299. 122585.
3. Pritchard J., Filonenko G.J., Putten R.V., Hensen E.J.M., Pidko E.A. Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 3803.
4. Adkins H., Connor R. The Catalytic Hydrogenation of organic compounds over copper chromite // J. Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 53. P. 1091.

УДК 544.473

Гетерогенно-каталитическое гидрирования CO_2 в присутствии перовскито- и шпинелеподобных смешанных оксидов

Береснев К.А.,[1] Землянский П.В.[1,2]
Аспирант 3 года обучения
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: beresnev.kirill@mail.ru

Увеличение выбросов парниковых газов стимулирует разработку новых технологий для снижения ущерба, наносимого окружающей среде. CO_2 занимает 1 место по объему выбросов в мире. Превращение CO_2 в полупродукты с высокой добавленной стоимостью представляет актуальную задачу. В настоящей работе исследовано гидрирование углекислого газа в присутствии смешанных оксидов $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) и $CuFe_2O_4$ со структурой перовскита и шпинели, соответственно. Железосодержащие образцы позволяли добиться селективности 60–98 % по CO, тогда как кобальтат и никелат лантана способствовали протеканию реакции метанирования.

Ключевые слова: гидрирование CO_2, смешанные оксиды, перовскиты, шпинели.

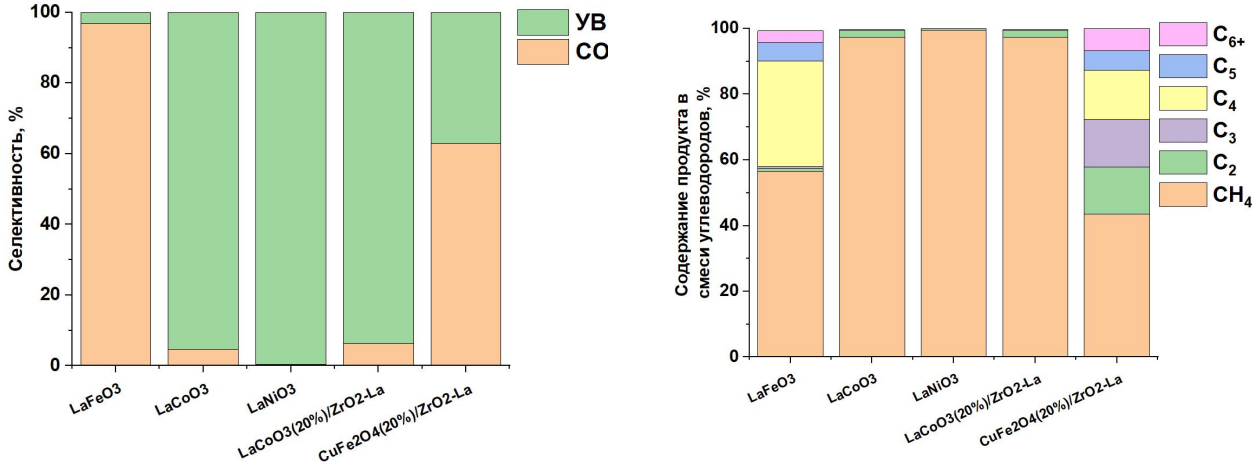
Наращивание потребления горюче-смазочных материалов сопряжено с увеличением выбросов парниковых газов, преимущественно, CO_2. Это неизбежно приведет к глобальным климатическим изменениям. В то же время углекислый газ является безопасным и доступным источником углерода. Данное обстоятельство привлекает внимание ученых с точки зрения возможности получения полупродуктов с высокой добавленной стоимостью [1–3]. Обстоятельством, сдерживающим широкое применение технологий конверсии углекислого газа, в частности является инертность молекулы CO_2. По этой причине актуален вопрос разработки эффективных катализаторов для активации данной молекулы. Лантансодержащие оксидные системы представляют особый интерес как катализаторы гидрирования CO_2, благодаря способности к адсорбции с образованием $La_2O_2CO_3$ [4, 5]. В настоящей работе для проведения реакции гидрирования CO_2 исследована серия оксидных материалов: $LaMO_3$ (M: Fe, Co, Ni) и $CuFe_2O_4/ZrO_2$-La.

Для синтеза перовскитоподобных материалов использованы водные растворы глицинового комплекса соответствующего металла с последующим выпариванием растворителя и прокаливанием при 600 °C. В случае синтеза нанесенного феррита меди использована методика соосаждения катионов меди и железа водным раствором NaOH с последующей микроволновой обработкой в системе Anton Paar и прокаливанием при 600 °C. Полученные материалы исследованы рядом физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, низкотемпературная адсорбция азота, электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора и on-line хроматографическим анализом продуктов.

Анализируя экспериментальные данные (рис. 1), можно выделить некоторые закономерности. Образцы, содержащие железо в своем составе ($LaFeO_3$ и $CuFe_2O_4/ZrO_2$-La), способствовали преимущественному образованию CO, в то время как кобальтат и никелат лантана позволяли селективно проводить реакцию метанирования. Наблюдаемое различие в каталитических свойствах может быть обусловлено изменением электронной плотности на катионах La^{3+} в зависимости от природы металла триады железа в кристаллической решетке.

Это, возможно, приводит к более сильной адсорбции промежуточно образующегося CO на кобальтате и никелате лантана, что способствует дальнейшему протеканию метанирования.



A **B**

Рис. 1. (**A)** Селективности по углеводородам и CO; (**B)** Компонентный состав углеводородной фракции (температура – 300 °C)

Стоит также отметить, что в присутствии $LaFeO_3$ и $CuFe_2O_4/ZrO_2$-La в продуктовой смеси зарегистрированы углеводороды C_{2+} (рис. 1B). При использовании $LaFeO_3$ характерно образование смеси углеводородов с преобладанием метана (~56 %) и бутан-бутиленовой фракции (~30 %). $CuFe_2O_4/ZrO_2$-La позволил добиться сопоставимого содержания углеводородов C_2–C_4 (~10 %).

Рассмотрим содержание непредельных углеводородов в соответствующих фракциях (таблица 1).

Таблица 1. Данные о содержании непредельных углеводородов в соответствующих фракциях (температура процесса – 300 °C)

Катализатор	$C_2^=/\Sigma C_2$, %	$C_3^=/\Sigma C_3$, %	$C_4^=/\Sigma C_4$, %	$C_5^=/\Sigma C_5$, %
$LaFeO_3$	0.0	43.5	17.9	100.0
$LaCoO_3$	0.0	0.1	24.4	99.7
$LaNiO_3$	0.0	Следы	Следы	Следы
$LaCoO_3$(20%)/ZrO_2-La	0.0	0.1	22.9	97.8
$CuFe_2O_4$(20%)/ZrO_2-La	0.9	9.0	50.5	92.3

Для всех образцов можно отметить отсутствие этилена в продуктах, а также тот факт, что фракция углеводородов C_5 преимущественно состоит из непредельных соединений. Наибольшее содержание пропилена (43.5 %) во фракции углеводородов C_3 отмечено при использовании $LaFeO_3$ в качестве катализатора. Нанесенный феррит меди позволил добиться максимального содержания бутенов в бутан-бутиленовой фракции среди всей серии образцов – 50.5 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты в приоритетных областях научно-технического развития № 075-15-2024-547.

Литература

1. Zhou W., Memon M.A., Niu M., Fan X., Jiang Y., Zhang X., Liu Y. Active pairs of Cu^0/Cu^+ for CO_2 hydrogenation // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. In press.

2. Evdokimenko N., Vikanova K., Bazlov A., Tkachenko O., Kapustin G., Kalmykov K., Tedeeva M., Beresnev K., Kustov L., Kustov A. Effect of the nature of iron precursors on the activity of Fe-containing catalysts in CO_2 conversion // Appl. Catal., A. 2024. Vol. 688. 119998.

3. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Batkin A.M., Garifullina C., Zalyatdinov A.A., Yang D., Dai Y., Yang Y., Kustov L.M. Catalytic systems for hydrogenation of CO_2 to methanol // Mol. Catal. 2024. Vol. 566. 114403.
4. Maneerung T., Hidajat K., Kawi S. K-doped $LaNiO_3$ perovskite for high-temperature water-gas shift of reformate gas: Role of potassium on suppressing methanation // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 9840-9857.
5. Zhao B., Yan B., Yao S., Xie Z., Wu Q., Ran R., Weng D., Zhang C., Chen J.G. $LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane // J. Catal. 2018. Vol. 358. P. 168-178.

УДК 544.37

Катализаторы Ni/CeO_2-SnO_2 в углекислотной конверсии метана: влияние способа введения Ni

Зорина А.А., Каплин И.Ю., Харланов А.Н, Локтева Е.С.
Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: annazaria47@mail.ru

Изучено влияние способа введения никеля на каталитические свойства систем Ni/CeO_2-SnO_2 в углекислотной конверсии метана (УКМ) в проточной системе с неподвижным слоем катализатора. Проведено сравнение характеристик катализаторов, полученных методами влажной пропитки, соосаждения, нанесения-осаждения и содержащих Ce/Sn (мол.) = 9/1, w(Ni) = 9масс.%. Катализаторы охарактеризованы методами ТПВ-H_2, ПЭМ, РФА, РФЭС, спектроскопии ИК с адсорбированным CO, КР и термического анализа. Наиболее высокая активность пропиточного катализатора Ni/CeO_2-SnO_2 в УКМ и стабильность в течение исследуемого временного интервала (7 ч) объясняют оптимальными размером и дисперсностью фазы активного компонента.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, углекислотная конверсия метана, оксидные катализаторы, диоксид церия, диоксид олова, никель

Углекислотная конверсия метана (УКМ) – перспективный процесс, позволяющий снизить эмиссию диоксида углерода и метана [1]. В результате реакции получают ценный продукт – синтез-газ (CO/H_2 = 1/1). УКМ также рассматривают как метод получения водорода [2]. Высокие температуры реакции и значительная дезактивация существующих катализаторов ограничивают применение УКМ в промышленности. Представляет интерес создание недорогих, активных и одновременно стабильных в условиях УКМ катализаторов. В настоящее время наиболее эффективными считают системы на основе оксидов с высокой кислородной емкостью. Выделяют диоксид церия, обладающий высокой кислородной емкостью, легкостью переходов $Ce^{4+}\leftrightarrow Ce^{3+}$ и способностью к диспергированию активных металлических центров. Допирование диоксида церия оксидом олова способствует улучшению его термостабильности и повышению устойчивости к дезактивации углеродом [3]. Значительное улучшение окислительно-восстановительных характеристик систем на основе $Ce_xSn_{1-x}O_2$ связано с возможностью электронного обмена между парами Ce^{4+}/Ce^{3+} и Sn^{4+}/Sn^{2+} через равновесие $2Ce^{3+}+Sn^{4+}\leftrightarrow 2Ce^{4+}+Sn^{2+}$. Никелевые катализаторы на основе оксидных церий содержащих носителей считают альтернативой дорогостоящим системам, имеющих в составе металлы платиновой группы. Повысить стабильность и активность данных систем можно за счет изменения структуры катализатора, размера и дисперсности фазы активного компонента, например, при изменении параметров синтеза. Целью данной работы было изучение влияния метода введения Ni на каталитические свойства Ni/CeO_2-SnO_2 в УКМ.

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии органического темплата Плюроник-123. Данный темплат был выбран на основе результатов исследований, проведенных ранее нашей научной группой. Образец, синтезированный в присутствии Плюроник-123, оказался наиболее активным и стабильным в УКМ по сравнению с системами, полученными в присутствии биотемплата (древесные опилки) или органического ионного темплата цетилтриметиламмония бромида (CTAB). Синтез с использованием Плюроник-123 позволяет получить оксидный носитель с оптимальным размеров и дисперсностью частиц нанесенного никеля.

Оксидную матрицу прокаливали при 800°C. Никель (9 масс. %) вводили методами влажной пропитки (WI), осаждения-нанесения (DP), соосаждения (CP). Восстановление (0.1г) проводили 1 ч при 750°C перед каталитическими испытаниями, эксперимент – при 800°C с использованием реакционной смеси: CH_4/CO_2 = 1/1.2, $(CH_4 + CO_2)/N_2$ = 1/1.2 (F_0 = 30 мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

Все системы были активны в УКМ и стабильны в условиях каталитического эксперимента (400 минут). Наиболее высокие значения стационарной конверсии (X) реагентов показал катализатор 9Ni/CeSn-WI ($X(CH_4)$ = 32%, $X(CO_2)$ = 51%). Мы остановили эксперимент с сохранением образцов в инертной атмосфере, и продолжили на второй день без предварительного восстановления. Снижение конверсии наблюдали только для системы 9Ni/CeSn-WI ($X(CH_4)$ = 26%, $X(CO_2)$ = 45%) (табл. 1).

По данным РФЭС ex situ, 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-DP имеют одинаковое соотношение Ce/Ni, равное 0.51 (табл. 1). Для образца 9Ni/CeSn-CP это значение существенно выше (Ce/Ni = 2.8), что указывает на концентрацию Ni(II) в объеме. Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограммах полученных образцов (рис. 1) соответствуют кубической решетке диоксида церия флюоритной структуры. Малоинтенсивные рефлексы кубической решетки оксида никеля наиболее выражены для образца, полученного нанесением-осаждением. Отсутствие данных рефлексов указывает на наличие высокодисперсных рентгеноаморфных частиц NiO_x [4].

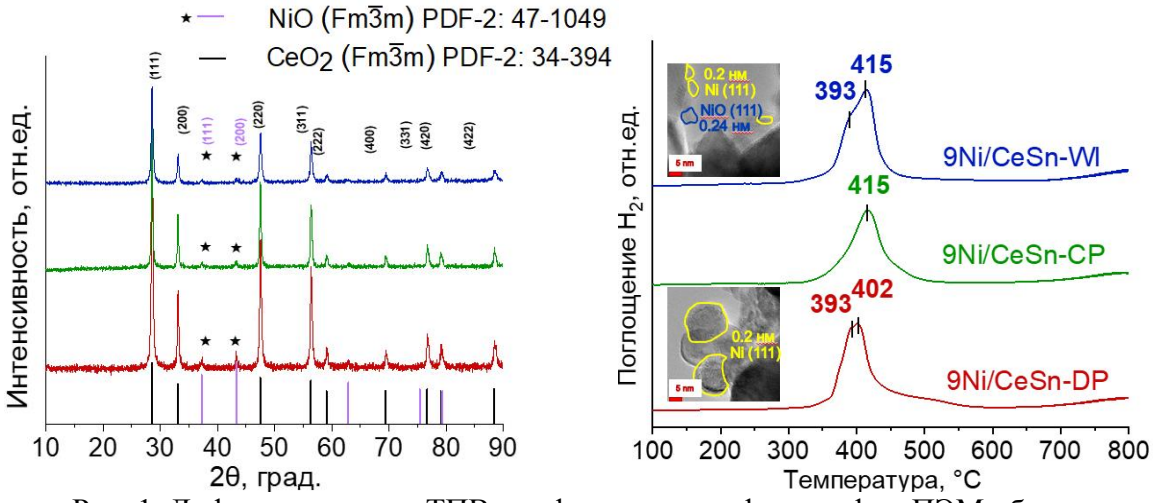


Рис. 1. Дифрактограммы, ТПВ-профили и микрофотографии ПЭМ образцов

Плечо ТПВ-сигнала (рис. 1) в высокотемпературной области для катализатора, синтезированного соосаждением может соответствовать восстановлению мелкодисперсного оксида никеля, сильно связанного с носителем [5]. Основной сигнал на профиле ТПВ для катализатора Ni/CeSn-DP находится при пониженной относительно других систем температуре. Вероятно, это связано с восстановлением более крупных частиц оксида никеля. Данное предположение согласуется с результатами РФА. На микрофотографиях ПЭМ (рис. 1) предварительно восстановленного (1 ч, 750°C) Ni/CeSn-DP также видны частицы никеля диаметром более 20 нм.

Основной максимум на профиле восстановления катализатора Ni/CeSn-WI совпадает с сигналом для Ni/CeSn-CP (415˚C), однако сигнал пропиточного образца имеет выраженное плечо слева. Плечо может быть связано с совместным восстановлением частиц оксида никеля и поверхностных CeO_2 и SnO_2 за счет эффекта спилловера водорода [6]. Согласно микрофотографиям ПЭМ Ni/CeSn-WI на поверхности носителя сосредоточены частицы никеля или оксида никеля диаметром 5–7 нм.

Спектры комбинационного рассеяния всех систем после двух дней каталитического эксперимента содержат интенсивную F2g колебательную моду CeO_2, D (1350 $см^{-1}$) и G (1580 $см^{-1}$) колебательные моды углерода. КР-спектр системы, полученной методом

нанесения-осаждения, содержит колебательные моды углерода малой интенсивности, вид спектра соответствует структуре сажи [7]. Согласно результатам расчета отношений интегральных интенсивностей D и G колебательных мод, 9Ni/CeSn-WI содержит более упорядоченные углеродные структуры по сравнению с 9Ni/CeSn-CP, вероятно, это углеродные нанотрубки (табл. 1). На микрофотографиях ПЭМ образцов после катализа (второго дня эксперимента) для 9Ni/CeSn-DP видны крупные частицы никеля (> 25 нм) грушевидной формы, покрытые слоями графена. На поверхности катализатора 9Ni/CeSn-CP сложно выделить отдельные частицы никеля или оксида никеля, видно незначительное количество углеродных нанотрубок. Поверхность пропиточной системы содержит заметно большее количество углеродных нанотрубок, что согласуется с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния.

Таблица 1. Результаты каталитического эксперимента и физико-химических исследований образцов

Образец	Конверсия реагентов, %				Поглощение H_2, ммоль/г[(1)]	Ce/Ni[(2)]	I_D/I_G[(3)]
	1 дн		2 дн				
9Ni/CeSn-DP	18	36	15	32	1701	0.5	-
9Ni/Cen-CP	26	45	26	45	1573	2.8	0.9
9Ni/CeSn-WI	32	51	26	45	1823	0.5	0.6

[(1)]Согласно результатам ТПВ-H_2

[(2)]Согласно результатам РФЭС

[(3)]Согласно результатам КР

Для системы, полученной методом влажной пропитки, наблюдали снижение конверсии реагентов во второй день эксперимента и образование углеродных нанотрубок. Однако, данный катализатор позволяет достичь наиболее высоких значений конверсии метана и диоксида углерода. Пропиточная система также сохраняет стабильность в первый день в течение всего каталитического эксперимента. Метод влажной пропитки позволяет получить катализатор с оптимальными размером и дисперсностью частиц никеля, активный в реакции УКМ.

Авторы благодарят Программу развития Московского университета.

Литература

1. Jang W.-J. et al. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // Catal. Today. 2019. Vol. 324. P. 15-26.
2. Medeiros F.-G. et al. Prospects and technical challenges in hydrogen production through dry reforming of methane // Catalysts. 2022. Vol. 12. 363.
3. Slavinskaya E.-M. et al. Thermal activation of Pd/CeO_2-SnO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation // Appl. Catal., B. 2020. Vol. 277. 119275.
4. Yao X. et al. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of $Ce_xSn_{1-x}O_2$ mixed oxides for NO reduction by CO // Appl. Catal. B. 2014. Vol. 144. P. 152–165.
5. Montoya J.-A. et al. Methane reforming with CO_2 over Ni/ZrO_2–CeO_2 catalysts prepared by sol–gel // Catal. Today. 2000. Vol. 63. P. 71-85.
6. Takeguchi T. et al. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO_2–ZrO_2 solid solutions and activity of the NiO/CeO_2–ZrO_2 catalysts for partial oxidation of methane // J. Catal. 2001. Vol. 202. P. 14-24.
7. Takenaka S et al. Sequential production of H_2 and CO over supported Ni catalysts // Fuel. 2004. Vol. 83. P. 47-57.

УДК 544.35.03

Ультразвуковое исследование молекулярных взаимодействий в жидких системах

Исматуллоев А. А.,[1] **Абрамович А.И.**[1]
Студент, 4 курс специалитета
[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*
E-mail: ismatulloevakmal2510@gmail.com

Измерения скорости ультразвука совместно с денситометрическими измерениями позволяют определить ряд физико-химических параметров (адиабатическую сжимаемость, молярную адиабатическую сжимаемость, молярный объем, коэффициент теплового расширения и их избыточные части, избыточную скорость звука, акустический импеданс, межмолекулярную свободную длину) жидких систем, которые важны как для их практического применения, так и для выяснения природы молекулярных взаимодействий и структуры. Проанализированы концентрационные зависимости некоторых из указанных параметров для жидких растворов ацетонитрил–хлорбензол и проведено сравнение с аналогичными зависимостями ранее изученных растворов ацетонитрил–о-дихлорбензол, сделаны выводы о молекулярных взаимодействиях и о структуре растворов в области средних концентраций.

Ключевые слова: молекулярные взаимодействия, структура растворов, скорость ультразвука, плотность, адиабатическая сжимаемость, избыточные свойства, ацетонитрил, хлорбензол, о-дихлорбензол

Для исследования природы молекулярных взаимодействий в жидкостях и жидких растворах успешно применяются измерения скорости ультразвука – акустических волн, частота которых лежит в диапазоне $2 \cdot 10^4$–10^9 Гц. Существует различные постоянно совершенствующиеся методы определения скорости распространения звуковых волн в жидкостях [1, 2]. Наибольшую точность измерений можно получить, используя импульсно-фазовые методы. Измерение скорости ультразвука υ совместно с измерениями плотности ρ позволяют рассчитать ряд физико-химических параметров жидких систем, которые необходимо знать как для их практического применения, так и для выяснения природы молекулярных взаимодействий и структуры. В первую очередь, это адиабатическая сжимаемость β_S, которая является структурно чувствительным параметром и отражает баланс энергий молекулярных взаимодействий (притяжения и отталкивания) в растворах. Кроме того, можно рассчитать акустический импеданс Z, являющийся комплексной величиной ипозволяющий оценить не только вязкость среды, но и ее упругие свойства; межмолекулярную свободную длину L_f; коэффициент теплового расширения σ; молярный объем V_m; избыточные параметры: ν^E, $\beta_S{}^E$, $V_m{}^E$, σ^E. Обнаружение особенностей на концентрационных и температурных зависимостях указанных параметров говорит об изменении молекулярных взаимодействий и структуры растворов. Поэтому анализ этих зависимостей для конкретных систем растворов позволяет проследить эволюцию структуры в них.

В данной работе представлены результаты акустического и денситометрического исследования системы растворов ацетонитрил–хлорбензол и проведено их сравнение с аналогичными результатами ранее исследованной системы ацетонитрил–о-дихлорбензол [3]. Структура жидких хлорбензола (ХБ) и о-дихлорбензола (ДХБ) изучалась методом

молекулярного светорассеяния [4, 5] и было обнаружено, что их локальная структура определяется наличием ортогональных контактов бензольных колец (Т-контактов) в ХБ и стопочных (S-контактов) в ДХБ. В [6, 7] методом молекулярной динамики показано, что в ХБ наиболее вероятно образование хлор-агрегатов, состоящих из четырех–десяти молекул, а в ДХБ в систему хлор-агрегации включено 99 % молекул модельной системы. Изучение различными экспериментальными и теоретическими методами [8-10] показало, что структура жидкого ацетонитрила (АЦН) сложна и характеризуется сильными ориентационными корреляциями и антипараллельной ориентацией соседних молекул, что обычно связывают с диполь-дипольными взаимодействиями. В АЦН молекулы располагаются либо антипараллельно (циклический димер), взаимодействие при этом осуществляется через атомы углерода и азота нитрильной группы; либо в цепочку (цепочечный димер), в которых взаимодействуют атом азота нитрильной группы и атом углерода метильной группы. Энергии и геометрия кластеров из n = 2–8 молекул АЦН была рассчитана методом теории функционала плотности [11], обнаружено, что с ростом числа молекул кластеры становятся прочнее, энергия ассоциации в расчете на одну молекулу понижается, а при n>6 выходит на насыщение.

Были измерены скорость ультразвука и плотность растворов АЦН–ХБ при температуре 298 К. Скорость ультразвука υ измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц, точность измерений ± 0.1 м/с; плотность – пикнометрическим методом с точностью ± 0.0005 г/см^3. Измерения проводились в водном ультратермостате марки U-10, точность термостатирования составляла ± 0.05 ^{o}C.

Из полученных данных по соответствующим формулам были рассчитаны:

а) адиабатическая сжимаемость β_S и молярная адиабатическая сжимаемость β_{Sm}, избыточные адиабатическая β_S^E и молярная адиабатическая β_{Sm} сжимаемости

$$\beta_S = 1/ \upsilon^2\rho = V_m/M\upsilon^2$$

$$\beta_{Sm} = V_m\beta_S = V^2_m/M\upsilon^2$$

$$\beta_S^E = \beta_S - (\varphi_1\beta_{S1} + \varphi_2\beta_{S2})$$

$$\beta_{Sm}^E = \beta_S - (x_1\beta_{S1} + x_2\beta_{S2}),$$

где β_S и β_{Sm} – адиабатическая и молярная адиабатическая сжимаемости раствора, β_{S1} и β_{S2} – адиабатические сжимаемости чистых компонентов, φ_1, x_1 и φ_2, x_2 – их концентрации, выраженные в объёмных и мольных долях, соответственно;

б) избыточная скорость ультразвука

$$\upsilon^E = \upsilon - (x_1\upsilon_1 + x_2\upsilon_2);$$

в) молярный объем V_m и избыточный молярный объем V_m^E;

$$V_m = (x_1M_1 + x_2M_2) / \rho$$

$$V_m^E = V_m - \left[\frac{x_1M_1}{\rho_1} + \frac{x_2M_2}{\rho_2}\right],$$

где V_m – молярный объем раствора, M_1и M_2– молярные массы чистых компонентов, x_1 и x_2 – их концентрации, выраженные в мольных долях. Зависимости плотности, скорости звука и избыточных – молярного объема и скорости звука от мольной доли АЦН (x) представлены на рис. 1 и 2.

Видно, что плотность обеих систем уменьшается с увеличением концентрации АЦН. Зависимости $\upsilon(x)$ ведут себя немонотонным образом, проходя через широкий минимум в области концентраций 0.6–0.8. Избыточные молярный объем и скорость звука показывают отрицательное отклонение от идеальности во всей области концентраций. V_m проходит через минимум при x = 0.4 и x = 0.6 для систем АЦН–ХБ и АЦН–ДХБ соответственно. На зависимости $\upsilon^E(x)$ обнаружен минимум в близи x = 0.7 для обеих систем. Концентрационные зависимости избыточной адиабатической сжимаемости $\beta_S^E(x)$ ведут себя подобно зависимостям $\upsilon^E(x)$, только минимум на них смещается в сторону более низких концентраций и наблюдается при тех же концентрациях, что и на зависимостях $V_m(x)$. Кроме того, абсолютное значение β_S^E в системе АЦН–ДХБ в 2 раза больше, чем в АЦН–ХБ.



Рис. 1. Концентрационная зависимость плотности растворов ацетонитрил–хлорбензол и ацетонитрил–о-дихлорбензол (слева) и скорости звука (справа).



Рис.2 Концентрационная зависимость избыточного молярного объема растворов ацетонитрил–хлорбензол и ацетонитрил–о-дихлорбензол (слева) и избыточной скорости звука (справа).

Обнаруженные особенности указывают на наличие сильных молекулярных взаимодействий, которые вызывают существенное изменение структуры растворов в области средних концентраций. В бинарных растворах возникает взаимодействие между молекулами различных компонентов (гетеромолекулярное взаимодействие), что приводит к изменению структуры обоих компонентов. Образуются агломераты как из молекул одного, так и обоих компонентов. Дипольные моменты молекул АЦН, ДХБ и ХБ равны 3.92, 3.00 и 1.69 D соответственно. В [12] показано, что все типы универсальных взаимодействий в ДХБ больше, чем в ХБ. Кроме универсальных взаимодействий в этих жидкостях имеют место и специфические молекулярные взаимодействия (контакты хлор–хлор и контакты бензольных колец), которые более сильны в ДХБ. Гетеромолекулярные взаимодействия АЦН–ДХБ тоже

являются более сильными, чем АЦН–ХБ. Они обусловлены не только сильным диполь-дипольным взаимодействием, но и наличием специфических взаимодействий, например, с участием атомов хлора и атомов водорода метильной группы АЦН или между атомом хлора и нитрильной группой АЦН [13]. Все это приводит к более тесной упаковке молекул в растворах АЦН–ДХБ по сравнению с растворами АЦН–ХБ, что подтверждается бóльшими величинами избыточных молярного объема, скорости звука (рис. 2) и адиабатической сжимаемости в первой системе.

Для описания полученных результатов на микроуровне необходимо привлечение других экспериментальных методов и теоретических методов – молекулярно-динамического моделирования и квантово-химических расчетов молекулярных кластеров.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Литература

1. Красильников В.А. Введение в акустику. М.: МГУ, 1992, 152с.
2. Жогликов В.А., Лебедев Е.В., Ванягин А.В., Дерябин М.С. Способ определения скорости звука в жидких средах // RU Патент 2436050 C1. Опубл. 10.12.2011. Бюл. N 34.
3.Abramovich A.I., Alekseev E.S., Bogdan T.V. Structure and physicochemical properties of acetonitrile–o-dichlorobenzene solutions // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. P. 2116-2124.
4. Lanshina L. V. Molecular Light Scattering and Orientational Pair Correlations of Molecules in Liquid Chloro- and Bromobenzenes // J. Struct. Chem. 2002. Vol. 43. P. 1006-1010.
5. Kargin I.D, Lanshina L.V, Abramovich A.I. Studying the local structure of liquid in chloro- and alkyl-substituted benzene derivatives via the molecular scattering of light // Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91. P. 1737-1742.
6. Alekseev E.S., Bogdan T.V. Structure of liquid chlorobenzene in the temperature range 293–343 K //J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57. P. 1141-1149.
7. Alekseev E.S., Bogdan T.V. Halogen aggregation in chlorobenzene—o-dichlorobenzene solutions // J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57. P.1662-1670.
8. Bertagnolli H., Zeidler M.D. Molecular Pair-Correlation Function of Liquid Acetonitrile from X-Ray and Neutron-Diffraction Studies // Mol. Phys. 1978.Vol. 35. P. 177-192.
9. Koverga V.A., Korsun O.M., Kalugin O.N., Marekha B.A., Idrissi A.A. New Potential Model for Acetonitrile: Insight into the Local Structure Organization // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 233. P. 251-261.
10. Столов А.А., Борисовер М.Д., Соломонов Б.Н., Камалова Д.И., Изосимова С.В., Поминов И.С. Водородные связи с участием метильных групп ацетонитрила и нитрометана. Изучение методами калориметрии и ИК-спектроскопии //Журн. физ. химии.1992. Т. 66. N 3. С. 620-625.
11. Bogdan T.V., Firsov D.A., Chertkova V. P., Abramovich A.I. Calculation of the Structure of $(CH_3CN)_n$ and $(CH_3CN)_m \cdot H_2O$ Clusters by Density Functional Theory // J. Struct. Chem. 2024. Vol. 65. P. 2153-2162.
12. Abramovich A.I., Lanshina L.V., Kargin I.D. Peculiarities of molecular light scattering in a chlorobenzene−o-dichlorobenzene system and their relationship to the solution structure // Rus. Chem. Bul. 2021. Vol. 66. P. 828-832.
13. Brammer L., Peuronen A., Roseveare T. M. Halogen bonds, chalcogen bonds, pnictogen bonds, tetrel bonds and other σ-hole interactions: a snapshot of current progress //Acta Cryst. C. 2023. Vol. 79. P. 204-216.

УДК 544.18

Квантово-химическое исследование геометрических и энергетических характеристик малых кластеров Pd_nIn_{4-n}

Коляденков А.Р.,[1] Пичугина Д.А.,[2] Стахеев А.Ю.[1]
Аспирант, 1 год обучения
[1]Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: artyom.kolyadenkov@gmail.com

Методом теории функционала плотности (DFT) с функционалом PBE проведен расчет структуры и энергетических характеристик моно- и биметаллических атомных кластеров Pd_nIn_{4-n} (n = 0–4). Рассмотрены эффекты, возникающие при переходе от монометаллических кластеров к биметаллическим. Показано, что устойчивость кластеров возрастает при переходе от монометаллических к биметаллическим.

Ключевые слова: биметаллические кластеры, интерметаллиды, палладий, индий, DFT.

В настоящее время широко исследуются катализаторы, содержащие интерметаллические наночастицы. В частности, они показали эффективность в таких актуальных для промышленности процессах, как селективное гидрирование алкинов [1] и синтез метанола из CO_2 [2]. В указанных реакциях особенно хорошие каталитические свойства демонстрируют композиты на основе PdIn интерметаллидов [3-9].

Представления о механизме протекания гетерогенно-каталитических реакций и природе активных центров в большинстве своём сформированы для монометаллических катализаторов, строение поверхности которых сильно отличается от интерметаллидов. Для исследования процессов с участием биметаллических композитов мощным инструментом является квантово-химическое моделирование, позволяющие детально изучить протекание реакции на молекулярном уровне, понять строение активного центра и механизм реакции. Значительным потенциалом в этом отношении обладает кластерный подход, в рамках которого активный центр описывается кластерами, состоящими из нескольких атомов. Это позволяет учесть специфику наноразмерных катализаторов – наличие на поверхности наночастиц большого количества координационно-ненасыщенных атомов, во многом определяющих их активность.

Важным этапом квантово-химического моделирования каталитических реакций в кластерном подходе является определение состава и возможной структуры кластеров, имитирующих активные центры катализаторов. Поэтому в настоящей работе проведено исследование равновесной геометрии четырёхатомных кластеров Pd_nIn_{4-n} (n = 0–4) методами теории функционала плотности. Несмотря на то, что строение монометаллических кластеров палладия изучено достаточно хорошо различными методами и подходами, расчет структуры биметаллических кластеров PdIn ранее не проводился. Полученную информацию в дальнейшем предполагается использовать для моделирования процессов селективного гидрирования ацетилена и гидрирования CO_2 в метанол, катализируемых PdIn интерметаллическими частицами.

Для выполнения указанной цели использовался программный комплекс ПРИРОДА [10]. Расчёты проводились методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [11]. Оптимизация и расчёт молекулярных орбиталей осуществлялись в скалярно-релятивистском приближении с использованием трёхэкспоненциального базисного набора гауссовского типа Λ_2 [12] без ограничений по симметрии. После оптимизации осуществлялся расчёт гессиана и его анализ на предмет

отсутствия мнимых частот. Расчет структуры и энергии Pd_nIn_{4-n} (n=0–4) проводился в электронных состояниях, соответствующих разной спиновой мультиплетности. Для каждого кластера рассматривалась плоская и объемная структура. Полученные результаты визуализировались с использованием лицензионного программного обеспечения ChemCraft.

На рисунке 1 представлены оптимизированные структуры кластеров Pd_nIn_{4-n} (n = 0–4), наиболее стабильные для определенного состава. Из полученных данных видно, что для биметаллических кластеров характерны низшие возможные мультиплетности в основном состоянии, в то время как для монометаллических – более высокие. Отсюда следует, что при образовании биметаллических кластеров происходит значительное перераспределение электронной плотности и более полное спаривание электронов по сравнению с монометаллическими. Наблюдается определенная закономерность в строении биметаллических кластеров. Тогда как кластеры, в составе которых имеется лишь один атом, отличающийся от остальных (Pd_3In и $PdIn_3$), имеют искаженную тетраэдрическую форму, эквиатомный кластер Pd_2In_2 представляет собой плоский ромб.

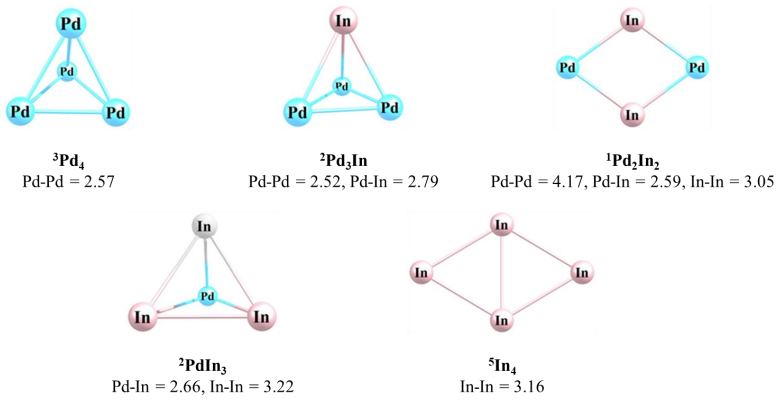


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров Pd_nIn_{4-n} (n=0–4).
На рисунке подписаны средние межатомные расстояния в Å.

Для объяснения полученных закономерностей о строении Pd_nIn_{4-n} (n = 0–4) проведем анализ высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) (Рис. 2). Из рисунка видно, что в случае кластеров Pd_3In и $PdIn_3$ имеется эффективное перекрывание орбиталей трёх однородных атомов (Pd и In соответственно), лежащих в одной плоскости, а орбитали четвёртого атома, находящегося вне этой плоскости, взаимодействуют с орбитальной системой этих трёх атомов. В случае же кластера Pd_2In_2 орбитали всех четырёх атомов перекрываются в одной плоскости, стабилизируя таким образом плоскую структуру.

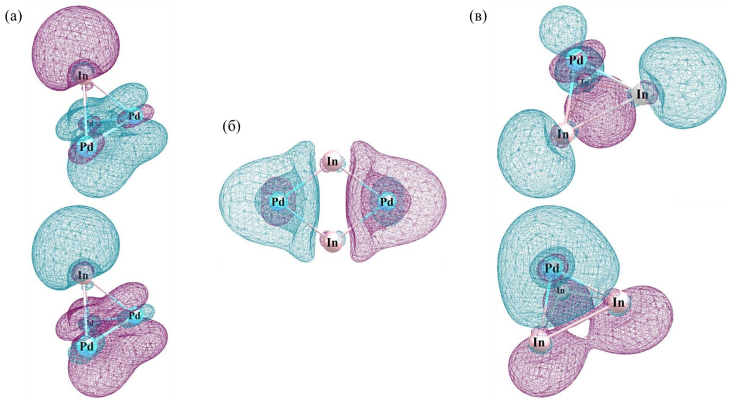


Рис. 2. Изоповерхности высших занятых молекулярных орбиталей исследуемых кластеров: (а) Pd_3In (α-орбиталь–верх, β-орбиталь-низ); (б) Pd_2In_2;
(в) $PdIn_3$ (α-орбиталь–верх, β-орбиталь-низ).

Важной характеристикой биметаллических кластеров является их стабильность. Для её оценки в данной работе применялись две величины – избыточная энергия E_{exc}* и вторая разность энергий кластеров Δ_2 . Первая из них позволяет оценить стабильность биметаллических кластеров по сравнению с монометаллическими, а вторая – относительную стабильность биметаллических кластеров по сравнению друг с другом [13]. Для исследуемых PdIn кластеров данные величины рассчитывались по формулам:

$$E_{exc}^*(Pd_nIn_{4-n}) = E(Pd_nIn_{4-n}) - n\cdot E(Pd_4)/4 - (4-n)\cdot E(In_4)/4$$

$$\Delta_2\ (Pd_nIn_{4-n}) = E(Pd_{n+1}In_{4-n-1}) + E(Pd_{n-1}In_{4-n+1}) - 2\cdot E(Pd_nIn_{4-n})$$

где $E(Pd_nIn_{4-n})$ – полные расчётные энергии кластеров различного состава. Зависимости $E_{exc}^*(Pd_nIn_{4-n})$ и $\Delta_2\ (Pd_nIn_{4-n})$ от количества атомов In в кластере приведены на рис. 3. Из него видно, что биметаллические кластеры имеют большие по модулю отрицательные значения избыточной энергии по сравнению с монометаллическими, что говорит об их большей стабильности. Минимум $E_{exc}^*(Pd_nIn_{4-n})$ приходится на кластер Pd_2In_2, т.е. он является наиболее устойчивым из рассматриваемых. Данный вывод подтверждает анализ зависимости $\Delta_2\ (Pd_nIn_{4-n})$ от состава. Максимум второй разности энергий также достигается для Pd_2In_2, что подтверждает его высокую устойчивость. В этой связи интересно отметить, что именно Pd_2In_2 является единственным кластером, для которого в основном состоянии наблюдается замкнутая электронная оболочка, что может объяснять его высокую устойчивость.

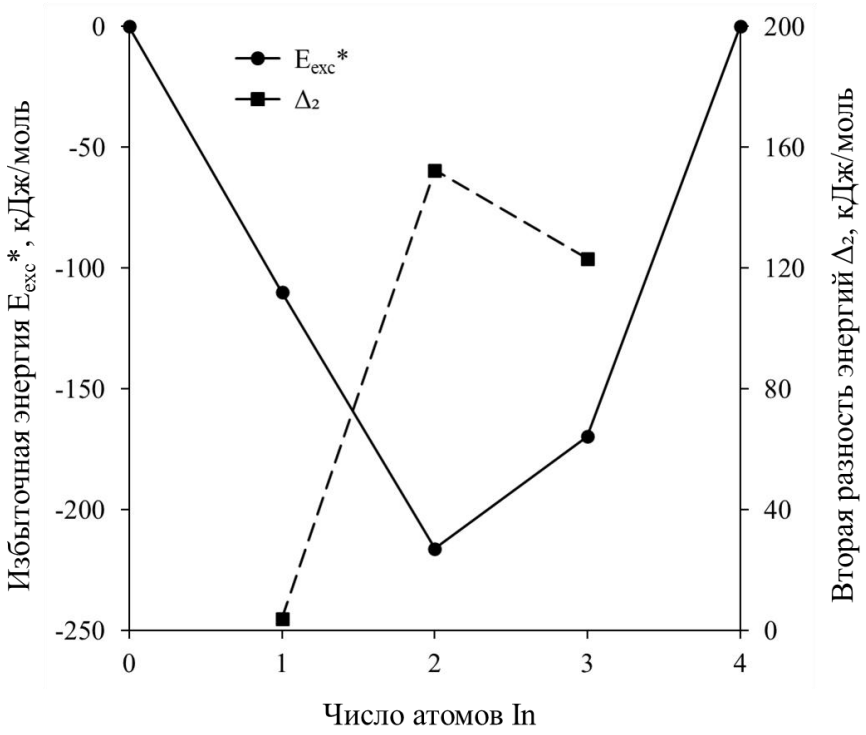


Рис. 3. Зависимость избыточной энергии кластеров E_{exc}^* и второй разности энергий Δ_2 кластеров Pd_nIn_{4-n} (n =0- 4) от числа атомов In в их составе.

Таким образом, в работе выполнены квантово-химические расчёты геометрических и энергетических характеристик кластеров Pd_nIn_{4-n} (n = 0–4). Показано, что устойчивость кластеров возрастает при переходе от монометаллических к биметаллическим, причём наиболее устойчивым из последних является Pd_2In_2, что может быть связано с тем, что его электронная оболочка замкнута. Кроме того, рассмотрены тенденции в изменении геометрической формы кластеров.

Литература

1. Xie K. et al. Catalysts for selective hydrogenation of acetylene: A review // Materials Today Catalysis. 2023. Vol. 3. 100029.
2. Wu Q. et al. Current advances in bimetallic catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol // Fuel. 2022. Vol. 313. 122963.
3. Markov P. V. et al. PdIn/Al_2O_3 Intermetallic Catalyst: Structure and Catalytic Characteristics in Selective Hydrogenation of Acetylene // Kinetics and Catalysis. 2019. Vol. 60. N 6. P. 842-850.
4. Rassolov A. V. et al. Alumina-supported palladium–silver bimetallic catalysts with single-atom Pd_1 sites in the liquid-phase hydrogenation of substituted alkynes // Kinetics and Catalysis. 2020. Vol. 61. P. 869-878.
5. Smirnova N.S. et al. Nanostructured PtZn intermetallic compound: Controlled formation from $PtZn(CH_3COO)_4$ molecular precursor and tests of catalytic properties // Intermetallics (Barking). 2021. Vol. 132. P. 107160.
6. Rassolov A. V. et al. Intermetallic Pd-In catalysts for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation // Russian Chemical Bulletin. 2023. Vol. 72. N 11. P. 2583-2590.
7. Rassolov A. V. et al. The impact of the porous structure on the efficiency of PdIn methanol synthesis catalysts // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. N 5. P. 711-714.
8. García-Trenco A. et al. PdIn intermetallic nanoparticles for the Hydrogenation of CO_2 to Methanol // Appl Catal B. 2018. Vol. 220. P. 9-18.
9. Snider J.L. et al. Revealing the Synergy between Oxide and Alloy Phases on the Performance of Bimetallic In–Pd Catalysts for CO_2 Hydrogenation to Methanol // ACS Catal. American Chemical Society, 2019. Vol. 9. N 4. P. 3399-3412.
10. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin. 2005. Vol. 54. N 3. P. 820-826.
11. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys Rev Lett. American Physical Society, 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865-3868.
12. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem Phys Lett. 2005. Vol. 416. N 1. P. 116-120.
13. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chem Rev. American Chemical Society, 2008. Vol. 108. N 3.
P. 845-910.

УДК 546.05

Исследование термодинамических характеристик и структуры сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe, легированных Cr и S

Король А.А.,[1] Задорожный В.Ю.,[1] Бердоносова Е.А.,[2] Саввотин И.М.,[2] Задорожный М.Ю.,[2,3] Клямкин С.Н.[2]

Аспирант, 3 год обучения

[1]НИТУ МИСИС, Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[3] Московский политехнический университет, Москва, Россия

E-mail: artemkorol1998@gmail.com

Впервые для сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ получены зависимости энтальпии реакции от содержания водорода при температуре 308 К с использованием метода дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии. Установлено, что процесс гидрирования не требует высокотемпературной активации. Одновременное замещение Fe на Cr и добавление S приводит к некоторому снижению ёмкости по водороду и понижению давления второго плато по сравнению со сплавом, легированным только Cr. В кристаллической структуре обнаружено небольшое количество фазы $TiFe_2$, которая не взаимодействует с водородом и снижает водородосорбционную ёмкость.

Ключевые слова: хранение водорода, интерметаллическое соединение TiFe, термодинамические характеристики, калориметр Тиан-Кальве.

В настоящее время широко используемыми в области водородной энергетики являются сплавы на основе интерметаллических соединений (ИМС), например: $LaNi_5$, Mg_2Ni, TiFe, а также сплавы на основе гидридообразующих металлов (Mg, Ti, Zr). Преимуществами использования таких сплавов является безопасность хранения водорода и получение более высокой степени его чистоты при выделении из газовых смесей [1]. Сплавы на основе чистого магния и его соединений хотя и обладают высокой емкостью (до 7.6 масс.% водорода), однако требуют нагрева до относительно высоких температур (350 °C) для процесса десорбции водорода [2]. Перспективными являются ИМС на основе TiFe, экономно легированные элементами, улучшающими их водородсорбционные характеристики. В сплаве TiFe обратимая ёмкость по водороду может варьироваться от 1 до 1.75 масс. %, а стабильное количество циклов гидрирование/дегидрирование может достигать до 5000 и более [3]. Поглощение водорода осуществляется при комнатной температуре и давлении водорода около 1 МПа, в то время как выделение водорода происходит при давлениях ниже 1 МПа. Однако склонность к пассивации данного ИМС является основным его недостатком. Добавление серы [4,5] и частичное замещение Fe хромом [6-8] способствует облегчению активации, уменьшению гистерезиса, увеличению емкости по водороду, снижению давления плато и улучшению циклической устойчивости. Однако высокое содержание любого из этих элементов приводит к значительному снижению его ёмкости по водороду, снижению стабильности при циклическом гидрировании и увеличению гистерезиса. В работе [5] было показано, что введение 1 масс.% S приводит к сильному облегчению процесса активации при взаимодействии этого сплава с водородом. Добавление 1–5 масс.% Cr в сплав TiFe приводит к повышению твердости и хрупкости, что облегчает измельчение, что способствует улучшению кинетики выделения водорода и снижения гистерезиса давления сорбции и десорбции [7].

Исследование взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiFe, легированным Cr и S одновременно, представляет особый интерес, т.к. такое легирование

может оказать влияние на водородосорбционные свойства в более широком диапазоне. В связи с этим целью данного исследования является изучение термодинамических характеристик и структурных превращений в процессе гидрирования сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$, при температуре 308 К.

Методом рентгеновской дифракции выявлено, что исходные образцы $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ (рис. 1 *а, г*) однофазные с кубической структурой типа P*m3m*. Параметры решетки сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$: *a*=0.29907 нм, а сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$: *a*=0.29824 нм, что хорошо согласуется с данными литературы [4]. Наблюдается небольшое количество вторичной фазы $TiFe_2$. На дифрактограммах гидридов (рис. 1, *б, д*) присутствуют β- и γ-фазы (образующие орторомбические структуры в обоих сплавах), а также негидридообразующая фаза $TiFe_2$. Объемное расширение решетки при образовании β-фазы сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ составило 13.3 %, а сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ – 15.1 %, что несколько выше, чем для TiFe, тогда как при дальнейшем гидрировании до γ-фазы все сплавы увеличивают объем на 17-17.9 %. В обоих образцах после дегидрирования (рис. 1, *в, е*) наблюдается присутствие изначальных гидридообразующей и негидридообразующей фаз TiFe и $TiFe_2$ а также фаза Ti_2Fe. Эта фаза может формироваться в результате превращения одной из гидридных фаз, поскольку это происходит при повышенных температурах (около 600 К) и могут происходить локальные изменения химического состава.

По результатам микрокалориметрии Тиана-Кальве было установлено, что в обоих сплавах существуют две двухфазные области, что согласуется с литературными данными [4]. Водородосорбционная емкость для сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ превышает 1.3 Н/ИМС, а для сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ – 1.9 Н/ИМС. Как можно видеть из изотерм (рис. 2), равновесное давление первого гидрирования обоих сплавов снижается по отношению к TiFe, причем при легировании только хромом оно снижается сильнее, чем при замещении хромом и серой. Для второго плато, наоборот – более высокое давление при легировании хромом, и менее высокое – при легировании хромом и серой. Величина изменения энтальпии реакции в области инвариантного (α+β) и (β+γ)-равновесия постоянна в пределах ошибки эксперимента и не зависит от степени гидрирования образца, поэтому для вычисления дифференциальных энтальпий гидрирования/дегидрирования ИМС рассчитывают среднее значение энтальпии в двухфазной области. Как можно видеть из таблицы 1, ИМС, легированные Cr, а также Cr и S образуют более стабильные β-гидриды по сравнению с чистым TiFe, их равновесные давления при α↔β фазовых переходах ниже, а соответствующие ΔH характеризуются более высокими экзотермическими значениями.

Таблица 1. Термодинамические характеристики в системах $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$-$H_2$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$-$H_2$

Сплав	ΔHα→β, кДж/моль H_2	ΔHβ→γ, кДж/моль H_2	ΔHγ→β, кДж/моль H_2	ΔHβ→α, кДж/моль H_2
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$	–28±1.3	–23.9±0.4	29±2.4	30.1±1.6
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$	–26.4±1.1	–26.1±1.9	30.3±1.4	28±1.1
TiFe [2]	–23.4	–26.6	27.8	23.4

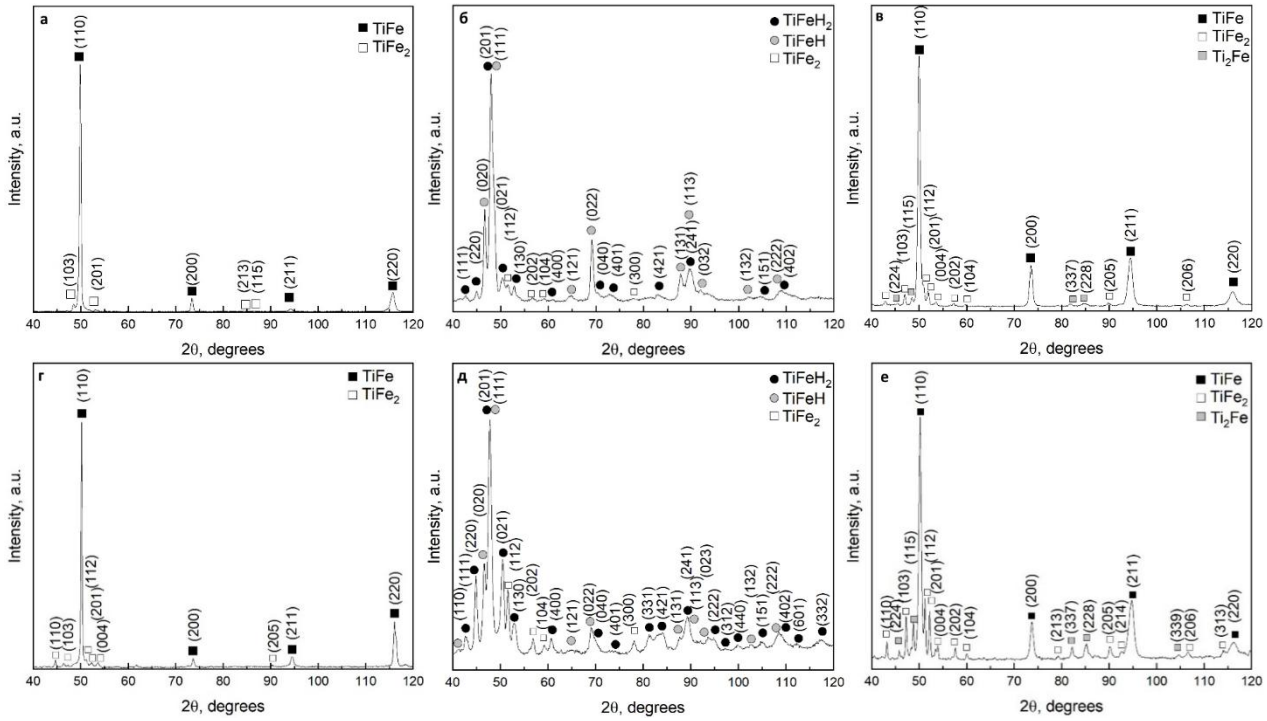


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ (*а*) и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$(*г)* до гидрирования, после гидрирования (*б, д*) и после дегидрирования (*в, е*).

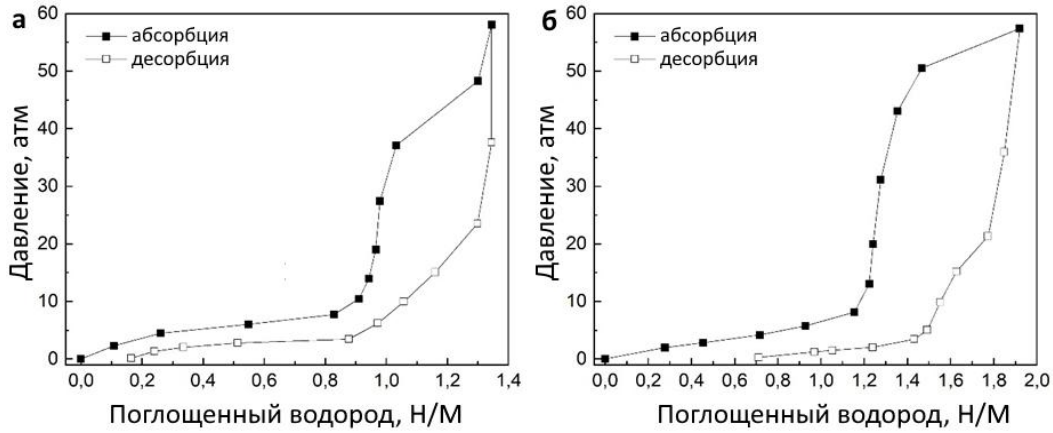


Рис. 2. Изотермы абсорбции/десорбции водорода в системах $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$-$H_2$ (*а*) и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$-$H_2$ (*б*).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24–22–00246.

Литература

1. Ажажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // ВАНТ. 2006. Т. 1. С. 145-152.

2. Webb C.J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // J. Phys. Chem. Solids. 2015. Vol. 84. P. 96-106.

3. Liu H., Zhang J., Sun P. et.al. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: structure, processes, properties, and applications // J. of Energy Storage. 2023. Vol. 68. 107772.

4. Dematteis E.M., Berti N., Cuevas F. et.al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // Mater. Adv. 2021. Vol. 2. P. 2524-2560.

5. Zadorozhnyy V. Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M. Yu. et.al. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium // J. Alloys Comp. 2014. Vol. 615. P. S569-S572.
6. Jung J.Y., Lee S.-I., Faisal M. et.al.Effect of Cr addition on room temperature hydrogenation of TiFe alloys // Int. J. Hydrog. Energy, 2021.Vol. 46. N 37. P. 19478-19485.
7. Yang T., Wang P., Xia C. et.al. Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. P. 12071-12081.
8. Dewa M. D. K., Wiryolukito S., Suwarno H. Hydrogen Absorption Capacity of Fe-Ti-Al Alloy Prepared by High Energy Ball Milling // Energy Procedia. 2015. Vol. 68. P. 318-325.

УДК 54.056:665.947.4

Закономерности экстракции лигнина в водно-этанольной среде в присутствии щелочных или кислотных добавок

Коротаева А.М.[1,*], Богдан Т.В.[1,2], Скиба М.А[1], Мащенко Н.В.[1], Богдан В.И.[1,2]
**Студентка, 4 курс бакалавриата РХТУ имени Д.И. Менделеева*
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: korotaevaanastasiam@gmail.com

Целью настоящей работы было установление закономерностей экстракции лигнина в автоклаве в водно-этанольной среде при 250 °С, в присутствии кислоты или основания. В эксперименте варьировали кислотность/основность экстрагента и концентраци110ю этанола в смеси с водой. Полученные экстракты исследованы методом ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Характерный размер частиц по данным ГПХ составляет 1 – 4 нм. Концентрация лигнина в водно-этанольном экстракте без добавок варьируется от 1.0 до 4.2 г/л, в присутствии кислоты – от 2.8 до 8.3 г/л, в присутствии щелочи – от 9.4 до 10.4 г/л. В присутствии кислоты или щелочи максимальное значение экстракции достигнуто для концентрации этанола 51 масс.%.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, экстракция, водно-этанольный экстракт, кислая среда, щелочная среда, ИК-спектроскопия, гель-проникающая хроматография.

Лигнином (от лат. lignum — дерево, древесина) называется часть древесины (неуглеводного характера), которая в противоположность целлюлозной и гемицеллюлозной частям древесины не гидролизуется под влиянием минеральных кислот. Лигнин является одним из самых распространенных возобновляемых биополимеров после целлюлозы. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна, тем самым вместе с гемицеллюлозами определяет механическую прочность стволов и стеблей.

Принято различать протолигнин, содержащийся в растении в естественной форме, и технические формы, полученные выделением лигнина различными физико-химическими способами. Так, в гидролизной промышленности (производства, основанные на химической переработке растительных материалов путём каталитического превращения полисахаридов в моносахариды) получают гидролизный лигнин. В больших количествах лигнин содержится в отходах целлюлозно-бумажных комбинатов. В целлюлозно-бумажной промышленности получают водорастворимый сульфатный и сульфитный лигнин, в зависимости от технологии варки целлюлозы. (Сульфатный – если щелочная варка, сульфитный – если кислотная).

В результате химической переработки десятков тысяч тонн щелочного лигнина, получаемого на каждом крупном сульфат-целлюлозном заводе, можно было бы получить тонны ценной химической продукции. Щелочной лигнин, весьма активный в химическом отношении, можно использовать для многих целей: при производстве пластических масс лигнин может заменить фенол; в резиновой промышленности щелочной лигнин может быть использован в качестве заменителя сажи; из лигнина получают красители для деревянных изделий; лигнин может быть использован в качестве стабилизатора асфальтовых эмульсий и т. д.

Основным ограничением для широкого применения лигнина является его высокая химическая стабильность, поэтому необходимо развитие методик его деполимеризации. Перспективным подходом к деполимеризации лигнина является проведение процессов в суб- и сверхкритических растворителях. Использование смешанных органо-водных сред

показывает преимущества перед чисто водным или органически растворителем, и в этом отношении большой интерес для целей деполимеризации лигнина представляет водно-спиртовая среда.

Целью настоящей работы было установление закономерностей деполимеризации лигнина в водно-этанольной среде при 250 °С (субкритические условия состояния среды) в присутствии кислоты или основания. В качестве объекта для экспериментальных исследований был выбран лигнин гидролизный. Для создания кислотной среды в экстрагент добавляли щавелевую кислоту (0.1 М). Для создания щелочной среды добавляли гидроксид натрия (0,1 М). В эксперименте варьировали кислотность/основность экстрагента и концентрацию этанола в смеси с водой (0, 7, 51, 95 масс. % этанола). Полученные экстракты исследованы методом ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ).

Деполимеризацию лигнина проводили в автоклаве объемом 100 мл. В автоклав помещали 6 г навески лигнина и добавляли 60 мл водно-этанольной смеси с добавками кислоты или основания или без них, после чего заполняли аргоном до достижения давления 4 МПа. Затем вели обработку при температуре 250 ºС при перемешивании со скоростью 600 об/мин в течение 1 ч. Реактор выдерживали в течение 14 часов, затем выгружали. Полученный раствор фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом. Нерастворенный остаток лигнина сушили в сушильном шкафу в течение 6 ч при температуре 60°С. Содержание лигнина в растворе определяли по разнице массы загруженного лигнина и после экстракции. Для сравнения был проведен эксперимент с дистиллированной водой.

Основной процесс при деполимеризации лигнина – это разрыв эфирных связей С–О с образованием фенолов (гваякола, фенола), этот процесс сопровождается отщеплением алкильных групп, метокси- и гидроксигрупп от ароматического кольца.

Зависимость концентрации лигнина в экстракте в зависимости от концентрации этанола для растворов нейтрального, кислого и щелочного приведена на рис. 1.

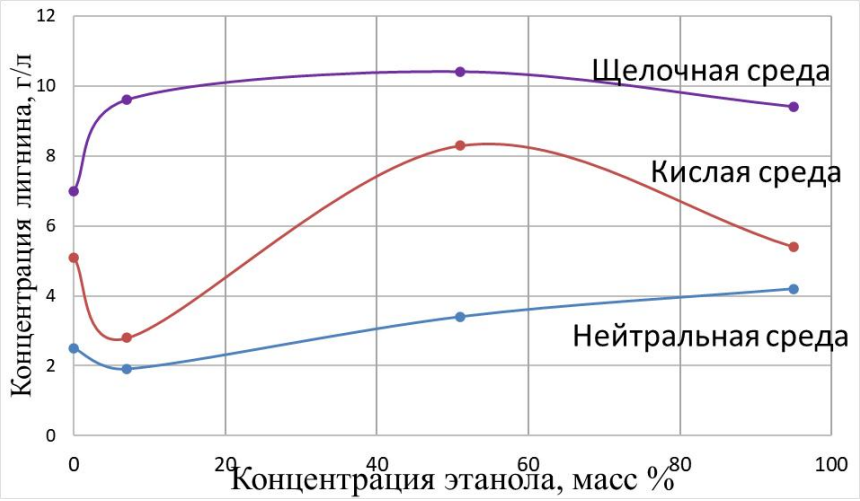


Рис. 1. Зависимость концентрации лигнина в экстракте от концентрации этанола для нейтральных, кислых и щелочных водно-этанольных растворов.

Анализ данных на рис. 1 показывает, что в нейтральной среде увеличение концентрации этанола приводит к увеличению концентрации лигнина в экстракте, тогда как для кислых и щелочных растворов наиболее эффективна экстракция при средних концентрациях этанола (масс. %). В целом добавки кислоты или щелочи способствуют увеличению количества экстрагированного лигнина. При этом добавки щёлочи приводят к более стабильному эффекту, практически не зависящему от изменения концентрации этанола. Можно отметить особые свойства кислых растворов – зависимость концентрации лигнина проходит через

минимум при 7 масс. % этанола, что, по-видимому, объясняется особой структурой растворителя в этой области.

На рисунке 2 приведены данные ГПХ по размерам частиц в экстрактах при разной концентрации этанола. Для всех концентраций этанола, вне зависимости от кислотности/основности среды, наблюдаются частицы размером 0.5−4 нм. Добавки кислоты или щелочи способствуют увеличению количества малых частиц при всех концентрациях этанола. Но при высоких концентрациях этанола появляются более крупные частицы – размером 7−14 нм с максимумом в области 10−12 нм. При этом в нейтральной среде увеличение концентрации этанола приводит к практически полному исчезновению малых частиц, а в кислой и щелочной средах малые частицы лигнина сохраняются и при высоких концентрациях этанола.

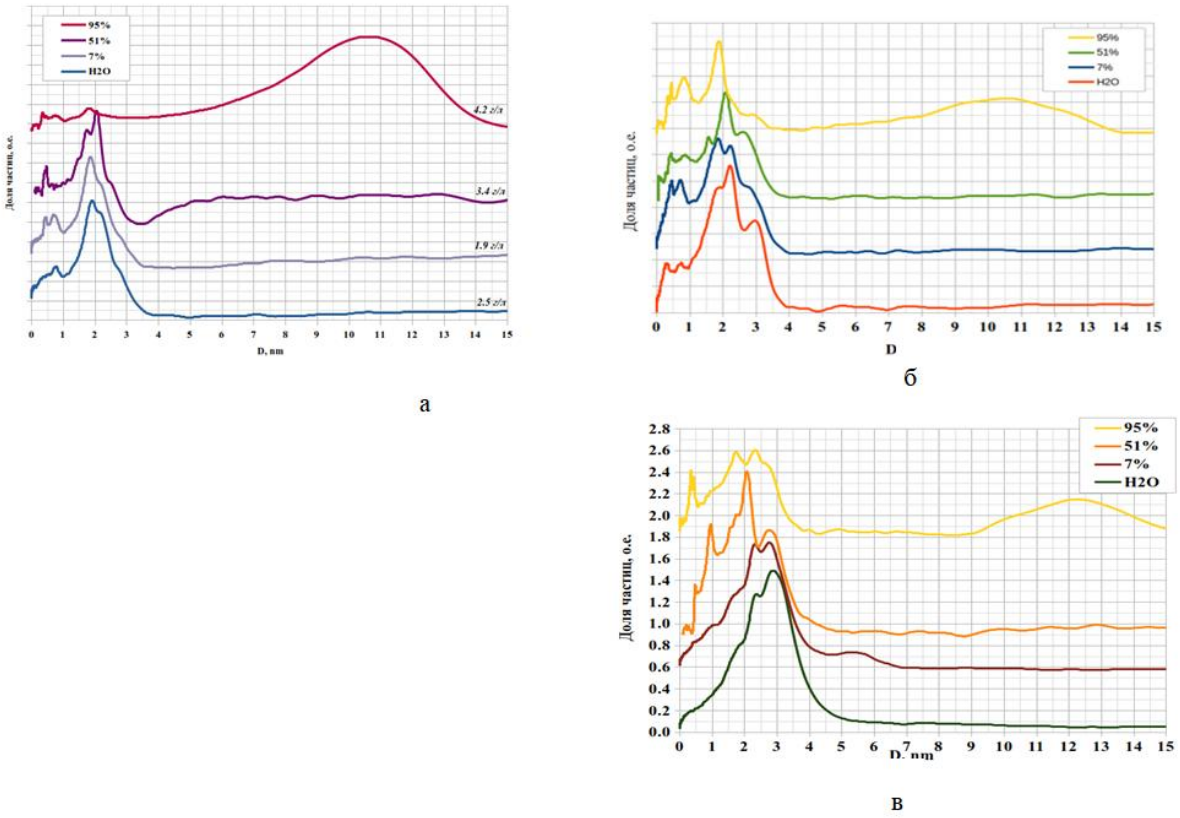


Рис. 2. Данные ГПХ по размеру частиц в водно-этанольных экстрактах при разных концентрациях этанола.
а – без добавок; б – с добавками кислоты; в – с добавками щелочи.

На рисунке 3 показаны ИК-спектры лигнина в нейтральной, кислой и щелочной средах при разных концентрациях этанола. Отметим, что в кислой среде заметно возрастает интенсивность полосы от гидроксильных групп – по-видимому, вследствие протонирования карбонильных групп. При добавлении этанола интенсивность этой полосы уменьшается, а для нейтральной и щелочной сред – увеличивается благодаря ОН-группам молекул этанола. Для образцов, полученных в щелочной и кислой среде, более характерен рост полосы поглощения 1608 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ароматического фенильного фрагмента. То есть в кислой и щелочной средах процесс деполимеризации протекает более эффективно, что мы уже отмечали при анализе эффективности экстракции и размера частиц. Следует также отметить, что в спектрах образцов в щелочной среде, полоса поглощения при 1730 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям карбонильных групп, практически отсутствует, тогда как в нейтральной и кислотной средах интенсивность этой полосы высокая. Также

наблюдается рост относительной интенсивности полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями ароматического каркаса и кислород-содержащих функциональных групп (в области 1100–1500 $см^{-1}$), что, по-видимому, объясняется этилированием лигнолов. Наиболее выражен этот эффект для образцов, полученных в нейтральной среде и кислой среде. Увеличение концентрации этанола приводит к увеличению интенсивности полос поглощения С-Н колебаний в области 2950 $см^{-1}$. Этот рост, вероятно, связан с тем, что при высоких концентрациях этанола происходит алкилирование лигнина этанолом, и, как следствие, растёт интенсивность полос поглощения, относящаяся к алифатическим группам.

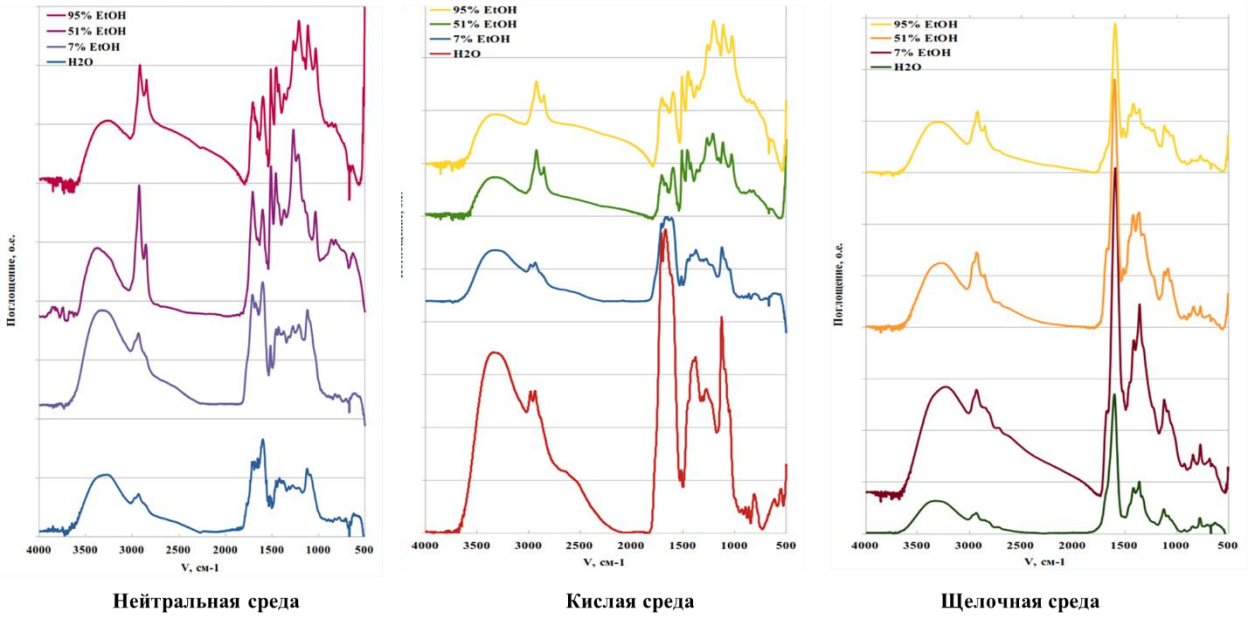


Рис. 3. ИК-спектры нейтральных, кислых, щелочных экстрактов лигнина.

Таким образом, кислотные или щелочные добавки в целом благоприятно влияют на извлечение лигнина из водно-этанольных растворов. Также можно сделать следующие выводы:

1) увеличение доли этанола оказывает позитивное влияние на экстракцию лигнина гидролизного только для экстракции в нейтральной среде;

2) изменение кислотности/основности экстрагента приводит к увеличению концентрации экстрагированного лигнина;

3) в присутствии кислоты или щелочи максимальное значение экстракции достигнуто для концентрации этанола до 51 масс.%;

4) характерный размер частиц по данным ГПХ составляет 1−4 нм при концентрации этанола до 51 масс.%;

5) в концентрированных растворах этанола характерный размер крупных частиц составляет 7−14 нм – в нейтральной и кислой средах, 9−15 нм – в щелочной среде; 6) более крупные частицы соответствуют этилированным олигомерам лигнина.

УДК 535.37:544.774.2

Синтез и модификация фотолюминесцентных аэрогелей на основе полисахаридов с ионами редкоземельных элементов в среде сверхкритического диоксида углерода

Коряковцева А.А.
Аспирант, 1 год обучения
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", Москва, Россия
E-mail: a.a.koryakovtseva@mail.ru

Методом сверхкритической сушки получены полисахаридные аэрогели на основе карбоксиметилхитозана и альгината натрия, сшитые трехзарядными катионами редкоземельных элементов: Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}. Импрегнация в среде сверхкритического диоксида углерода позволила ввести сенсибилизирующие органические лиганды в полисахаридные матрицы без нарушения пористой структуры аэрогеля. Исследованы функциональные свойства полученных аэрогельных материалов: структура и размеры пор аэрогельных матриц, удельная площадь поверхности и распределение сенсибилизирующего допанта по толщине аэрогельного образца. Показано, что полученные комплексы обладают индивидуальными люминесцентными характеристиками.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, аэрогели, люминесценция, редкоземельные элементы, карбоксиметилхитозан, альгинат натрия, сенсибилизаторы.

Функциональные аэрогели – перспективный класс высокопористых материалов, разработка которых на сегодняшний день является актуальной и стремительно развивающейся областью науки. Аэрогели представляют собой трёхмерные структуры, в которых жидкая фаза растворителя полностью заменена на газообразную. Такие материалы обладают большой площадью удельной поверхности и низкой плотностью (от 0.001 до 0.5 г/см^3) [1, 2]. По химическому составу аэрогели принято подразделять на следующие типы: неорганические аэрогели, органические аэрогели и гибридные аэрогели.

В данной работе были получены фотолюминесцентные аэрогели на основе биосовместимых и биоразлагаемых полисахаридов: карбоксиметилхитозана и альгината натрия. Известно, что полисахаридные аэрогели обладают очень большим значением пористости (около 95–99% от объема занимают поры), низкой плотностью (0.07–0.46 г/см^3) и высоким значением удельной поверхности (до 680 м^2/г) [3]. Сшивающими агентами для полисахаридных матриц выступали трехзарядные ионы редкоземельных элементов: европия (Eu^{3+}), тербия (Tb^{3+}), самария (Sm^{3+}), неодима (Nd^{3+}). Выбор ионов лантаноидов в качестве фотолюминесцентных центров был обусловлен их интенсивной узкополосной люминесценцией и большим разнообразием существующих комплексов.

Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств полисахаридной матрицы и характерной фотолюминесценции комплексов редкоземельных элементов, полученные аэрогели могут найти применение в качестве новых оптических датчиков, сенсоров и газовых анализаторов.

Процесс получения полисахаридных аэрогелей включал в себя несколько этапов. На первой стадии осуществлялось гелеобразование, сопровождающееся возникновением ионных связей между катионами редкоземельного элемента и депротонированными карбоксильными группами полисахарида. Далее, в ходе подготовки сшитого геля к сушке, осуществляли замену растворителя. Этот процесс включал несколько итераций ступенчатого повышения концентрации органического растворителя – изопропанола. Постепенное

увеличение концентрации позволило избежать резких изменений в структуре геля и сохранить его целостность. Последующую замену растворителя на газ производили при помощи метода сверхкритической флюидной сушки. Главное преимущество выбранного метода заключается в том, что аэрогели, полученные таким способом, обладают максимальным значением площади поверхности. В качестве среды для сушки выступал сверхкритический диоксид углерода. Условие для перехода диоксида углерода в сверхкритическое состояние (т. е. в такое состояние, где исчезнет граница раздела жидкого и газообразного вещества): температура 31.1^{o}C и давление 72.8 атм. Отсутствие поверхностного натяжения и полное удаление сверхкритического флюида из материала позволило с его помощью успешно получить аэрогели на основе карбоксиметилхитозана и альгината натрия, сшитые ионами редкоземельных элементов.

С целью получения представления о структуре аэрогеля в объёме с помощью метода сканирующей электронной микроскопии были получены изображения поверхности альгинатного аэрогеля, сшитого ионами европия (рис. 1). Исходя из представленных изображений можно полагать, что в аэрогельных образцах присутствуют поры двух масштабов – микрометрового (**B, C**) и нанометрового (**C, D**). В результате произведенных вычислений было получено значение среднего диаметра пор, которое составило 149 нм ± 61 нм. Как можно заметить на снимках, получившиеся системы пор в аэрогельном материале являются разветвлёнными и взаимопроникающими.

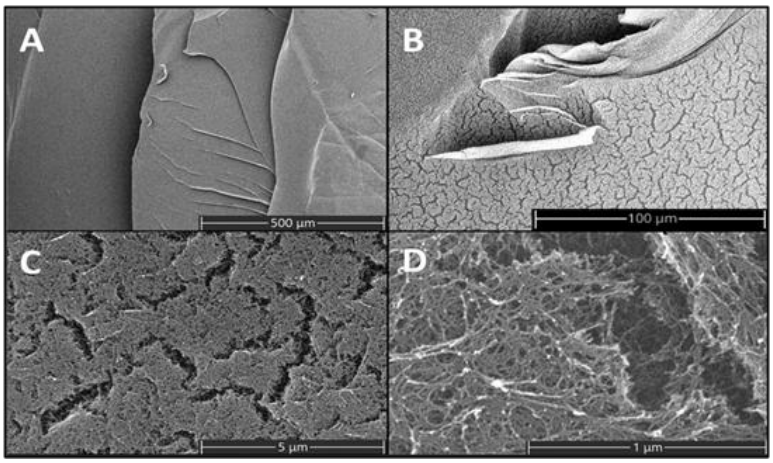


Рис. 1. Микрофотографии поверхности аэрогельной плёнки, сшитой ионами Eu^{3+}, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Увеличение изображения в выбранной области составляет: **A** − 100×; **B** − 810×; **C** − 10000×; **D** − 65000×.

Из-за низкой интенсивности люминесценции трехзарядных катионов лантаноидов, вызванной запретом электронных переходов по чётности, при создании люминесцентных материалов редкоземельные элементы обычно используют в составе комплексов с сенсибилизирующими органическими или неорганическими лигандами. Основная причина такого решения – эффект многократного повышения эффективности поглощения световой энергии допирующими лигандами и передача энергии на центральный ион металла (эффект сенсибилизации, открытый Вейсманом в 1941 году) [4, 5]. Важнейшим критерием для выбора сенсибилизаторов является возможность успешного протекания антенного эффекта. Для наиболее эффективной сенсибилизации разница энергий триплетного уровня лиганда и излучательного уровня металла должна лежать в дипазоне 1000 $см^{-1}$–5500 $см^{-1}$ [6, 7]. В данной работе для сенсибилизации люминесценции ионов Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+} использовались хорошо изученные лиганды с известными триплетными энергетическими уровнями, близкими по энергии к излучательным уровням данного ряда металлов: ацетилацетон, фенантролин, дибензоилметан и теноилтрифторацетон.

Для введения сенсибилизирующего лиганда в лантанидсодержащие аэрогельные материалы и получения связанных с полимерной матрицей комплексов редкоземельных

элементов в данной работе использовался такой способ модификации полимеров, как сверхкритическая импрегнация. В качестве среды для проведения импрегнации выступал сверхкритический диоксид углерода. Главным преимуществом выбранной технологии является тот факт, что сверхкритическая среда исключает эффекты сольватации и связывания молекул растворителя модифицирующими агентами и позволяет равномерно распределить модификатор в объёме полимера [8].

Распределение интенсивности люминесценции по толщине полученных аэрогельных цилиндров радиусом 6.6 мм определяли при помощи гибкого оптоволокна, направленного на поперечный срез образца, и спектрометра. Значения регистрировались с поверхности поперечного среза цилиндра вдоль прямой от периферии к центру с шагом 100 мкм. Показано, что импрегнация в среде сверхкритического диоксида углерода обеспечивает пропитку матрицы на глубину не менее 3.3 мм (рис. 2). Можно наблюдать, что повышение интенсивности люминесценции произошло по всей толщине матрицы, что свидетельствует о проникновении растворённого в сверхкритической среде лиганда на всю толщину образца. При этом повышенные значения с краёв матрицы (не более чем в 2 раза) (0–100 мкм, 6000–6500 мкм), вероятнее всего, связаны с более интенсивной диффузией раствора в приповерхностные слои.

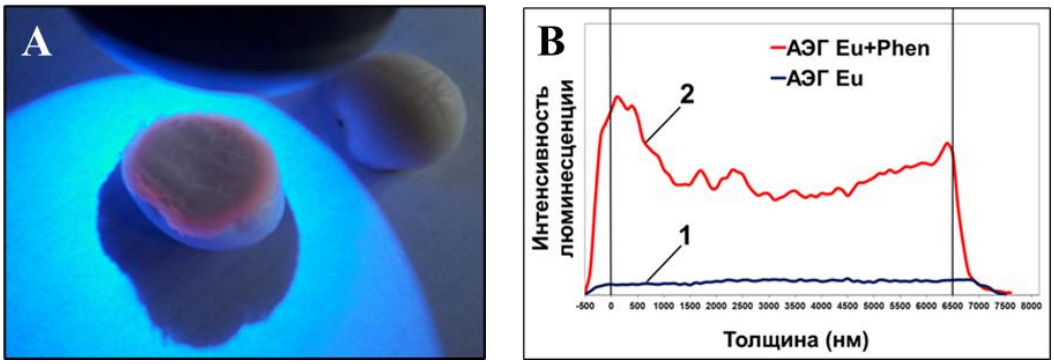


Рис. 2. **A –** Фотография образца под УФ-излучением с длиной волны 350 нм;
B – Распределение интенсивности люминесценции при 613 нм по срезу образца альгинатного аэрогеля с комплексом Eu+Phen.

Литература

1. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of Aerogels and Their Applications // Chemical Reviews. 2002. Vol. 102, N 11. P. 4243-4266.
2. Смирнов Б.М. Аэрогели // Успехи физических наук. 1987. Vol. 152. P. 133-157.
3. Garcia-Gonzalez C.A., Jin M., Gerth J., Alvarez-Lorenzo C., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery // Carbohydrate Polymers. 2015. Vol. 117. P. 797-806.
4. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S., Menezes J.F.S., Silva C.F.B., Tomiyama C.S., Carvalho C.A.A. Luminescence investigation of the Sm(III)-b-diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands // Journal of Alloys and Compounds. 2002.
Vol. 344. P. 293-297.
5. Weissman S.I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium // Journal of chemical physics. 1942. Vol. 10. P. 214.
6. Xu H., Sunb Q., Anb Z., Wei Y., Liu X. Electroluminescence from europium (III) complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2015. P. 228-249.
7. Smirnova T.D., Shtykov S.N., Kochubei V.I., Khryachkova E.S. Excitation Energy Transfer in Europium Chelate with Doxycycline in the Presence of a Second Ligand in Micellar Solutions of Nonionic Surfactants // Optika i Spektroskopiya. 2011. Vol. 110. N 1. P. 65-71.
8. Копылов А.С., Юсупов В.И., Черкасова А.В., Шершнёв И.В., Тимашев П.С., Соловьёва А.Б. Особенности распределения фотоактивных наполнителей в полимерных матрицах разной природы при их импрегнации в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2018. N 2. С. 56-58.

УДК 541.44.412

Синтез и исследование новых среднеэнтропийных редкоземельных сплавов, перспективных для магнитного охлаждения

Крот П.А.,[1] Панкратов Н.Ю.[2], Вербецкий В.Н.[1], Терёшина И.С.[2]
Аспирант, 3 год обучения
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия
E-mail: pavelakrot@gmail.com

Технология магнитного охлаждения, имеющая такие преимущества перед традиционной компрессией газа, как высокая энергетическая эффективность и экологичность, требует поиска новых материалов, демонстрирующих большой магнитокалорический эффект. Был синтезирован ряд средне- и высокоэнтропийных редкоземельных сплавов, сплавы исследованы с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, изучены магнитные фазовые переходы, а также магнитокалорический эффект для сплава системы GdTbDyY.

Ключевые слова: высокоэнтропийные и среднеэнтропийные сплавы, магнитные фазовые переходы, магнитокалорический эффект, редкоземельные металлы.

В последние годы нарастает интерес к такому классу материалов, как высокоэнтропийные и среднеэнтропийные сплавы (ВЭС и СЭС соответственно) [1]. Одним из первых активные исследования таких сплавов в 1990-е годы начал коллектив *Yeh*, который под ВЭС понимал такие системы, в состав которых входят по меньшей мере пять элементов, причем мольная доля каждого из них лежит в пределах от 5 до 35% [2], хотя общепринятого определения у ВЭС и СЭС нет. В свою очередь, под СЭС чаще всего понимают сплавы с тремя или четырьмя основными элементами. Интерес этому классу сплавов обусловлен рядом выдающихся свойств, обнаруженных у его представителей, а именно высокая прочность, коррозионная стойкость и ряд других, причем свойства можно варьировать в достаточно широких пределах, изменяя соотношение элементов в сплаве [3]. В частности, в 2017 году *Yuan et al.* сообщали о «гигантском» (многократно выше, чем типичные величины эффекта для невысокоэнтропийных классов) магнитокалорическом эффекте, наблюдаемом в ряде высокоэнтропийных редкоземельных сплавов [4]. А именно, в работе *Yuan et al.* был проанализирован МКЭ для таких ВЭС и СЭС, как GdDyErHoTb, GdErHoTb, DyErHoTb и ErHoTb (все элементы в сплавах в эквимолярном соотношении).

Магнитокалорический эффект (МКЭ) состоит в адиабатическом изменении температуры образца ΔT_{ad} при помещении его во внешнее магнитное поле или изменении его магнитной энтропии ΔS_M, если процесс изотермический. Критерием эффективности новых материалов МКЭ должны быть высокие величины ΔT_{ad} и ΔS_M в малых внешних полях [5]. Практический интерес к МКЭ обуславливается его энергоэффективностью, глубиной охлаждения (реализуются температуры ниже 10 К [6]), а также экологичностью процесса, что выгодно отличает его от традиционного охлаждения компрессией газа. «Гигантский» отрицательный МКЭ отмечен во множестве сплавов 3d- и редкоземельных металлов (РЗМ), например, в сплавах Fe−Rh [7]. В свою очередь, использование многоэлементных (т.е. средне- и высокоэнтропийных) сплавов даёт возможность варьировать свойства и показатели сплава, изменяя его стехиометрию. В свою очередь, построение таких сплавов удобно осуществлять на основе редкоземельных элементов, поскольку те близки друг к другу по кристаллической структуре. Кроме того, тяжелые редкоземельные элементы, такие как Gd, Tb и Dy,

демонстрируют магнитные фазовые переходы в температурном диапазоне ~80−300 K (например, температура Кюри для гадолиния составляет ~293 K). Магнитокалорические материалы с магнитными фазовыми переходами в данном диапазоне температур могут найти применение, например, в биомедицинской сфере.

В данной работе для синтеза и исследования был выбран ряд средне- и высокоэнтропийных сплавов, а именно следующих номинальных составов: GdTbDyY, YGdTbDyHo, GdTbDyLaCe и YGdTbDyLa. Синтез осуществлялся из химически чистых редкоземельных элементов по методу электродуговой плавки, после чего осуществлялся высокотемпературный (T~800−900 °C) отжиг сплавов. Кристаллическая структура и фазовый состав сплавов определялись с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ARLX'TRA™, а морфология и стехиометрия – на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP™ с возможностью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Тип решетки у всех сплавов был гексагональный (что соответствует типу исходных РЗМ). Была отмечена двухфазность сплавов, причем можно выделить основную фазу (>90 масс. %), состав которой близок к номинальному, и примесную фазу, обогащенную иттрием. Параметры решетки у основной фазы для сплава GdTbDyY составили, исходя из РФА, a=b=3.59 Å, c=5.67 Å. Уточненный состав основной фазы для того же сплава описывается формулой Gd27Tb26Dy27Y20.

Были изучены магнитные свойства сплава GdTbDyY. Для температур выше Θ_2 = 201 K сплав парамагнитен. Наблюдается антиферромагнитная ориентация магнитного момента при переходе из парамагнитного состояния в упорядоченное. Ниже 140 K ориентация всех моментов становится ферромагнитной. Таким образом, в точке Θ_1 = 140 K имеется магнитный фазовый переход «антиферромагнетик-ферромагнетик». Сплав демонстрирует две характерные точки магнитных фазовых переходах, а именно 140 K и 201 K.

Приложение магнитного поля вызывает подавление антиферромагнитного состояния (в области температур от Θ1 до Θ2), так что в магнитном поле выше 10 кЭ на температурной зависимости намагниченности наблюдается только один фазовый переход в парамагнитное состояние. Подобное поведение характерно для Tb и Dy. Можно сделать вывод, что магнитное состояние исследованного сплава определяется в основном ионами Tb3+ и Dy3+. Пример полученной температурной зависимости намагниченность сплава GdTbDyY для магнитном поля 1 кЭ представлен на рис. 1. Сравнение параметров решетки и температур магнитных фазовых переходов сплава GdTbDyY и составляющих его элементов приведено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение параметров решетки и температур магнитных переходов исследованного сплава и элементов Gd, Tb и Dy.

Compound	a, Å	c, Å	c/a	V, Å^3	Θ_1, K	Θ_2, K	T_C, K
GdTbDyY	3.594	5.670	1.58	63.17	140	201	-
Gd	3.636	5.782	1.59	65.93	-	-	293
Tb	3.601	5.694	1.58	63.68	222	230	-
Dy	3.593	5.654	1.57	62.95	87	180	-

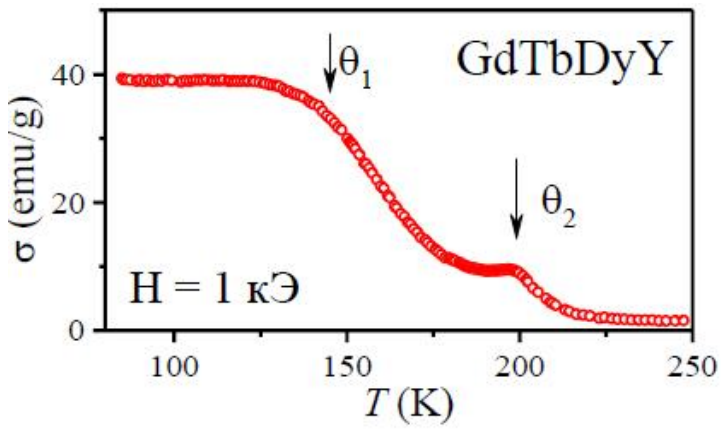


Рис. 1. Кривая зависимости намагниченности сплава GdTbDyY в магнитном поле 1 кЭ.

Для сплава GdTbDyY также была произведена оценка демонстрируемого магнитокалорического эффекта. Расчетные температурные зависимости сплава GdTbDyY в различных магнитных полях представлены на рисунке 2. Изучение производилось косвенным методом. ΔS_M вычислено по формуле (1), следующей из соотношения Максвелла, путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности, измеренных в магнитном поле от 0 до 18 кЭ в интервале температур 100-210 К через каждые 5 К:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H'} dH' \quad (1).$$

Адиабатическое изменение температуры вычислялось по формуле (2):

$$\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C}\left(S_{\text{ф}} - S_{\text{аф}}\right) \quad (2),$$

где $S_{\text{ф}}$ и $S_{\text{аф}}$ — значения энтропии ферромагнитного и антиферромагнитного состояний соотв етственно, $S_{\text{ф}} - S_{\text{аф}}$ — скачок энтропии при переходе АФМ - ФМ. На рисунке 3 приведены изотермы зависимости намагниченности сплава GdTbDyY от величины поля.

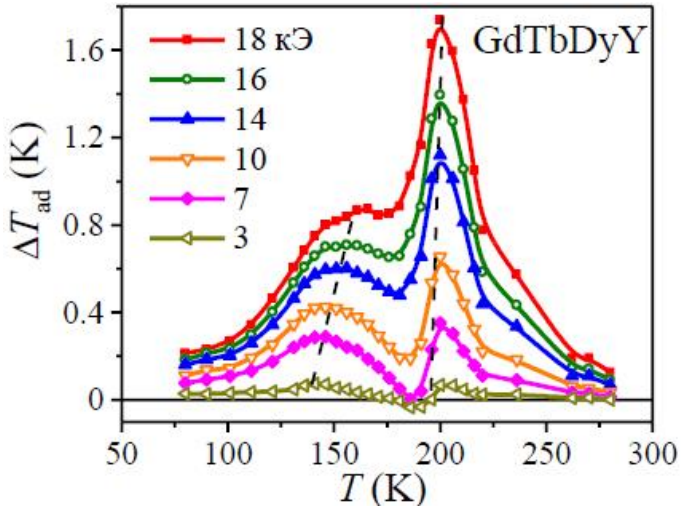


Рис. 2. Температурные зависимости МКЭ сплава GdTbDyY в магнитных полях 3, 7, 10, 14, 16, 18 кЭ.

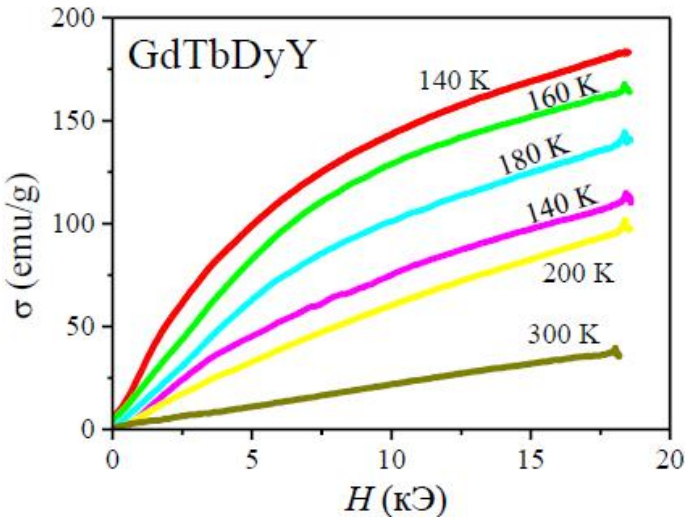


Рис. 3. Кривые намагниченности сплава GdTbDyY в зависимости от величины поля при различных температурах.

На примере GdTbDyY удалось реализовать широкую область фазового магнитного перехода (см. рис. 1), а также двух точек перехода. Рассчитанные кривые МКЭ получились достаточно широкими, потенциально на основе сплавов системы GdTbDyY может быть реализован большой каскадный магнитокалорический эффект.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-12-00038.

Литература

1. Rajendrachari S. An overview of high-entropy alloys prepared by mechanical alloying followed by the characterization of their microstructure and various properties // Alloys. 2022. Vol. 1. P. 116-132.
2. Yeh J. W., Chen S. K., Li S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T.T., Tsau C. H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6. N 5. P. 299-303.
3. Kumari P., Gupta A. K., Mishra R. K., Ahmad M. S., Shahi R. R. A comprehensive review: recent progress on magnetic high entropy alloys and oxides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2022. Vol. 554. 169142
4. Yuan Y., Wu Y., Tong X., et al. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect // Acta Mater. 2017. Vol. 125. P. 481-489.
5. Mellari S. Introduction to magnetic refrigeration: magnetocaloric materials // Int. J. Air-Cond. Ref. 2023. Vol. 31. 5.
6. Levinsky J. J. B., Beckmann B., Gottschall T. et al. Giant magnetocaloric effect in a rare-earth-free layered coordination polymer at liquid hydrogen temperatures // Nat Commun**.** 2024. Vol. 15. 8559.
7. Nikitin S.A., Myalikguleyv G., Tishin A.M., Annaorazov M.P., Asatryan K.A., Tyurin A.L., The magnetocaloric effect in Fe49Rh51 compound // Physics Letters A. 1990. Vol. 148. P. 363-366.

УДК 544.18+536.12

Активация карбапенемов в активном центре OXA-48

Кузнецов М.Е.,[1] Кривицкая А.В.,[1,2] Хренова М.Г.[1,2]
Студент, 4 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия
E-mail: kuznetsovme@my.msu.ru

Методом молекулярной динамики с комбинированными потенциалами квантовой механики/молекулярной механики проведено моделирование фермент-субстратных комплексов бета-лактамазы OXA-48 с меропенемом и биапенемом. Рассмотрены расстояния нуклеофильной атаки и длины водородных связей между кислородом лактамной группы субстрата и водородами аминокислотных остатков оксианионного центра. Построены двумерные карты лапласиана электронной плотности, на их основе оценена активация субстратов в активном центре и установлено, что биапенем активируется более эффективно.

Ключевые слова: бета-лактамазы, фермент-субстратный комплекс, меропенем, биапенем, метод молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики, лапласиан электронной плотности, реакционная способность.

β-лактамные антибиотики активно применяются в медицине в борьбе с патогенными бактериями. Данный класс антибиотиков действует на клеточную стенку бактерий. Одним из механизмов антибиотикорезистентности является экспрессия β-лактамаз. Данные ферменты гидролизуют β-лактамное кольцо антибиотиков, тем самым инактивируя их.

У сериновых β-лактамаз в качестве нуклеофила в активном центре выступает кислород гидроксильной группы серина, который атакует карбонильный углерод β-лактамного кольца антибиотика, вследствие чего это кольцо разрывается. Нуклеофильная атака происходит более благоприятно за счёт активации субстрата в активном центре. В сериновых β-лактамазах NH-группы треонина и каталитического серина взаимодействуют с кислородом карбонильного фрагмента β-лактамного кольца антибиотика, поляризуя связь C=O. Вследствие этих взаимодействий карбонильный углерод становится более электрофильным (рис. 1). Активация субстрата в активном центре может быть связана как со строением и подвижностью активного центра, так и с конформационной подвижностью всего фермента.

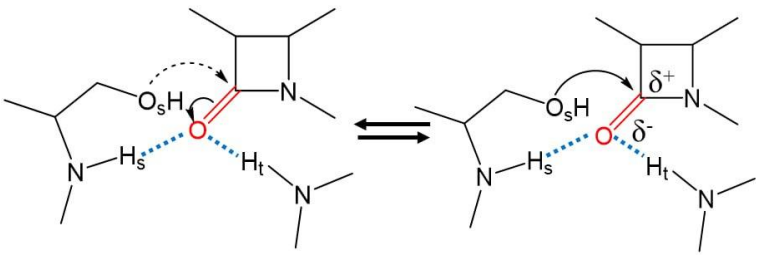


Рис.1. Активация субстрата в активном центре сериновых β-лактамаз

В данной работе проведено сравнение динамики активного центра OXA-48 с меропенемом и биапенемом. OXA-48 – сериновая β-лактамаза класса D, обладающая высокой эффективностью гидролиза карбапенемов. Для анализа фермент-субстратных комплексов были проведены расчёты молекулярно-динамических траекторий с

потенциалами КМ/ММ. Для анализа эффекта активации карбапенемов были рассмотрены ключевые параметры активного центра: расстояние нуклеофильной атаки и длины водородных связей в оксианионном центре. Данный метод не показал значимых отличий для исследуемых систем (рис. 2.), поэтому для дальнейшего анализа использовали дескрипторы электронной плотности.

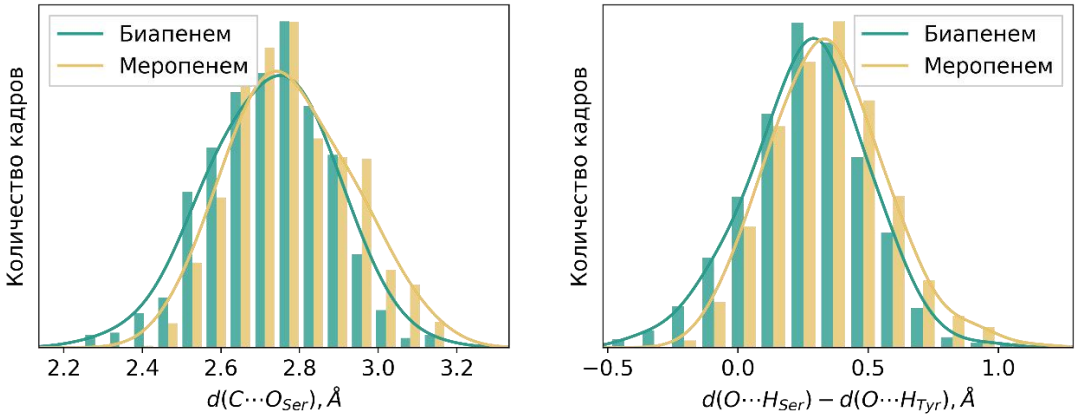


Рис. 2. Распределение расстояний в КМ/ММ МД-траекториях фермент-субстратных комплексов OXA-48 с биапенемом и меропенемом: расстояние нуклеофильной атаки (слева) и разность длин водородных связей оксианионного центра (справа).

Анализ лапласиана электронной плотности позволяет оценить активацию субстрата фермента и классифицировать структуры на реакционные и нереакционные (рис. 3). Такой подход позволил обнаружить различия между структурами комплексов: доля реакционных структур с меропенемом оказалась меньше (86%), чем с биапенемом (96%), что говорит о меньшей активации меропенема в активном центре и может быть причиной меньшей скорости его гидролиза.

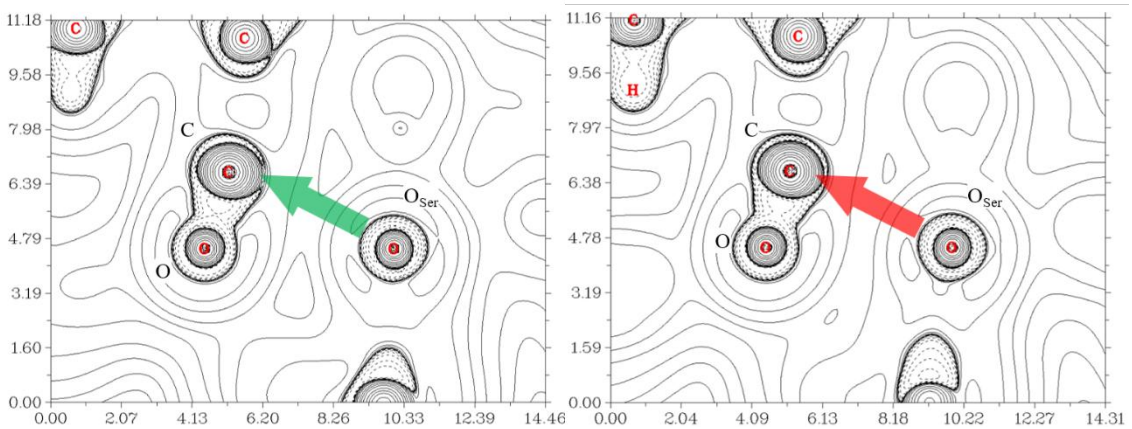


Рис. 3. Примеры реакционной (слева) и нереакционной (справа) структуры, полученные с помощью анализа лапласиана электронной плотности в плоскости карбонильной группы субстрата (атомы C, O) и атома кислорода O_{Ser} каталитического Ser70.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20032).

УДК 544.18

Моделирование процесса безызлучательной релаксации возбужденных состояний анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка

Кулиев Р.Г., Белецан О.Б., Боченкова А.В.
Студент, 4 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kulievr71@mail.ru

Зеленый флуоресцентный белок (GFP) занимает особое место в изучении биологических систем. Однако механизмы релаксации возбужденных состояний GFP остаются сложными из-за разнообразия путей как радиационной, так и безызлучательной релаксации. В данной работе исследуется безызлучательная релаксация анионного хромофора белка GFP в газовой фазе. При помощи квантово-химических расчетов показано, что механизмы безызлучательной релаксации связаны с коническими пересечениями. Эти результаты расширяют наше понимание фотофизики GFP и могут оказаться полезными для дальнейших исследований в области клеточной биологии.

Ключевые слова: анионный хромофор, резонанс, безызлучательная релаксация, внутренняя конверсия, коническое пересечение.

Открытие зеленого флуоресцентного белка (GFP) совершило революцию в области клеточной биологии, позволив исследователям помечать определенные биомолекулы внутри клетки с помощью генетически кодируемых флуоресцентных маркеров. Однако флуоресцентные белки демонстрируют необычное разнообразие в отношении возможных путей релаксации возбужденных состояний при поглощении света в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Помимо флуоресценции наблюдаются каналы безызлучательной релаксации – сверхбыстрая внутренняя конверсия и перенос электрона из возбужденных состояний анионного хромофора в белке на различные молекулы окислителя. Такое разнообразие обусловлено как свойствами самой хромофорной группы, так и влиянием белкового окружения. Целью данной работы является изучение механизмов безызлучательной релаксации из высоколежащих электронно-возбужденных состояний анионного хромофора белка GFP в газовой фазе.

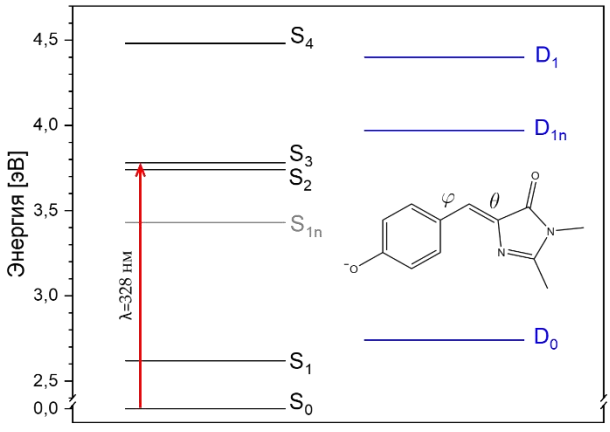


Рис. 1. Энергетическая диаграмма электронных уровней хромофора GFP (φ- угол вращения по одинарной связи, θ- по двойной связи).

Все квантово-химические расчеты проводились с использованием метода XMCQDPT2[5]/SA(5)-CASSCF/(aug)-cc-pVDZ. При возбуждении в УФ диапазоне наиболее вероятным является переход из основного электронного состояния в резонанс формы (S_3) по отношению к основному состоянию радикала (D_0). Распад данного резонансного состояния является одноэлектронным процессом, что должно приводить к малому времени жизни аниона в состоянии S_3. Однако в области вертикального перехода наблюдается квазивырождение этого состояния с резонансом Фешбаха (S_2), распад из которого является медленным двухэлектронным процессом по отношению к открытому каналу эмиссии электрона. Вследствие этого наблюдается конкуренция двух быстрых каналов, связанных с отрывом электрона и внутренней конверсией.

В работе построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) первых пяти электронных состояний вдоль координаты вращения по двойной связи мостикового фрагмента хромофора. Найден каскад конических пересечений между различными электронно-возбужденными состояниями, а также переходные состояния на пути к ним. Впервые показано, что внутренняя конверсия через каскад конических пересечений, связанная с динамикой ядерной подсистемы, может приводить к сверхбыстрой безызлучательной релаксации анионного хромофора белка GFP в основное состояние, конкурируя с традиционными каналами отрыва и переноса электрона при возбуждении в УФ диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00086) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

УДК 544.478.1

Зависимость активности биметаллических катализаторов на основе палладия от природы второго металла в реакции гидродехлорирования диклофенака

Курманова М.Д., Голубина Е.В.
Студент, 2 курс магистратуры
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: froggylandy@gmail.com

В работе проведено исследование активности нанесенных на стабилизированный иттрием диоксид циркония Pd-содержащих катализаторов, модифицированных добавками Ag или Cu, в реакции каталитического гидродехлорирования диклофенака. Носитель (3YSZ) готовили методом золь-гель осаждения с использованием древесной муки в качестве темплата. Реакцию проводили в реакторе периодического действия при 30°C. Использовали два способа восстановления: водородом в водной суспензии (H_2) и боргидридом натрия ($NaBH_4$). Наиболее активным и наиболее устойчивым оказался немодифицированный Pd-катализатор. Введение добавок второго металла приводило к снижению активности. Среди биметаллических систем катализаторы с медью показывают большую каталитическую активность по сравнению с системами, модифицированными серебром.

Ключевые слова: гидродехлорирование, диклофенак, катализатор, палладий, биметаллический.

Накопление трудно биоразлагаемых синтетических соединений в природе – одна из острых проблем современной химии. Одними из таких соединений являются органические молекулы с хлорзамещенным ароматическим кольцом, например, диклофенак. Это вещество используется в качестве противовоспалительного лекарственного средства. Диклофенак со сточными водами попадает в живые организмы и накапливается в них, за счет кумулятивного эффекта возвращаясь в организм человека в увеличенной дозе, и представляет опасность для здоровья человека [1].

Одним из способов решения проблемы является разложение диклофенака на дехлорированный более легко разлагаемый фрагмент и соляную кислоту с помощью реакции гидродехлорирования водородом. При этом наиболее активными и доступными катализаторами такой реакции являются нанесенные гетерогенные катализаторы на основе палладия. Однако из-за высокой стоимости палладия актуальной задачей является поиск путей повышения эффективности таких катализаторов. Изменение свойств катализатора в реакции гидродехлорирования можно получить путем добавления второго металла в качестве промотора. В литературе уже известны примеры биметаллических катализаторов в реакции гидродехлорирования, где в качестве металла-промотора вступали Au [2], Co, Ru, Sn, Pt [3].

В данной работе для установления возможного влияния второго металла на активность катализатора были получены биметаллические катализаторы с Ag и Cu. В качестве носителя был использован оксид циркония, чья тетрагональная фаза была стабилизирована 3% оксида иттрия в мольном соотношении. Преимуществами данного носителя являются высокая термическая устойчивость, наличие дефектов на поверхности для закрепления наночастиц активного компонента и возможность изменения свойств носителя путем изменения методики синтеза. Носитель (3YSZ) был приготовлен методом золь-гель осаждения из раствора солей-предшественников с щавелевой кислотой и древесной мукой с последующим

прокаливанием при 600°C. Катализаторы готовили методом совместного осаждения компонентов. Восстановление проводили при 30°C в водной суспензии. В качестве восстановителей использовали газообразный водород (H_2) или боргидрид натрия ($NaBH_4$).

Каталитическую активность исследовали в реакции жидкофазного гидродехлорирования диклофенака в реакторе периодического действия при 30°C. С целью исследования стабильности проводили повторный опыт.

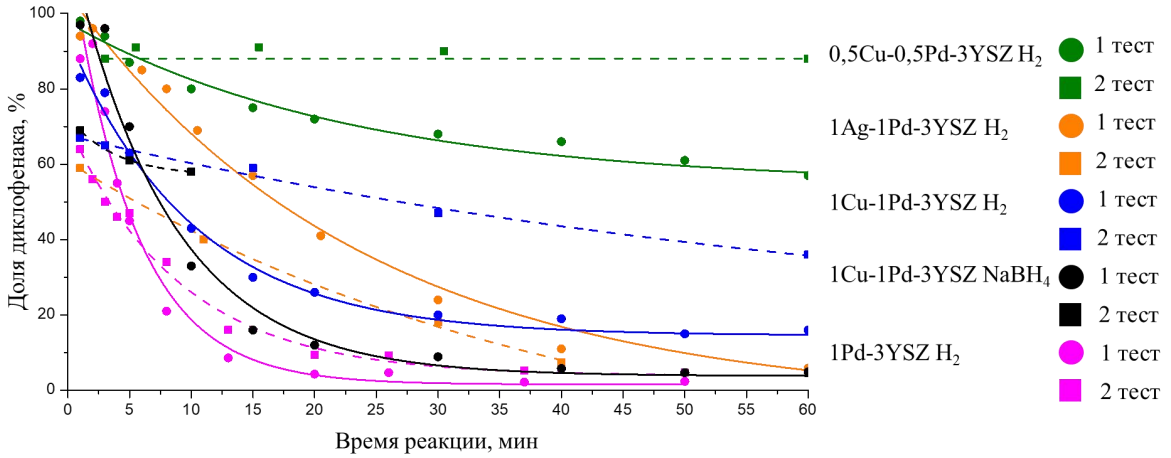


Рис. 1. Зависимость содержания диклофенака от времени реакции в присутствии Pd- и биметаллических катализаторов.

Из сравнения кинетических кривых (рис. 1) видно, что наиболее активным и наиболее устойчивым является катализатор на основе Pd без промоторов в виде Ag и Cu, причем биметаллические PdCu катализаторы показывают большую каталитическую активность, чем PdAg. Однако в присутствии PdCu катализатора полное превращение диклофенака не достигается. В то же время, хотя в присутствии PdAg катализаторов скорость превращения ниже, через 60 мин реакции достигается полное превращение. Причиной пониженной активности биметаллических катализаторов может быть перекрывание центров палладия каталитически неактивным металлом. Изменение восстановителя с H_2 на боргидрид натрия приводит к небольшому повышению активности. По-видимому, использование $NaBH_4$ обеспечивает более полное восстановление окисленных форм металла.

Сравнение стабильности работы катализаторов показало, что модифицированные медью системы при повторном использовании практически полностью теряют активность. В то же время PdAg катализатор, несмотря на меньшую скорость реакции, при повторном использовании также обеспечивает практически полное превращение диклофенака. Интересно отметить, что при повторном проведении опыта в системе уже присутствует некоторая доля продуктов реакции. Вероятно, их присутствие связано с тем, что часть продукта остается на поверхности в адсорбированном виде и затем десорбируется с поверхности.

Для определения состояния металлов и возможного их взаимодействия между собой и с носителем катализаторы исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H_2). Из сравнения профилей ТПВ-H_2 (Рисунок 2) видно, что для образца 1Pd-3YSZ и биметаллических катализаторов на основе меди наблюдается отрицательный пик при температурах около 80°C, который соответствует разложению гидрида палладия. Присутствие в образце PdH_x свидетельствует о том, что восстановление окисленных форм палладия произошло уже при 30°C в ходе заполнения реактора водородом. Известно, что образование гидрида палладия свойственно относительно крупным частицам. Таким образом, отсутствие PdH_x в PdAg-3YSZ может свидетельствовать о более высокой дисперсности палладия.

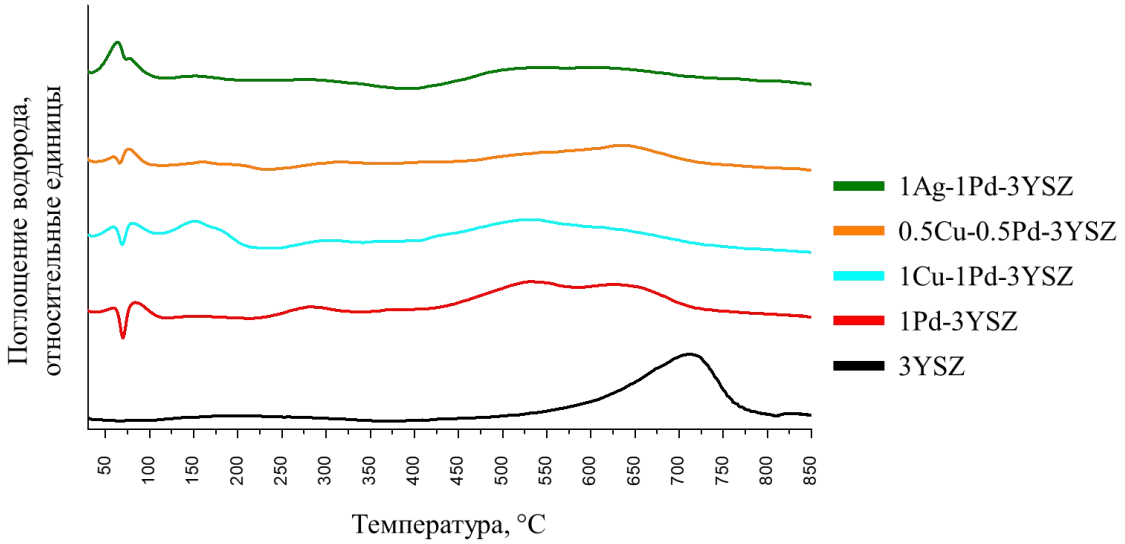


Рис. 2. Профили ТПВ-H_2 невосстановленных образцов катализаторов и носителя.

Поглощение водорода при температурах около 100 и 200°C в профиле ТПВ обоих PdCu катализаторов может быть связано с восстановлением окисленных форм Pd и Cu. Таким образом, введение в состав катализатора металла-модификатора снижает способность палладия к восстановлению, что является причиной пониженной каталитической активности. В области высоких температур для всех четырех образцов катализаторов наблюдается сдвиг пика восстановления носителя в сторону меньших температур. Причинами этого может быть каталитическое действие частиц палладия на восстановление поверхности носителя, а также образование смешанных оксидных форм $PdZrO_x$, которые восстанавливаются в области 500°C.

Сравнение результатов каталитических опытов и ТПВ показывает, что образование гидрида палладия обеспечивает высокую активность в гидродехлорировании диклофенака. Модифицирование Ag и Cu приводит к снижению способности палладия к восстановлению, причем более ярко это выражено в случае PdAg катализатора. Однако, по-видимому, на поверхности PdAg образуются хотя и менее активные, но более стабильные активные центры. Таким образом, в работе показано, что образование на поверхности Pd-содержащих катализаторов гидрида палладия является важным фактором для высокой каталитической активности.

Работа выполнена в рамках государственного задания (ЦИТИС: 122040600057-3).

Литература

1. Gunasekaran V., Sathishkumar P. Recent advances in nano-based approaches for the removal of diclofenac: a comprehensive review // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2024.
2. Nieto-Sandoval J. et al. Application of catalytic hydrodehalogenation in drinking water treatment for organohalogenated micropollutants removal: A review // J. Hazardous Materials Advances. 2022. Vol. 5. 100047.
3. Flid M. R., Kartashov L. M., Treger Y. A. Theoretical and applied aspects of hydrodechlorination processes - catalysts and technologies // Catalysts. 2020. Vol. 10. N 2. 216.

УДК 544.18

Исследование влияния pH среды на конформацию активного центра родопсина ESR с помощью методов молекулярного моделирования

Кусочек П.А.,[1] Белов В.В.,[1] Боченкова А.В.[1]
К.ф.-м.н., м.н.с.
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: paul_kus@mail.ru

Микробные родопсины представляют собой широкий класс фотоактивных белков. Их фотофизические свойства определяются конформацией хромофора, протонированного основания Шиффа ретиналя, и его белковым окружением. В данной работе в результате молекулярно-динамического моделирования было обнаружено, что у белка ESR из бактерии Exiguobacterium sibiricum при разных pH существует несколько конформеров активного центра, которые могут быть ответственны за возникновение реакционноспособных и нереакционноспособных возбужденных состояний данного родопсина, экспериментально наблюдаемых в экспериментах по фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением.
Ключевые слова: микробные родопсины, ESR, молекулярное моделирование, метадинамика, фотоизомеризация.

Основу активного центра микробных родопсинов составляет хромофор, состоящий из ретиналя, связанного с белком через протонированное основание Шиффа (РПШО). При этом расположение и состав окружающих его аминокислотных остатков в значительной степени определяют механизм фотоизомеризации хромофора и влияют на характер возбужденного состояния [1]. Так, установлено, что в белке ESR при поглощении фотона возникает несколько возбужденных состояний, одно из которых является реакционноспособным и приводит к фотопродуктам, тогда как другое является нереакционноспособным и не способствует фотоизомеризации РПШО. Предполагается, что одной из причин данного явления может служить гетерогенность активного центра, когда в растворе сосуществуют несколько форм белка с разной структурой активного центра, каждая из которых характеризуется своей фотодинамикой распада возбужденного состояния. Также наблюдается явная зависимость кинетики распада от pH: в более кислой среде скорость изомеризации снижается, что может быть связано с протонированием отдельных остатков, которое влечет изменение конформации активного центра ESR и изменение механизма реакции [2, 3].

Для изучения природы таких изменений конформации активного центра в представленной работе проведено молекулярно-динамическое моделирование ESR в липидном бислое, окружённом водой, с использованием силового поля CHARMM36 [4] при температуре 303.15 K. Полная атомистическая модель была создана на основании кристаллической структуры белка ESR из банка данных PDB. Сначала систему уравновешивали в NVT ансамбле, затем – в NPT ансамбле при тех же температурных условиях. Далее, с помощью метода метадинамики, реализованного в программе NAMD, были исследованы две модификации белка: с нейтральным остатком His57 и с его протонированной формой. В качестве коллективных переменных (CV) для построения сечений поверхности энергии Гиббса рассматривали расстояние между ключевыми аминокислотными остатками, например, между Asp85 и His57, которые входят в состав комплексного противоиона РПШО, расстояние между РПШО и Asp85, а также один из торсионных углов ретиналя.

Молекулярно-динамические расчёты с помощью метадинамики показали, что в широком диапазоне pH в растворе одновременно существует несколько конформеров, которые отличаются сетью водородных связей и степенью скрученности полиеновой цепи протонированного основания Шиффа ретиналя в активном центре и которые можно отнести к реакционноспособным и нереакционноспособным формам. Установлено, что ключевым структурным фактором, обеспечивающим реакционноспособность конформера, является наличие водородной связи между РПШО и его первичным противоионом, Asp85, которая способствует скручиванию ретиналя вокруг двойной связи, принимающей участие в фотоизомеризации. Обнаружено, что как при высоких, так и при низких значениях pH, когда аминокислотный остаток His57 находится преимущественно в депротонированной или в протонированной форме соответственно, есть как конформер, обладающий такой связью и обусловливающий быструю реакционноспособную компоненту в экспериментально наблюдаемой кинетике распада возбужденного состояния исследуемого белка, так и конформер без такой связи, ответственный за медленную нереакционноспособную компоненту, которая также наблюдается в кинетике распада.

Выяснено, что замедление реакционноспособной и нереакционноспособной компоненты при понижении pH можно связать с другим важным структурным мотивом: водородной связью между первичным противоионом РПШО, Asp85, и аминокислотным остатком His57. Отсутствие водородной связи между His57 и Asp85 в ряде конформеров, наблюдаемых при низких pH, может привести к снижению скорости фотоизомеризации, поскольку в этом случае происходит изменение электростатического поля аминокислотного остатка Asp85, в котором находится близлежащее протонированное основание Шиффа ретиналя. Это, в свою очередь, влияет на перераспределение электронной плотности в полиеновой цепи ретиналя и на изменение порядка двойных связей при фотовозбуждении. Изменение порядка двойных является важным процессом, способствующим фотоизомеризации, и влияние на его величину может привести к существенному замедлению данной фотохимической реакции. Следовательно, замедление как реакционноспособной, так и нереакционноспособной компоненты при понижении pH связано с увеличением относительной концентрации конформеров, не имеющих водородной связи между His57 и Asp85.

Таким образом, экспериментально наблюдаемая сложная кинетика распада возбужденного состояния родопсина ESR в широком диапазоне pH обусловлена гетерогенностью его структуры, когда в растворе одновременно существуют несколько конформеров с разной конфигурацией сети водородных связей и конформацией РПШО в активном центре белка.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01091, https://rscf.ru/project/23-73-01091/ с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова, а также вычислительного кластера, закупленного по программе развития МГУ имени М. В. Ломоносова.

Литература

1. Ernst O.P. et al. Microbial and Animal Rhodopsins: Structures, Functions, and Molecular Mechanisms // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 1. P. 126-163.
2. Smitienko O.A. et al. Comparative Femtosecond Spectroscopy of Primary Photoreactions of Exiguobacterium sibiricum Rhodopsin and Halobacterium salinarum Bacteriorhodopsin // J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 125. N 4. P. 995-1008.
3. Siletsky S.A. et al. His57 controls the efficiency of ESR, a light-driven proton pump from Exiguobacterium sibiricum at low and high pH // Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. 2021. Vol. 1862. N 1. 148328.
4. Wu E.L. et al. CHARMM-GUI Membrane Builder toward realistic biological membrane simulations // J. Comput. Chem. 2014. Vol. 35. N 27. P. 1997-2004.

УДК 544.6.018.47-039.7

Изучение коэффициентов диффузии, термической и электрохимической стабильности ряда новых редокс-активных ферроценсодержащих ионных жидкостей

Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С.
Аспирант, 3 год обучения
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mikhail.levin@chemistry.msu.ru

В работе исследованы физико-химические свойства новых редокс-активных ферроценсодержащих ионных жидкостей и их растворов в ацетонитриле. С использованием циклической вольтамперометрии рассчитаны коэффициенты диффузии, ширина электрохимического окна, изучена кинетика редокс-реакции. Методом термического анализа определены термостабильность и температуры фазовых переходов.

Ключевые слова: коэффициенты диффузии, кинетика, потенциалы полуволны, фазовые переходы, термостабильность, электрохимическое окно.

Суперконденсаторы широко используют в современной электронике благодаря их высокой скорости зарядки и разрядки, а также продолжительному сроку эксплуатации. Основным фактором, влияющим на производительность суперконденсатора, является электролит. Его параметры, такие как диапазон электрохимической устойчивости и транспортные свойства, в значительной степени определяют удельные показатели энергии и мощности. Использование редокс-активных систем позволяет существенно повысить ёмкостные параметры за счет обратимых окислительно-восстановительных реакций [1]. Исследование электролитов включает в себя изучение транспортных характеристик, кинетики, связанной с окислительно-восстановительными реакциями и массопереносом, а также электрохимической и термической стабильности.

В рамках данного исследования проведена серия электрохимических испытаний электролитных систем, содержащих ряд новых ферроценсодержащих ионных жидкостей (ИЖ) – бис-(трифторометансульфонил)имид (ферроценилметил)метилпирролидиния ($[Pyr_{11}Fc][NTf_2]$), бис-(трифторометансульфонил)имид (ферроценилметил)этилпирролидиния ($[Pyr_{12}Fc][NTf_2]$) и бис-(трифторометансульфонил)имид (ферроценилметил)метилпиперидиния ($[Pip_{11}Fc][NTf_2]$) [2]. Ацетонитрил использован в качестве растворителя, в то время как бис(трифторометансульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия ($[EMIm][NTf_2]$) – в качестве фонового электролита. Коэффициенты диффузии редокс-активных ИЖ получены с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием вращающегося дискового электрода для растворов ИЖ различной концентрации в интервале от 0.01 до 0.05 М в присутствии 0.5 М $[EMIm][NTf_2]$ в ацетонитриле. Обнаружено, что с ростом концентрации ИЖ от 0.011 до 0.05 М коэффициент диффузии катионов уменьшается, причем характер снижения различен для всех трех ИЖ. На основании данных кривых ЦВА методом Коутецкого-Левича определены факторы симметрии реакций окисления редокс-активных катионов и константы скорости переноса электрона. Установлено, что константы скорости переноса электрона практически не зависят от концентрации ИЖ, а факторы симметрии значительно уменьшаются с ростом концентрации.

Установлены потенциалы окислительно-восстановительных переходов катионов, которые составили 0.33, 0.34 и 0.35 В (против Ag/Ag^+) соответственно для $[Pyr_{11}Fc][NTf_2]$, $[Pyr_{12}Fc][NTf_2]$ и $[Pip_{11}Fc][NTf_2]$. Определены интервалы электрохимической и термической стабильности ИЖ. Ширины электрохимических окон исследуемых электролитных систем оказались близки и составили 4.11, 4.20 и 4.67 В для $[Pyr_{11}Fc][NTf_2]$, $[Pyr_{12}Fc][NTf_2]$ и $[Pip_{11}Fc][NTf_2]$ соответственно, что говорит о повышенной стабильности шестичленного гетероцикла пиперидиновой группы.

Методом синхронного термического анализа установлено, что основная потеря массы в атмосфере аргона происходит при температурах выше 210°C, при которых наблюдается разложение $[PyrFcMe][NTf_2]$ и $[PipFcMe][NTf_2]$. $[PyrFcEt][NTf_2]$ обладает большей стабильностью, и деградация происходит при нагревании выше 230°C. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии, плавление $[PyrFcMe][NTf_2]$ и $[PyrFcEt][NTf_2]$ начинается при температуре 55°C, а $[PipFcMe][NTf_2]$ – 64°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00165).

Литература

1. Zhang L., Yang S., Chang J., Zhao D., Wang J., Yang C., Cao B. A Review of Redox Electrolytes for Supercapacitors // Frontiers in Chemistry. 2020. Vol. 8A. 413.
2. Arkhipova E. A., Levin M. M., Ivanov A. S. et al. Electroactive ferrocene-based ionic liquids: Transport and electrochemical properties of their acetonitrile solutions // Electrochimica Acta. 2025. Vol. 512. 145443.

УДК 54 (091)

Валерий Васильевич Лунин и историко-химические исследования на Химическом факультете МГУ

Лобанов Н.В., Зефирова О.Н., Богатова Т.В.
Младший научный сотрудник
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Приводится обзор деятельности академика В.В.Лунина в области истории химии, начиная с 1990-х гг. Он инициировал ряд работ по истории химического факультета (курс лекции, монографию, большое количество статей), был автором ряда работ, ответственным редавтором монографий и научных сборников по разным аспектам истории химии.

Ключевые слова: Валерий Васильевич Лунин, история химии, история химического факультета МГУ, курс лекций по истории химфака МГУ

Научные исследования кафедры физической химии Химического факультета МГУ, которую долгие годы (1994–2020) возглавлял академик Валерий Васильевич Лунин, являются неотъемлемой частью общего багажа современных химических знаний. Интересно, что среди этого багажа есть исследования, не относящиеся к области физической химии или смежных дисциплин. Речь идет о работах историко-химической тематики.

Внимание на эти исследованиям Валерий Васильевич обратил уже в начале 1990-х гг., именно при его поддержке в 1994/1995 уч. году было организовано чтение курса «Введение в историю и методологию химии. История химического факультета». В.В. Лунин принимал непосредственное участие в формировании программы этого курса и в чтении некоторых лекций. Так, ежегодно он читал студентам лекцию о деканах химического факультета МГУ (как декан) и об истории кафедры физической химии (как заведующий кафедрой). Валерий Васильевич очень ответственно относился к подготовке этих лекций, помимо биографических сведений представлял аудитории яркие впечатления от личного общения со многими из прежних деканов химфака. Под его редакцией в 2007 году вышел учебник «Краткий курс истории и методологии химии» [1].

Возрастающий интерес В.В. Лунина к историко-химической тематике проявился и в его поддержке организованной в 2001 году конференции, посвященной столетию выдающегося историка химии Московского университета Н.А. Фигуровского [2]. По его инициативе был подготовлен специальный номер журнала «Вестник Московского университета. Серия Химия», посвященный этому юбилею. Здесь была, в частности, опубликована статья (с его авторством) о преподавании истории химии в Московском университете [3]. Впоследствии на факультете неоднократно проводились конференции по историко-химической тематике, в которых неизменно участвовал Валерий Васильевич, он был ответственным редактором материалов этих конференций [4, 5].

К 75-летнему юбилею химфака Валерий Васильевич инициировал написание масштабной монографии об истории химического факультета [6], которая в 2009 году вышла вторым изданием [7]. В работе над монографией В.В. Лунин принимал непосредственное и активное участие, – помимо написания некоторых текстов, он генерировал ценные идеи, способствовавшие дополнительным архивным изысканиям. Именно Валерий Васильевич обеспечил спонсорскую поддержку изданию данной книги.

В.В. Лунин активно поддерживал исследования группы истории химии, позволившие существенно расширить круг сведений об истории преподавания химии в Московском университете, а также выявить новые имена и факты, касающиеся истории научных исследований в рамках отдельных направлений. С использованием архивных материалов

были воссозданы биографии ученых: И.А. Сибирского [8], Е.И. Шпитальского [8, 9], И.Ф. Гута [10], А.А. Воскресенского [11], В.В. Потемкина [13, 14], Ф.Ф. Рейса [15], А.А. Титова [16], А.Д. Булыгинского, Н.Э. Лясковского, Р.Г. Геймана, И.С. Плотникова, И.И. Остромысленского, А.Е. Чичибабина, Г.Н. Вырубова, В.Ф.Лугинина, а также первых женщин-химиков Московского университета [5], ряда русских учеников Ю. Либиха. В некоторых вышедших статях и монографиях биографического характера Валерий Васильевич являлся соавтором или ответственным редактором.

В 2000-х гг. В.В. Лунин активно способствовал развитию и углублению исследований по истории химической науки и образования на кафедрах Московского университета. Этим аспектам посвящена его работа «МГУ имени Ломоносова – химическому образованию и науке в России» [17], а также опубликованные позже монографии по истории кафедр химфака (например, [18-20]).

Все сказанное свидетельствует о том, что на протяжении многих лет В.В. Лунин оказывал самое благотворное влияние на развитие исследований в области истории науки, способствуя тем самым прогрессу химических знаний и химическому образованию в нашей стране. Надеемся, что его личный пример будет вдохновлять и новые поколения химиков проявлять интерес к истории своей науки.

Литература

1. Зефирова О.Н. Краткий курс истории и методологии химии. Ред. В.В. Лунин. М.: Анабасис, 2007, 140 с.
2. История химии: область науки и учебная дисциплины. К 100-летию профессора Н.А.Фигуровского / Отв.ред. акад. В.В.Лунин, д.эк.н. В.М.Орел. М.: МГУ, 2001. 327 с.
3. Лунин В.В., Богатова Т. В., Зайцева Е. А., Зефирова О. Н. Преподавание истории химии в Московском университете: лекторы и их курсы. Часть 2. // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. N 2. С. 93-99.
4. Химия и общество. Грани взаимодействия: вчера, сегодня, завтра. Юбилейная научная конференция, посвященная 80-летию Химического факультета МГУ (Москва, 25-28 ноября 2009 г.). Тезисы докладов / Отв.ред. акад. В.В.Лунин. М.: Химический факультет МГУ, 2009. 155 с.
5. Женщины-химики. Биографический портрет, вклад в образование и науку, признание / Отв.ред.акад. В.В.Лунин. М.: Янус-К, 2011. 430 с.
6. Химический факультет МГУ: путь в три четверти века / Отв. ред. акад. В.В.Лунин. М.: Терра-Календер, 2005. 304 с.
7. Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова / Отв. ред. акад. В.В. Лунин. М.: Ателье профессиональной печати. 2009. 360 с.
8. Зефирова О.Н., Лубнина И.Е., Мельник Н.С., Лунин В.В. Химия в Московском университете в XVIII веке. Работа И.А. Сибирского «Химическое рассуждение о сгораемых телах естеством и искусством произведенных» // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. С. 420-425.
9. Зефирова О.Н., Богатова Т.В. Евгений Иванович Шпитальский (К семидесятилетию со дня трагической кончины) // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. С. 119-123.
10. Зефирова О.Н., Лубнина И.Е., Лунин В.В. Из истории химических и естественнонаучных обществ. Евгений Иванович Шпитальский // Химические и естественнонаучные общества: история, основатели, роль в развитии химического образования и науки. Тамбов; М.; СПб.; Баку; Вена: Изд-во «Нобелистика», 2008. С. 295-300.
11. Зефирова О.Н., Кирюхин М.В., Лубнина И. Е., Лунин В. В. Химик Московского университета Иван Федорович Гутт (1879–1933). Часть I. Новые факты биографии и выпускные работы // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2010. Т. 51. N2. С. 139-143.
12. Богатова Т.В. Александр Абрамович Воскресенский. 1808-1880 / Отв. ред. акад. В.В. Лунин. М.: Наука, 2011. 309 с.

13. Богатова Т.В., Зефирова О.Н., Зайцева Е.А Возвращение нового имени. Неизвестный декан химического факультета // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. С. 343-344.
14. Богатова Т.В., Зефирова О.Н. Василий Васильевич Потемкин – декан химического факультета МГУ (новые архивные материалы) // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. N2. С. 124-126.
15. Зайцева Е.А., Долгов П.В. Профессор Московского университета Ф.Ф.Рейсс // История химии: область науки и учебная дисциплины. К 100-летию профессора Н.А.Фигуровского / Отв.ред. акад. В.В.Лунин, д.эк.н. В.М.Орел. М.: МГУ, 2001. С. 248-260.
16. Зайцева (Баум) Е.А. Из истории развития физической химии в Московском университете. Судьба и деятельность А.А.Титова (1878-1961) // Институт истории естествознания и техники им. С.И.Вавилова. Годичная научная конференция, посвященная 85-летию ИИЕТ РАН. Т.23. М.: Янус-К. С. 309-312.
17. Лунин В.В. Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова – химическому образованию и науке в России // Вестник Моск.ун-та. Серия 2. Химия. 2005. Т. 46. N 2. С. 84-91.
18. Шевельков А.В., Дроздов А.А., Петухов Д.И., Богатова Т.В., Зайцева (Баум) Е.А. История неорганической химии в Московском университете. М.: Изд-во МГУ, 2015. 130 с.
19. Ненайденко В.Г., Белоглазкина Е.К., Богатова Т.В., Белецкая И.П., Устынюк Ю.А. История органической химии в Московском университете // История органической химии в университетах России. От истоков до наших дней. М.: Техносфера, 2018. С. 125-192.
20. Богатова Т.В., Ваганов Е.Г. От Ломоносова в XXI век. История химической технологии в России. М., 2024. 320 с.

УДК 546.74; 546.82; 669.783; 669

Многокомпонентные германиды со структурой Th_6Mn_{23}

Лукачева С.М., Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Нестеренко С.Н., Казаков С.М., Кузнецов А.Н.

Студент, 5 курс специалитета

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sofiia.lukacheva@chemistry.msu.ru

Исследования фазовых равновесий в сплавах, синтез новых интерметаллидов и анализ их физических свойств являются актуальными задачами в неорганической химии и химии твёрдого тела. Изучение включений из упорядоченных ИМС в сплавах имеет значение, так как они могут положительно или отрицательно сказываться на прочностных характеристиках. Соединения со структурой $Mg_6Cu_{16}Si_7$, производной от Th_6Mn_{23} (так называемые G-фазы), способны улучшать жаропрочность сплавов. В этой работе рассмотрены системы $T'_6Ni_{16}Ge_7$ (T' = Ti, Nb, Ta), $T'_6Ni_{16}Ge_7Si$ (T' = Nb, Ta) и $Ti_6Ni_{16}Ge_{7-x}Ga_x$. Образцы синтезировали с помощью дугового сплавления или искрового спекания. Осуществляли регистрацию порошковых рентгенограмм, структуру уточняли полнопрофильным методом Ритвельда.

Ключевые слова: интерметаллические соединения, G-фазы, кристаллическая структура, твердофазный синтез, ампульный синтез.

Интерметаллические системы активно изучают в неорганической химии и химии твёрдого тела. Они важны для синтеза новых соединений, исследования фазовых равновесий и физических свойств, а также для поиска новых областей применения. Умение синтезировать интерметаллические соединения (ИМС) с заданным составом и структурой является важной научной задачей. Это также открывает путь к созданию функциональных материалов с заданными свойствами. Однако, несмотря на множество исследований, интерметаллиды пока имеют ограниченное практическое применение. В основном это связано с отсутствием строгих научных основ для их использования. Тем не менее, металлические сплавы широко применяются, особенно в металлургии. Многие материалы, называемые «сплавами», содержат ИМС или сами являются ими.

Сегодня существует огромное количество марок конструкционных сплавов, поэтому важно знать не только их качественный и количественный состав, но и микроструктуру, включая возможность образования включений из упорядоченных интерметаллидов между компонентами сплава. Образование таких включений может быть полезным для придания сплаву определённых свойств, но также может иметь негативные последствия. Поэтому важно исследовать возможность образования, область существования и физико-химические свойства фаз-включений, например, G-фаз в сталях и никелевых сплавах.

G-фазы представляют собой ИМС со структурой типа $Mg_6Cu_{16}Si_7$, производного от типа Th_6Mn_{23} (Рис. 1) [1]. Эти фазы могут улучшать жаропрочность и жаростойкость сплавов, но их влияние до конца не изучено. Структура $Mg_6Cu_{16}Si_7$ связана со структурой Th_6Mn_{23}, отличаясь упорядоченным замещением части позиций атомов марганца атомами p-элемента. В обеих структурах содержится по 5 занятых кристаллографических позиций и свободная октаэдрическая пустота.

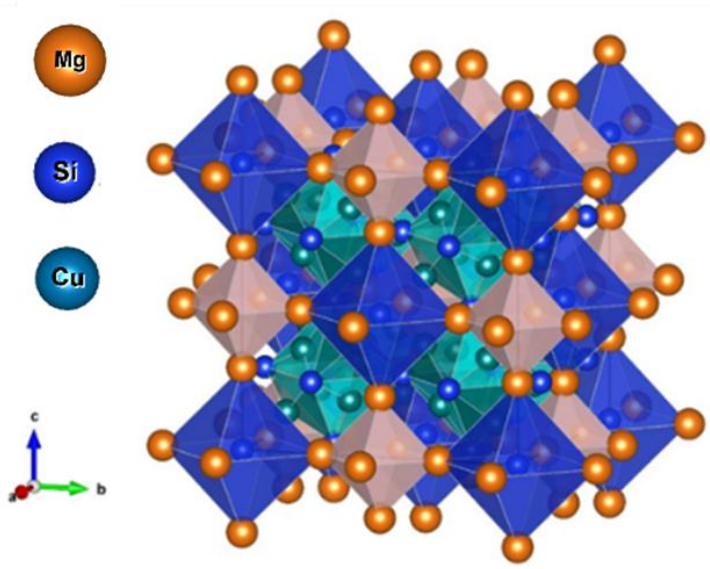


Рис. 1. Кристаллическая структура $Mg_6Cu_{16}Si_7$ в полиэдрическом представлении.

Помещая в незанятую позицию структуры $Mg_6Cu_{16}Si_7$ атом четвёртого элемента, можно получить структурный тип $U_6Fe_{16}Si_7C$ или $Ti_6Ni_{16}Si8$ (рис. 2).

Известно множество соединений со структурой $Mg_6Cu_{16}Si_7$, но полные структурные характеристики и физические свойства изучены в основном для фаз в системах с кремнием. Для фаз с германием чаще всего приводятся только параметры элементарных ячеек, полученные по данным рентгеновской дифракции. Уточнения структуры и подтверждение составов фаз в системах с германием встречаются редко.

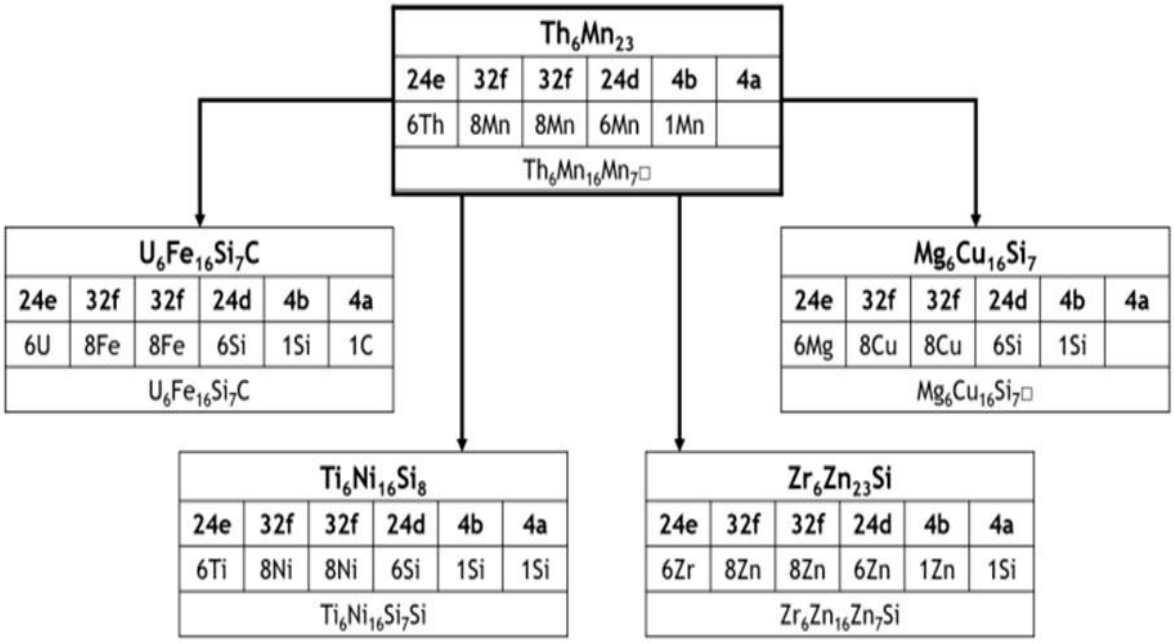


Рис. 2. Th_6Mn_{23} и родственные структуры

В нашей работе мы остановились на следующих системах для получения G-фаз: $T'_6Ni_{16}Ge_7$ (T' = Ti, Nb, Ta), $T'_6Ni_{16}Ge_7Si$ (T' = Nb, Ta) и $Ti_6Ni_{16}Ge_{7-x}Ga_x$ (x = 0–3).

Образцы синтезировали методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ в виде порошков. Навески предварительно прессовали в таблетки и подвергали их дуговому сплавлению (составы: $Ti_6Ni_{16}Ge_7$, $Nb_6Ni_{16}Ge_7$, $Ta_6Ni_{16}Ge_7$, $Nb_6Ni_{16}Ge_7Si$, $Ta_6Ni_{16}Ge_7Si$, $Ti_6Ni_{16}Ge_6Ga$, $Ti_6Ni_{16}Ge_5Ga_2$, $Ti_6Ni_{16}Ge_7Ga$, $Ti_6Ni_{16}Ge_4Ga_3$) или искровому спеканию (составы: $Ti_6Ni_{16}Ge_7$, $Nb_6Ni_{16}Ge_7$, $Ta_6Ni_{16}Ge_7$) (оборудование: Edmund Buhler MAM-1 и LABOX-625). После этого полученные корольки помещали в заранее прокаленные под динамическим вакуумом ампулы, вакуумировали до низкого остаточного давления ($<20\cdot10^{-2}$ мм рт.ст.) и отпаивали в пламени кислородной горелки. Ампулы подвергали отжигу в печах при 850 ºС на протяжении 5–7 дней. Также была предпринята попытка вырастить кристаллы транспортным методом с использованием I_2 в градиентной печи (температура холодного конца – 700 ºС, горячего – 800 ºС). Полученные образцы перетирали в агатовой ступке и регистрировали рентгенограммы на порошковом дифрактометре Huber Image Plate G670 (излучение $CuK_{\alpha1}$, λ = 1.540598 Å, Ni фильтр, монохроматор – германий), геометрия на пропускание). Рентгенограммы, содержащие наименьшее количество примесей, были проиндицированы, а также подвергнуты полнопрофильному уточнению методом Ритвельда, которое подтвердило предложенные модели структур G-фаз.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 25-23-00343).

Литература

1. Nagorsen G., Witte H. Die Kristallstruktur des $Mg_6Si_7Cu_{16}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1953. Vol. 271. N 3-4. P. 144-149.

УДК 541.128

Построение функции распределения ионов металла на поверхности носителя на основании данных сканирующей электронной микроскопии

Лукьянов П. С., Столбов Д. Н., Чернавский П. А.
Студент, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sir.kotok@yandex.ru

Предложен метод обработки изображений сканирующей электронной микроскопии с целью получения информации о распределении частиц ионов металла по поверхности катализатора и применен для исследования поверхности биметаллического катализатора на основе кобальта и железа на силикагеле.

Ключевые слова: сканирующая электронная микроскопия, распределение по расстояниям, биметаллический катализатор, обработка изображений, пористая поверхность.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) широко используется в исследованиях поверхностей различных объектов и, в частности, катализаторов [1]. Катализаторы на основе железа и кобальта важны для многих каталитических процессов. В том числе для синтеза Фишера-Тропша (ФТ). Кобальтовые катализаторы применяются в низкотемпературном ФТ для получения парафинов, в то время как железные в основном применяются для получения легких олефинов в высокотемпературном ФТ, а в низкотемпературном – парафинового воска. Биметаллические катализаторы представляют особый интерес благодаря своим синергетическим эффектам на селективность катализатора [2]. Распределение частиц металла по поверхности носителя является важной характеристикой катализатора. Вид этого распределения может сыграть важную роль в прогнозировании каталитических свойств. Но способов его оценки пока не было разработано.

В настоящей работе предлагается метод обработки данных СЭМ, позволяющий получить информацию о распределении частиц ионов металла по поверхности катализатора, и проводятся исследования поверхности биметаллических катализаторов на основе железа и кобальта на носителе Fujisilysia Chemical LTD CARiACT Q-30, приготовленного совместной влажной пропиткой.

СЭМ изображения (рис. 1) состоят из пикселей различной яркости от 0 до 255. Задается пороговое значение яркости i, выше которой можно считать, что в координатах пикселя содержится наночастица металла. Устанавливая разные пороговые значения, можно разделить частицы на группы по яркости (рис. 2). Для катализаторов с гладкой поверхностью это соответствовало бы разделению частиц на группы по глубине.

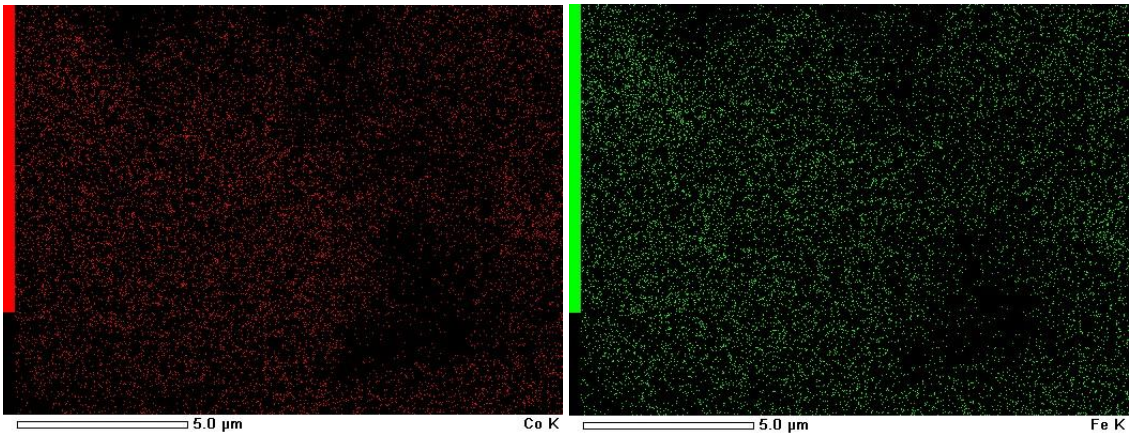


Рис. 1. Изображения СЭМ для кобальта (слева) и железа (справа), i = 100.

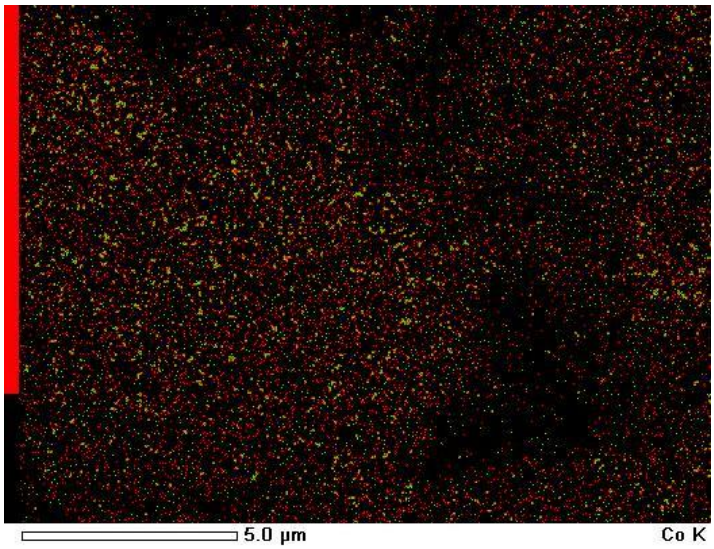


Рис. 2. Изображение СЭМ для кобальта с разделением по яркости (красные точки – i = 100, зеленые – i = 50).

Затем выбирается два набора точек с одним пороговым значением, эту пару условно обозначим A-B, где A и B – наборы точек содержащих наночастицы одного из металлов (Fe или Co). Для каждой точки из набора A рассчитываются расстояния до точек из набора B, находящихся в некотором заданном радиусе (r) от нее. После этого строятся дискретные функции распределения (с заданным шагом dx) средних и минимальных расстояний. Следует отметить, что графики для пар Co-Fe и Fe-Co будут принципиально различаться, например, в силу разного общего количества точек Fe и Co. Таким образом были построены функции распределения по средним (рис. 3) и минимальным (рис. 4) расстояниям для пар Co-Co, Co-Fe, Fe-Co и Fe-Fe.

Нами было обнаружено, что частицы кобальта находятся ближе к другим частицам, чем частицы железа.

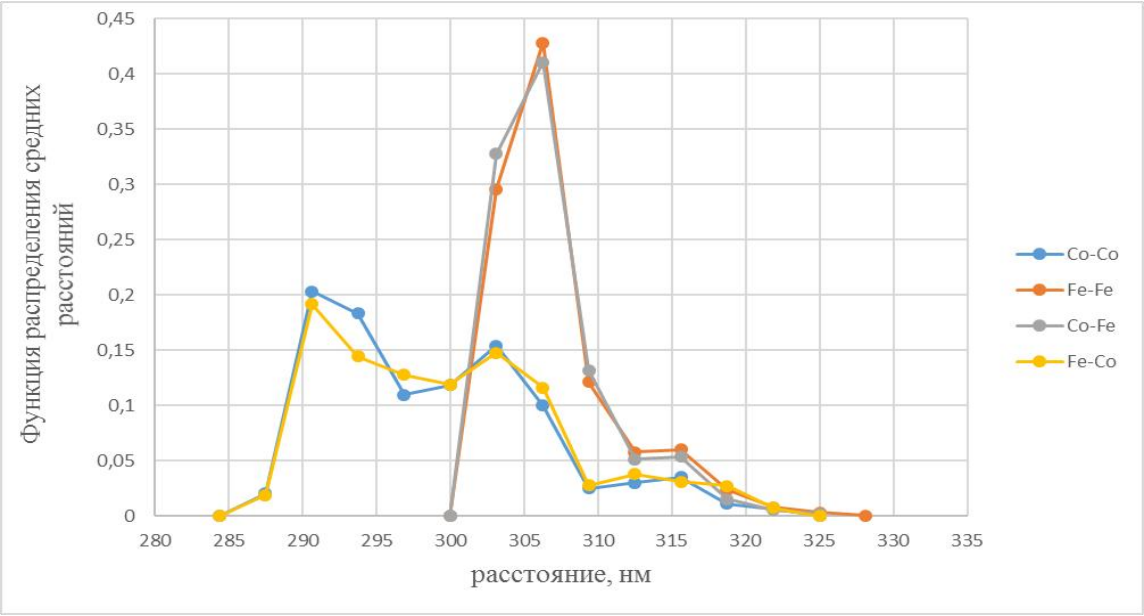


Рис. 3. Функции распределения средних расстояний
между частицами ионов металлов на поверхности катализатора,
r = 468.75 нм, i = 100, dx = 3.125 нм.

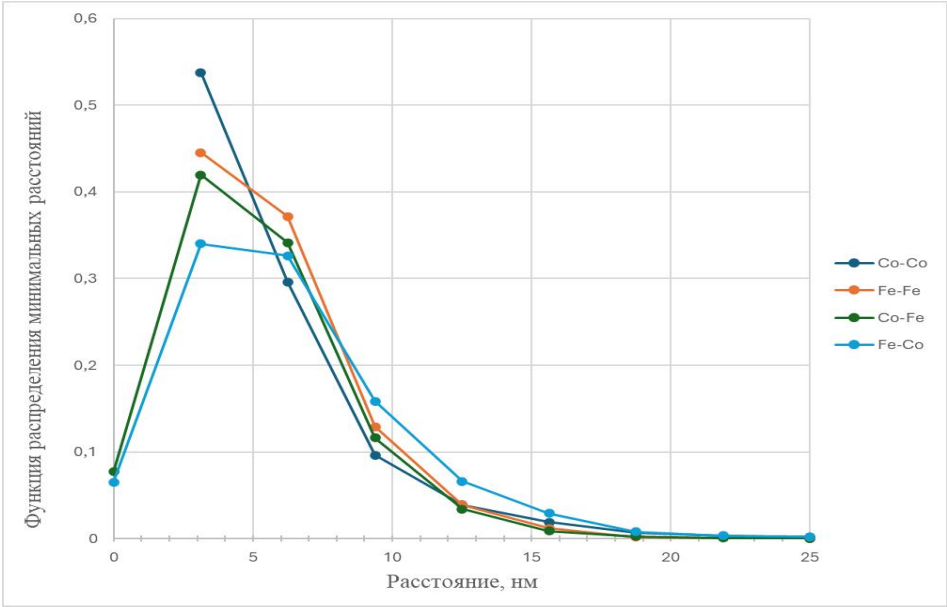


Рис. 4. Начальные участки функций распределения
минимальных расстояний между частицами ионов металлов
на поверхности катализатора, i = 100, dx = 3.125 нм.

Литература

1. Safari H., Balcom B.J., Afrough A. Characterization of pore and grain size distributions in porous geological samples // An image processing workflow // Comput. Geosci. 2021. Vol. 156. 104895.
2. Ismail A.S., Casavola M., Liu B., Gloter A., van Deelen T.W., Versluijs M., Meeldijk J.D., Sté phan O., de Jong K.P., de Groot, F.M. Atomic-scale investigation of the structural and electronic properties of cobalt-iron bimetallic Fischer-Tropsch catalysts. // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9. P. 7998-8011.

УДК 66.066

Разделение биодизельного топлива из рапсового масла, полученного в сверхкритических флюидных условиях в присутствии гетерогенных катализаторов

Мазанов С.В., Аетов А.У., Монахов И.И.
Доцент кафедры Теоретические основы теплотехники
Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Институт химического и нефтяного машиностроения, Казань, Россия
E-mail: serg989@yandex.ru

Осуществлена переэтерификация рапсового масла с этанолом в сверхкритических флюидных условиях как в присутствии катализаторов, так и без их участия. В качестве катализаторов были использованы: Al_2O_3; AlOOH, полученный в результате гидротермальной обработки Al_2O_3; а также, полученные методом пропитки CaO/Al_2O_3 и CaO/AlOOH. У полученного продукта реакции измерены значения динамической вязкости и плотности. На основании этих данных рассчитаны коэффициенты кинематической вязкости. Проведено разделение биодизельного топлива путем центрифугирования с целью извлечения более вязких этиловых эфиров насыщенных жирных кислот и непрореагировавших триглицеридов для соответствия требованиям стандартов на биодизельное топливо.

Ключевые слова: переэтерификация, биодизельное топливо, сверхкритическая флюидная технология, гетерогенный катализ, центрифугирование, вязкость, плотность.

При реализации реакции переэтерификации немаловажным фактором в оценке качества получаемого биодизельного топлива является его чистота и соответствие требованиям международным стандартам (EN 14214, ASTM 6751) по ряду таких свойств и характеристик, как кинематическая вязкость, плотность, содержание эфиров, глицерина и прочее. Неэффективное разделение и очистка биодизеля вызывают серьезные проблемы для дизельных двигателей, такие как засорение фильтров, закоксовывание форсунок, большее количество отложений углерода, чрезмерный износ двигателя, залипание маслосъемных колец, стук двигателя, загустевание и гелеобразование смазочного масла [1].

Известны методы отделения биодизеля от глицерина с использованием ионных жидкостей [2], мембранное разделение [3], ультрафильтрация [4], гравитационное осаждение [5] и другие. Все эти методы имеют ограничения с точки зрения получения целевого продукта, эффективности очистки, времени работы в процессе разделения и более сложного оборудования. К одному из способов, лишенных этих недостатков, можно отнести процесс разделения биодизеля от нежелательных компонентов с помощью процесса центрифугирования [5]. Центрифуги используются в медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и т.д. Тем не менее, применение центрифуг для отделения нежелательных продуктов от биодизеля ограничено [5].

Целью работы явилась оценка эффективности разделения продукта реакции переэтерификации, получаемого в сверхкритических флюидных условиях, как в отсутствии, так и с использованием гетерогенных катализаторов, от высоковязких эфиров насыщенных жирных кислот и непрореагировавших жирных кислот путем центрифугирования.

Экспериментально осуществлена некаталитическая и каталитическая реакция переэтерификации в СКФ условиях в непрерывном режиме: для некаталитической реакции при t=334 °C, P=30 МПа, мольное соотношение спирт:масло – 25:1, продолжительностью 36 мин; для реакции в присутствии катализаторов Al_2O_3, CaO/Al_2O_3 (2 % масс), AlOOH и

CaO/AlOOH (2 % масс), при t = 274 °C, P = 18 МПа, мольном соотношении спирт : масло = 25 : 1, при количестве катализатора 2.5 % масс, продолжительностью 25 мин.

После разделения продукта от избыточного спирта были измерены динамическая вязкость и плотность полученных образцов при атмосферном давлении в диапазоне температур t = 20-40 °C. Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2.

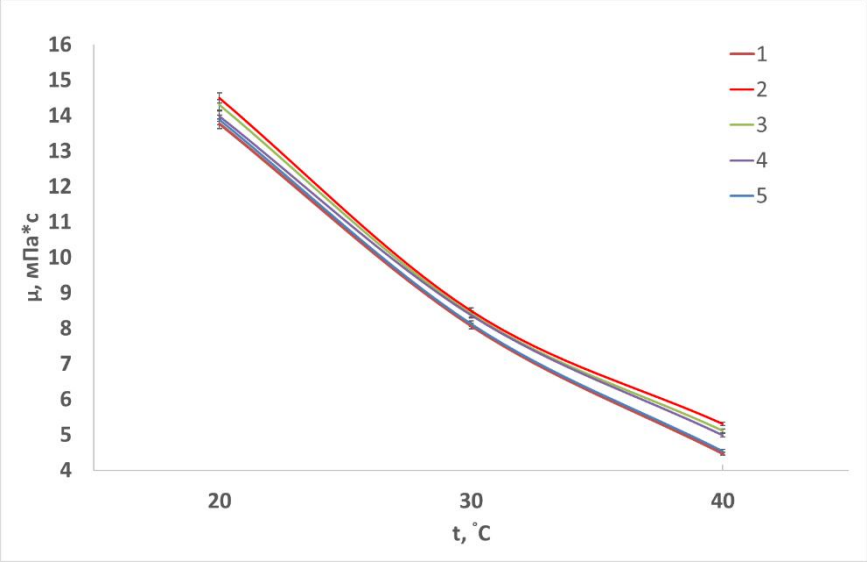


Рис. 1. Изменение динамической вязкости от температуры для образцов реакции переэтерификации, полученных: 1 – без катализатора; 2 – с использованием Al_2O_3; 3 – с использованием CaO/Al_2O_3; 4 – с использованием AlOOH; 5 – с использованием CaO/AlOOH.

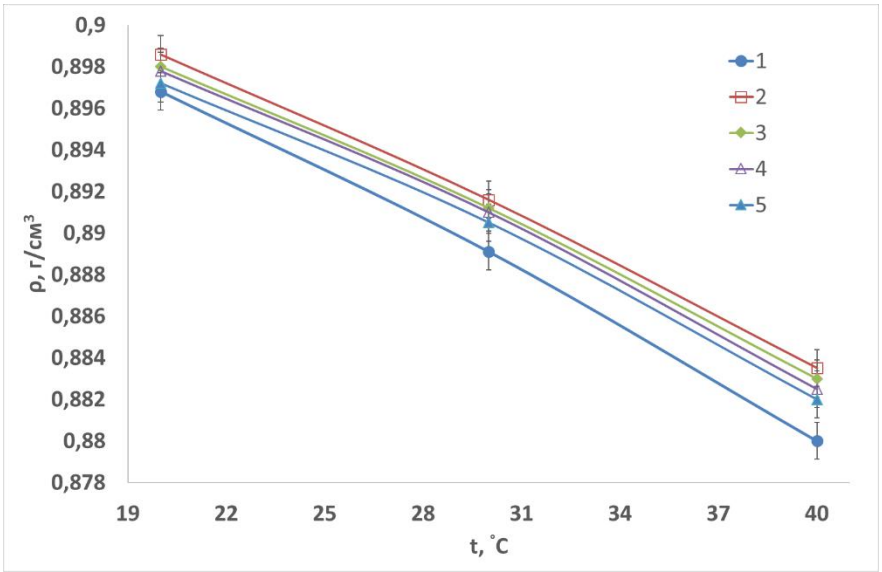


Рис. 2. Изменение плотности от температуры для образцов реакции переэтерификации, полученных: 1 – без катализатора; 2 – с использованием Al_2O_3; 3 – с использованием CaO/Al_2O_3; 4 – с использованием AlOOH; 5 – с использованием CaO/AlOOH.

В таблице 1 приведены расчетные значения кинематической вязкости образцов биодизеля при атмосферном давлении и различных температурах, полученные отношением значений динамической вязкости к плотности.

Таблица 1. Кинематическая вязкость образцов биодизельного топлива

№ образца	Кинематическая вязкость, мм^2/с		
	t=20 °C	t=30 °C	t=40 °C
1	15.342	9.072	5.072
2	16.135	9.531	6.009
3	15.929	9.437	5.784
4	15.573	9.394	5.643
5	15.468	9.130	5.152

Исходя из данных, приведенных на рисунке 1 и в таблице 1, наблюдается снижение значений вязкости при повышении температуры измерений. Результаты измерений вязкости для некаталитического способа получения биодизеля несколько ниже значений для образцов, полученных при каталитической реализации реакции. Это объясняется более высокой температурой и большей длительностью проведения реакции для некаталитичсекого способа. Однако ни один из образцов не соответствует международному стандарту EN14214 по показателю кинематической вязкости, которая должна быть меньше 5.0 мм^2/с при t = 40 °C и P = 0.1 МПа.

Разделение продукта реакции было проведено на центрифуге с охлаждением марки Hanil Scientific Smart 17 Plus, Южная Корея, которая оснащена сплошным барабаном. Данный тип центрифуг чаще всего используются для разделения концентрированных суспензий и эмульсий.

Рабочие параметры проведения процесса были следующие:

- температура – 4 °C;
- количество оборотов в секунду – 6000 об/с;
- длительность центрифугирования – 10 мин.

Перед проведением эксперимента образец помещался в термостат с температурой, равной 0 °C на 12 ч для застаивания. Выбор данной температуры обусловлен различной температурой кристаллизации этиловых эфиров жирных кислот и содержащихся примесей в биодизеле. Далее образец погружали в пробирки (Eppendorf®) объемом 2 мл (24 шт.). После проведения опыта на стенках пробирок оставались белые кристаллы, которые не разделились при центрифугировании (рис. 3).

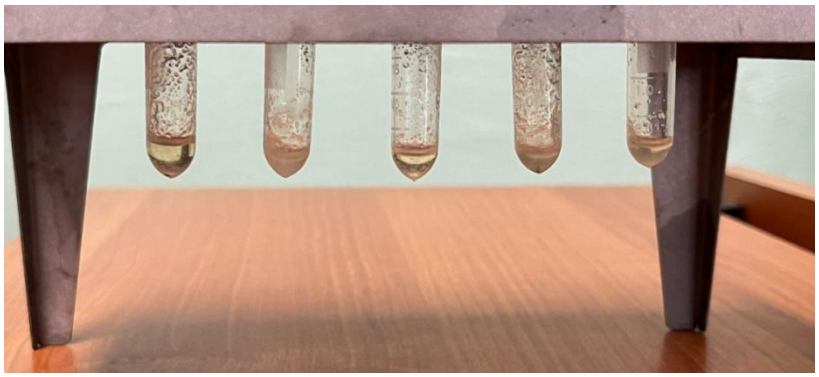


Рис. 3. Образец осадившегося продукта реакции переэтерификации.

У образцов после разделения были измерены динамическая вязкость и плотность при t = 40 °C и P = 0.1 МПа, после чего были определены коэффициенты кинематической вязкости. Результаты приведены в таблице 2.

Исходя из данных таблицы 2, можно заключить, что образцы биодизеля после разделения имеют значения кинематической вязкости равной и даже ниже 5.0 мм^2/с в пределах погрешности экспериментов.

Таблица 2. Плотность, динамическая и кинематическая вязкость образцов биодизельного топлива после разделения при t=40 °C и P = 0.1 МПа

№ образца	Динамическая вязкость, мПа·с	Плотность, г/см^3	Кинематическая вязкость, мм^2/с
1	3.817	0.879	4.342
2	4.502	0.883	5.098
3	4.412	0.882	5.002
4	4.358	0.882	4.941
5	3.913	0.881	4.442

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-79-10304, https://rscf.ru/project/23-79-10304/).

Литература

1. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review // Fuel Proc. Techn. 2009. Vol. 90. N 12. P. 1502-1514.
2. Hayyan M., Mjalli F.S., Hashim M.A., Al Nashef I.M. A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids // Fuel Proc. Techn. 2010. Vol. 91. N 1. P. 116-120.
3. Atadashi I.M., Aroua M.K., Abdul Aziz A. Biodiesel separation and purification: A review // Renewable Energy. 2011. Vol. 36. P. 437-443.
4. Zhang W., Wang C., Luo B. Biodiesel production by transesterification of waste cooking oil in the presence of graphitic carbon nitride supported molybdenum catalyst // Fuel. 2023. Vol. 332. P. 1-12.
5. Limmun W., Chungcharoen T., Rattanamechaiskul C., Phetpan K., Limmun W. Enhancing biodiesel yield and purification with a recently developed centrifuge machine: A response surface methodology approach // Heliyon. 2024. Vol. 10. P. 1-13.

УДК 549.677.3+546.264-31

Применение цеолита FER в каталитическом гидрировании CO_2 с получением диметилового эфира: влияние источника алюминия на свойства материалов

Макова А.С.,[1,2] Баткин А.М.,[1] Кустов А.Л.,[1,2,3] Кустов Л.М.,[1,2,3] Тер-Акопян М.Н.[2]
Аспирант, 4 год обучения
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: amakova1997@gmail.com

В данной работе была получена серия образцов цеолита FER с использованием различных источников алюминия. Каталитические характеристики полученных цеолитов были изучены в реакции гидрирования CO_2 с получением диметилового эфира.

Ключевые слова: цеолит FER, ферриерит, CO_2, диметиловый эфир, ДМЭ.

Диметиловый эфир (ДМЭ) уже несколько десятилетий является надежным альтернативным топливом для дизельных двигателей, а в последнее время ему уделяется все больше внимания как промежуточному продукту для производства олефинов. Помимо классического процесса получения ДМЭ путем дегидратации метанола, были предложены новые перспективные маршруты прямого газофазного получения, при использовании смеси синтез-газа или через гидрирование диоксида углерода. При этом реакция гидрирования CO_2 положительно влияет на окружающую среду за счет сокращения выбросов данного газа.

Для реакции гидрирования CO_2 с получением ДМЭ применяются различные цеолитные катализаторы. Однако применение цеолита со структурой ферриерит (FER) в данной реакции вызывает наибольший интерес благодаря его двумерной системе 10-членных (5.4 × 4.2 Å) и 8-членных (4.8 × 3.5 Å) каналов. Цеолит с данной структурой демонстрирует высокую селективность образования ДМЭ и устойчивость к образованию кокса по сравнению с другими цеолитами.

В данной работе цеолит со структурой FER был получен методом гидротермального синтеза с использованием различных источников алюминия: изопропоксида алюминия $Al(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$, бемита AlO(OH), нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$, сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, оксида алюминия Al_2O_3. В качестве источника кремния использовался тетраэтилортосиликат (TEOS), а в качестве структурообразующего соединения – смесь пиридина и н-бутиламина. Молярный состав исходного геля был следующим: $1.5SiO_2 : 0.1Al_2O_3 : 8.0H_2O : 2.0HF : 4.0n\text{-}BuNH_2 : 16Pyr$. Обозначения образцов и подробные условия синтеза представлены в таблице 1.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что все синтезированные цеолиты обладают высокой кристалличностью и не содержат примесных фаз.

Исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показало, что все цеолиты обладают развитой удельной поверхностью ($S_{БЭТ}$ = 343-391 м^2/г), имеют объем пор V_Σ = 0.163-0.176 см^3/г, в том числе объем микропор $V\mu$ = 0.125-0.141 см^3/г.

Каталитические испытания полученных образцов в реакции гидрирования CO_2 проводили в реакторе проточного типа в диапазоне температур 150–300 °C, давлении 50 атм, мольном отношении $H_2 : CO_2 = 3:1$. Для реакции использовался гибридный катализатор,

состоящий из Cu-Zn-SiO_2 и полученного цеолита FER. Массовое соотношение Cu-Zn-SiO_2 : FER = 1:1, суммарная масса загруженного катализатора = 300 мг, тип загрузки – послойная.

Таблица 1. Обозначение и условия синтеза полученных образцов FER

	Обозначение образца	Источник алюминия	Источник кремния	Условия кристаллизации
1	FER-1	$Al(O\text{-}i\text{-}C_3H_7)_3$	TEOS	4 дня, 190 °C
2	FER-2	AlO(OH)		
3	FER-3	$Al(NO_3)_3$		
4	FER-4	Al_2O_3		
5	FER-5	$Al_2(SO_4)_3$		

В ходе каталитических исследований было изучено влияние температуры на конверсию CO_2, определена селективность по ДМЭ, метанолу и CO для различных композиций катализаторов.

На рис.1 представлены зависимости конверсии CO_2 (**А**) и селективности образования ДМЭ (**Б**) от температуры реакции для гибридных катализаторов Cu-Zn-SiO_2/FER. Конверсия CO_2 для всех образцов составила 15-18 %, однако селективность образования ДМЭ у образца на основе цеолита FER-2 значительно меньше, чем у других образцов (78% против 85-90%). Такое различие в селективности по ДМЭ может быть связано с кислотностью образцов, а именно с меньшим количество Бренстедовских кислотных центров.

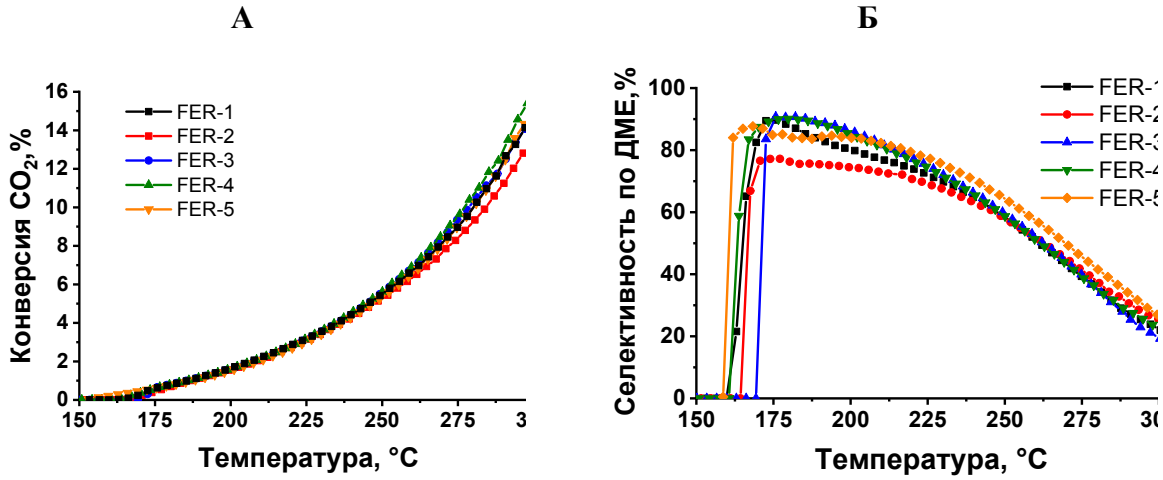


Рис. 1. **А** – Зависимость конверсии CO_2 от температуры реакции для различных гибридных катализаторов; **Б** – Зависимость селективности образования ДМЭ от температуры реакции для различных гибридных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).

УДК 546.92; 546.815-121

Новые тройные тетрелиды на основе платины: синтез, кристаллическая и электронная структура, магнитные свойства

Маханёва А.Ю.,[1] Захарова Е.Ю.,[1] Нестеренко С.Н.,[1] Лысенко К.А.,[1,2] Казаков С.М.,[1] Богач А.В.,[3] Азаревич А.Н.,[3] Кузнецов А.Н.[1]

Аспирант, 3 год обучения

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

[3] Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: nastya.makhaneva@mail.ru

Методом высокотемпературного ампульного синтеза с использованием роста кристаллов из металлических флюсов (Pb или Bi), а также (в некоторых случаях) предварительного дугового плавления получено пять новых тройных тетрелидов на основе платины. Соединения Pt_5Mn_2Si и Pt_5Mn_2Ge кристаллизуются в редком структурном типе Rh_5Ga_2As. Магнитные измерения показывают, что оба соединения имеют один магнитный переход, относящийся к ферримагнитному упорядочению. Два новых тройных плюмбид-платинида $Eu_2Pt_3Pb_5$ и $SrPt_2Pb_4$ кристаллизуются в родственных структурных типах $Y_2Rh_3Sn_5$ и $NdRh_2Sn_4$, соответственно. $Eu_2Pt_3Pb_5$ является ферромагнетиком с $T_C \approx 85$ K. Тройной германид $EuPt_5Ge_3$ кристаллизуется в структурном типе YNi_5Si_3 и обладает каркасной структурой.

Ключевые слова: интерметаллиды, тетрелиды, кристаллическая структура, магнитные свойства, связи металл-металл.

Интерметаллиды (ИМ) / интерметаллические соединения (ИМС) и их производные представляют собой один из самых обширных и неизученных классов неорганических соединений, поэтому химия таких соединений является одной из наиболее бурно развивающихся и перспективных областей, находящихся на стыке неорганической химии, химии твердого тела и материаловедения, причем в области не только синтеза новых соединений и изучения фазовых равновесий в сложных металлических системах, но и исследования физических или каталитических свойств ИМС и поиска новых областей их применения. Структурное разнообразие, наличие нетривиальных химических связей и электронного строения, которые зачастую не удается описать в рамках классических теоретических подходов или свести к стандартным моделям, способствуют проявлению интересных физических свойств и обуславливают огромный потенциал для применения ИМ в совершенно разных важных технологических приложениях: от магнетизма до сверхпроводимости.

Данная работа посвящена синтезу и характеризации новых тройных тетрелидов на основе платины, которые были обнаружены в ходе поиска четверных соединений со структурой срастания [1, 2] в системах R-Pt-X-P/Ge, где R = Ca, Sr, Ba, Eu; X = Al, Ga, In, 3*d*-металл, – методом роста кристаллов из раствора в расплаве с использованием металлических флюсов, в качестве которых выступали свинец и висмут. В ходе исследования четверных систем было обнаружено несколько типов кристаллов, составы которых не соответствовали закладываемой стехиометрии. Более того, в состав полученных кристаллов вошли побочные элементы, содержащиеся в материале контейнера, а также флюс. Тем самым, данная работа позволяет продемонстрировать возможности поискового синтеза с использованием флюсов в сложных металлических системах, где установление фазовых

равновесий и получение однофазных образцов затруднено. Несмотря на то, что в большинстве таких систем предсказать состав получаемых ИМС не представляется возможным, сам инструмент поиска обуславливает богатство получаемого результата. Таким образом, в данной работе было получено и структурно охарактеризовано пять новых тройных ИМС.

Кристаллы нового тройного соединения Pt_5Mn_2Si [3] были обнаружены случайно в одном из образцов, синтезированных в системе Eu-Pt-Mn-P. Вероятнее всего, они образовались в результате реакции образца с кварцевой ватой. По данным рентгеновской дифракции на монокристаллах (монокристальный дифрактометр Bruker D8 QUEST) полученный силицид Pt_5Mn_2Si кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbam*, Z = 2, a = 5.4355(3) Å, b = 10.5955(7) Å, c = 4.0024(3) Å, V = 230.51(3) Å^3) и относится к редкому структурному типу Rh_5Ga_2As, образованному из типа Rh_5Ge_3. Этот структурный тип – малопредставительный, а полученный силицид является всего лишь вторым тройным соединением с подобной структурой. Кристаллическая структура Pt_5Mn_2Si показана на рисунке 1.

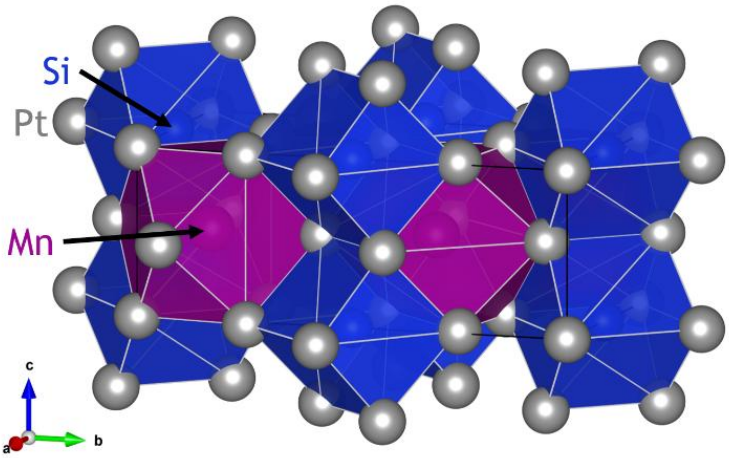


Рис. 1. Элементарная ячейка Pt_5Mn_2Si в полиэдрическом представлении и типы полиэдров марганца и кремния.

Объемные образцы силицида Pt_5Mn_2Si, а также изоструктурного ему германида Pt_5Mn_2Ge (пр. гр. *Pbam*, Z = 2, a = 5.3791(5) Å, b = 10.982(1) Å, c = 4.0201(3) Å, V = 237.49(4) Å^3) были получены методом дугового сплавления с последующим гомогенизирующим отжигом [3]. Кристаллическая структура данных соединений была уточнена по данным порошковой дифракции полнопрофильным методом Ритвельда. Магнитные измерения, проведенные на поликристаллических образцах, показывают, что в обоих соединениях имеется единственный магнитный переход (при температуре примерно 80 К в случае соединения Pt_5Mn_2Si и 100 К – в случае Pt_5Mn_2Ge), относящийся, вероятнее всего, к ферримагнитному упорядочению спинов марганца.

Квантовохимические расчёты предсказывают, что оба полученных соединения являются металлическими проводниками, а анализ химической связи в прямом и орбитальном пространстве показывает наличие локализованных парных взаимодействий Pt-Mn и Pt-Si (Pt-Ge), что делает картину связи несколько нетрадиционной для металлического соединения.

В ходе поиска новых четверных фосфидов также были обнаружены кристаллы тройного плюмбида европия-платины $Eu_2Pt_3Pb_5$. По данным рентгеноструктурного анализа полученное соединение кристаллизуется в структурном типе $Y_2Rh_3Sn_5$ (пр. гр. $Cmc2_1$, Z = 4, a = 4.6146(2) Å, b = 27.3082(12) Å, c = 7.5147(3) Å) и является первым соединением в системе Eu-Pt-Pb. Прямым синтезом из простых веществ была осуществлена попытка получения аналога данного соединения в системе Sr-Pt-Pb. Однако, в результате были получены кристаллы другого состава $SrPt_2Pb_4$. По данным рентгеновской дифракции на

монокристаллах обнаруженное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma,* Z = 4, *a* = 19.411(5) Å, *b* = 4.5834(13) Å, *c* = 7.6548(19) Å) и относится к структурному типу $NdRh_2Sn_4$. Оба соединения имеют сложные каркасы из связей Pt-Pb и Pb-Pb с очень похожими мотивами (рис. 2), с катионами Eu или Sr, заполняющими пустоты, которые отличаются наличием слоя EuPtPb типа TiNiSi- в $Eu_2Pt_3Pb_5$.

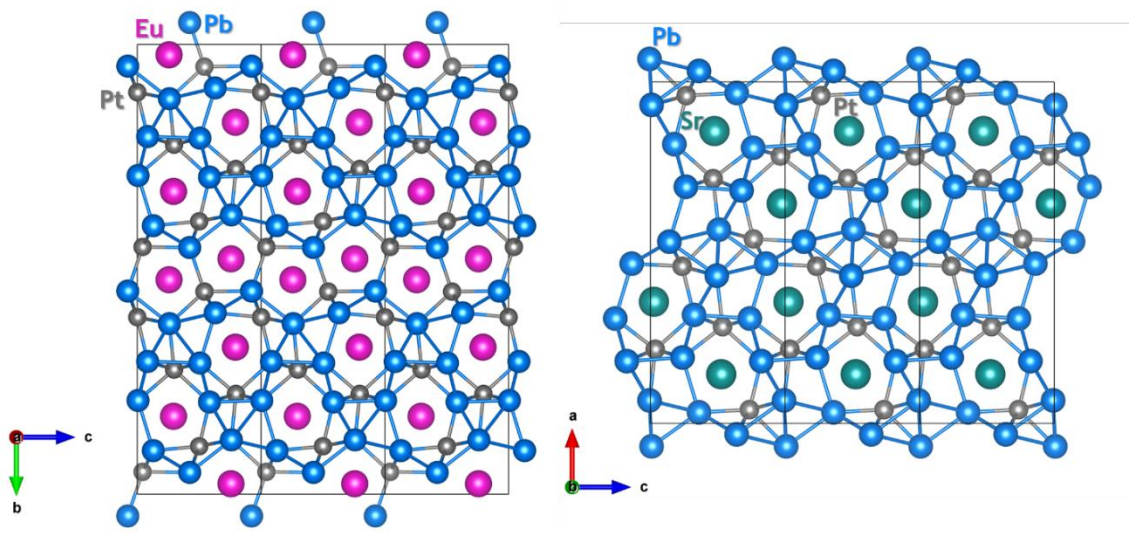


Рис. 2. Трёхмерные каркасы в структурах плюмбид-платинидов $Eu_2Pt_3Pb_5$ (слева) и $SrPt_2Pb_4$ (справа)

Согласно DFT-расчетам, оба соединения являются металлическими проводниками и содержат двухвалентные катионы Sr и Eu вместе с отрицательно заряженным преимущественно ковалентным каркасом из атомов Pt и Pb. Магнитные измерения показывают, что соединение $SrPt_2Pb_4$ является немагнитным, тогда как $Eu_2Pt_3Pb_5$ при температуре выше ≈ 85 K ведёт себя как парамагнетик, а ниже этой температуры переходит в ферромагнитное упорядоченное состояние с очень низкой коэрцитивной силой.

В данной работе во время поискового синтеза новых сложных четверных германидов со структурой срастания в системах Eu-Pt-X-Ge (X = 3*d*-металл) с использованием метода роста кристаллов из раствора в расплаве, где в качестве флюса использовался свинец, были обнаружены кристаллы нового тройного платинид-германида $EuPt_5Ge_3$. По данным рентгеноструктурного анализа на монокристаллах данные соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma,* Z = 4, *a* = 20.221(4) Å, *b* = 4.0868(8) Å, *c* = 7.3535(15) Å) и относится к структурному типу YNi_5Si_3. Структуру данного соединения можно представить как каркас из атомов германия и платины, в полостях которого располагаются атомы европия, как это показано на рисунке 3. Такой тип строения, несмотря на различия в геометрии каркаса, роднит данное соединение с плюмбидами платины-европия и платины-стронция.

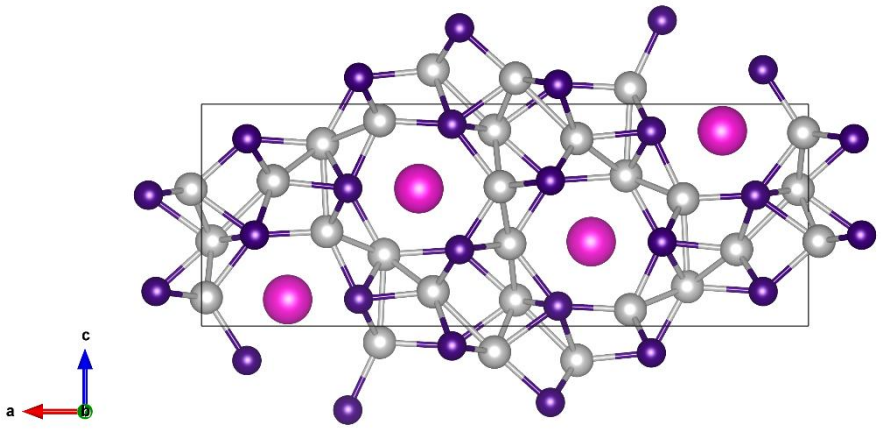


Рис. 3. Каркас из атомов германия и платины в структуре $EuPt_5Ge_3$.
Атомы Eu показаны розовым цветом, Pt – серым, Ge – фиолетовым.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 25-23-00343).

Литература

1. Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Lyssenko K.A., Kuznetsov A.N. Merging the $AuCu_3$- and $BaAl_4$-based structure motifs: flux-assisted synthesis, crystal, and electronic structure of $Ca_2Pt_7XP_{4-d}$ phosphide platinides (X=Al, Ti, and Zn) // Dalton Trans. 2022. Vol. 51. P. 18538-18592.

2. Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Bogach A.V., Kuznetsov A.N. $R_2Pt_7MnP_{4-x}$ (R = Ca, Eu): Intrinsic heterostructures based on a combination of $AuCu_3$- and $CaBe_2Ge_2$-type fragments with chemically switchable magnetic interplay // J. Alloys and Comp. 2025. Vol. 1010. P. 177448.

3. Makhaneva A.Yu., Zakharova E.Yu., Nesterenko S.N., Kazakov S.M., Lyssenko K.A., Efimov N.N., Kuznetsov A.N. Pt_5Mn_2Si, the first platinum-rich ternary intermetallic of the Rh_5Ge_3 structure type: Synthesis, crystal and electronic structure, and magnetic properties // Intermetallics. 2024. Vol. 164. P. 108130.

УДК 581.143

Разработка основ технологии синтеза и функционализации металлорганического координационного полимера Y-BTC для аккумулирования водорода

Мельник О.Е.,[1,2] Школин А.В.,[2] Гринченко А.Е.[2]
Студентка, 4 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, лаборатория сорбционных процессов, Москва, Россия
E-mail: o.e.melnik@bk.ru

В данной работе была синтезирована металлорганическая каркасная структура на основе иттрия и бензолтрикарбоновой кислоты. Полученный материал демонстрирует высокие характеристики: площадь поверхности составляет 840 м²/г, объем микропор — 0,36 см³/г, а адсорбция водорода достигает 2,8% по массе. Кроме того, структура обладает высокой термической устойчивостью до 200°C. Эти свойства делают данный образец перспективным адсорбентом для аккумулирования водорода.

Ключевые слова: адсорбция, углекислый газ, водород, металлорганическая каркасная структура

В настоящее время воздействие углекислого газа на окружающую среду является одной из ключевых проблем для экологии, так как этот парниковый газ способствует глобальному потеплению и изменению климатических условий. Выбросы CO_2 могут привести к различным последствиям, таким как повышение уровня океанов и изменение режима осадков [1]. Поглощение CO_2 океаном приводит к подкислению воды, что негативно сказывается на морских экосистемах [2]. Кроме того, выбросы углекислого газа из различных источников (промышленность и транспорт), приводят к росту концентрации CO_2 в атмосфере, что вызывает негативные последствия для здоровья человека и окружающей среды [1]. Эти факторы подчеркивают необходимость принятия мер по снижению выбросов углекислого газа и переходу к более экологически чистым источникам энергии для смягчения воздействия на окружающую среду.

Водород – идеальный энергоноситель, поскольку при его сгорании полностью отсутствуют загрязняющие вещества и он обладает потенциально высоким содержанием энергии в расчете на массу [3].

Преимущества использования водорода в качестве топлива: водород является очень эффективным и энергетически плотным источником энергии по сравнению с бензином, он высвобождает 142 мегаджоулей энергии на килограмм, в то время как бензин всего 46 [4]; автомобили на водородных топливных элементах не выделяют вредные вещества, а лишь водяной пар и теплый воздух, это делает водород экологически чистым источником топлива [5]; использование водорода позволяет снизить выбросы углекислого газа, что важно для сокращения воздействия на климат [5]. Эти преимущества подчеркивают значимость использования водорода в качестве топлива для снижения загрязнения окружающей среды и увеличения энергетической безопасности.

Недостатки использования водорода в качестве топлива: если водород производится из невозобновляемых источников, он может вызывать загрязнение, более 96% производства водорода в настоящее время происходит из невозобновляемых источников, таких как

природный газ или уголь, что приводит к значительным выбросам парниковых газов [6]; водород имеет низкую плотность, что требует большого объема для хранения достаточного количества энергии, это создает проблемы в плане пространства, инфраструктуры и стоимости, кроме того, водород взрывоопасен и требует специализированных мер безопасности [7]; в настоящее время стоимость производства водорода превышает теоретическую прибыль от его использования в качестве топливного элемента, поэтому адсорбция водорода из других систем является более экономически выгодным способом его получения [8]. Эти недостатки подчеркивают важность решения проблем хранения и транспортировки водорода для более широкого применения в качестве топлива и реализации его потенциала как чистого и устойчивого источника энергии.

Для хранения водорода наиболее перспективными на сегодняшний день являются адсорбенты МОКС (металл-органические каркасные структуры), которые в последнее время представляют обширную область для исследований [9]. МОКС образуются из ионов металлов и связывающих их органических лигандов. Основными характеристиками МОКС являются большие значения площади поверхности и объема микропор, заполненяемых по механизму объемного заполнения. МОКС можно сконструировать для использования в специфических условиях, таких как: повышенные давления и сверхкритические температуры. МОКС обладают подходящей регулярной пористой структурой и имеют дополнительные адсорбционные центры в сравнении с углями, благодаря чему МОКС на основе разных металлов и лигандов являются перспективными адсорбентами для различных газов. [9]

МОКС на основе иттрия отличаются монопористосью и высокой селективностью по водороду, что делает их перспективными адсорбентами для H_2.

В настоящей работе для синтеза МОКС на основе иттрия были использованы следующие реагенты:

- Гексагидрат нитрата иттрия (III), 99,9%, $(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$;
- 1,3,5 –Бензолтрикарбоновая кислота, 98%, $C_9H_6O_6$ (H_3BTC);
- N,N-Диметилформамид, 99%, C_3H_7NO;
- Ледяная уксусная кислота, 99,8%, CH_3COOH.

МОКС синтезировали по нижеописанной методике. Навеску гексагидрата нитрата иттрия m(соли) и 1,3,5 – бензолтрикарбоновой кислоты m(к-ты) растворяли в ДМФА и воде. После приливания по каплям раствора кислоты к раствору соли к смеси добавляли раствор уксусной кислоты. Затем перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 часов, при температуре ~120°C. Осадок вместе с остатками растворителя переносили в автоклав и помещали в печь на ~24 часа, при температуре синтеза t. После чего образец подвергался промывке подогретым ДМФА 150±10 мл (70°C). После промывки образец сушили в течение суток при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу (120°C), также в течение суток.

В результате синтеза, как видно на микрофотографии (рис. 1), образец Y-BTC имеет структуру в виде отдельных игольчатых кристаллов, со средним размером 30-50 мкм.

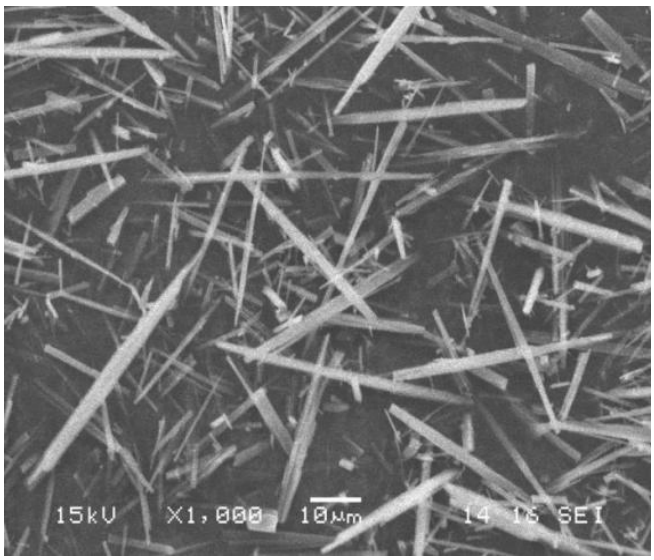


Рис. 1. Микрофотография СЭМ синтезированного образца Y-BTC.

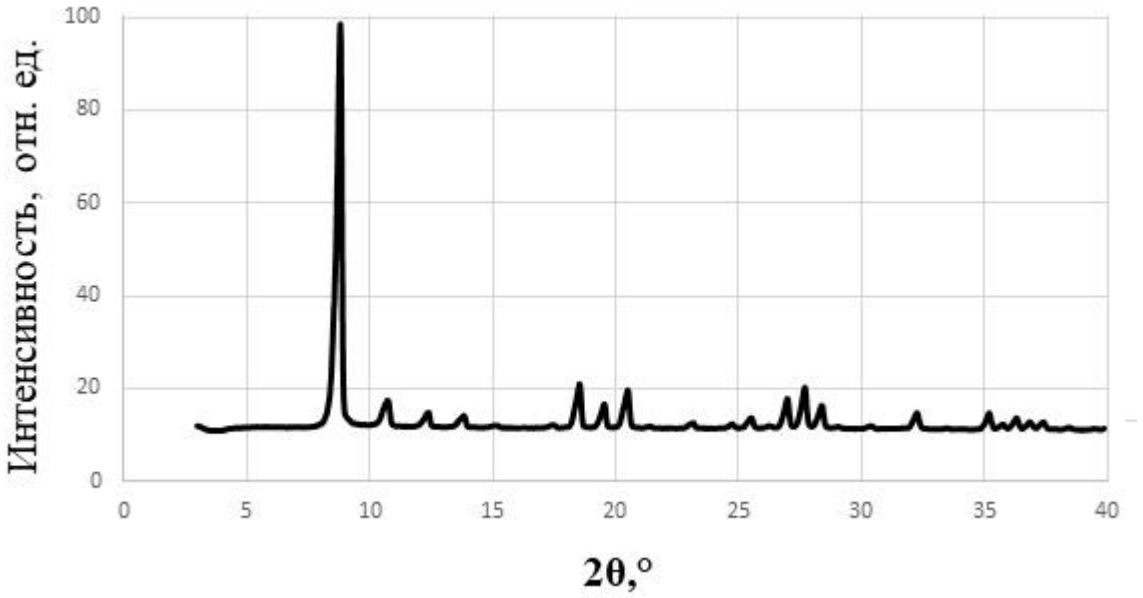


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного образца Y-BTC.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 2) совпадают с литературными [10], благодаря чему мы можем построить модель металл-органической каркасной структуры синтезированного образца (рис. 3). На рисунке 3 видно, что ион иттрия координирует семь атомов кислорода, шесть из которых принадлежат кислоте и один, вероятно, оставшийся от воды.

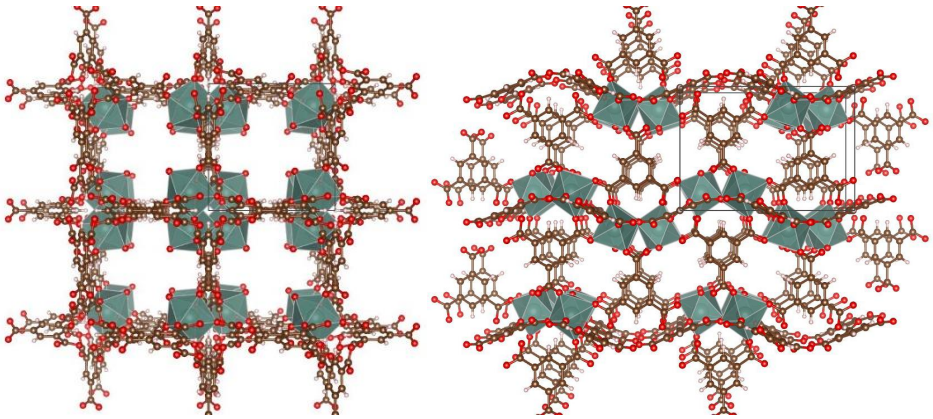


Рис. 3. Модель металлоорганического каркаса образца Y-BTC.

Литература

1. Qin Z. The Impact of CO_2 Emission on Climate Change: Evidence from Sea Level // E3S Web of Conferences, 2023.
2. Doney S. C., Busch D. S., Cooley S. R., Kroeker K. J. The impacts of ocean acidification on marine ecosystems and reliant human communities // Annual Review of Environment and Resources. 2020. Vol. 45.
3. Hirscher M., Zhang L., Oh H. Nanoporous adsorbents for hydrogen storage // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2023. Vol. 129. N 2. P. 1–10.
4. Vinoth Kanna I., Paturu P. A study of hydrogen as an alternative fuel // International Journal of Ambient Energy. 2020. Vol. 41. N 12.
5. Kurtz J., Sprik S., and Bradley T. H. Review of transportation hydrogen infrastructure performance and reliability // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. N 23.
6. Hydrogen as a fuel: the pros and cons, 2024. https://www.pirelli.com/global/en-ww/road/cars/hydrogen-as-a-fuel-the-pros-and-cons-53908/
7. Roldan Garcia J. A. Unveiling disadvantages hydrogen fuel: comprehensive analysis, 2023.
8. Clean Energy: Advantages and Disadvantages of Hydrogen Cars. 2024. https://www.bbva.ch/en/news/clean-energy-advantages-and-disadvantages-of-hydrogen-cars/
9. Баркова М.И. Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров, 2014.
10. Luo J. et al. Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies, 2008.

УДК 544.18

Предсказание значения лапласиана электронной плотности в критической точке разрываемой связи кислород-фосфор при ферментативном фосфатном гидролизе с использованием методов машинного обучениия

Мирошниченко К.Д.[1], Поляков И.В.[1,2], Марченко Е.И.[3], Мулашкина Т.И.[1,2]
Студент, 4 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: kirmir145@gmail.com

Молекулярно-динамическое моделирование с использованием потенциалов QM/MM выполнено для фермент-субстратного комплекса аденозинтрифосфата (АТФ) с моторным белком миозином. Методы машинного обучения применены к набору данных, состоящему из геометрических параметров активного центра фермент-субстратного комплекса, для прогнозирования лапласиана электронной плотности в критической точке разрыва связи P_G–O_{3B} АТФ.

Ключевые слова: машинное обучение, миозин, гидролиз АТФ, молекулярная динамика КМ/ММ, лапласиан электронной плотности.

Молекула аденозинтрифосфата (АТФ) является важным компонентом клеточного метаболизма и хранения энергии. В метаболических процессах АТФ может превращаться в аденозиндифосфат (АДФ), что катализируется различными специфическими ферментами. Миозин — моторный белок, играющий ключевую роль в преобразовании химической энергии гидролиза АТФ в механическую энергию мышечного сокращения. Таким образом гидролиз АТФ является весьма важной реакцией, происходящей в нашем организме.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи между геометрией активного центра фермент-субстратного комплекса миозина и лапласианом электронной плотности в критической точке расщепляемой связи P_G–O_{3B} с использованием методов машинного обучения.

Для этой цели была осуществлена молекулярная динамика с использованием комбинированных потенциалов квантовой механики и молекулярной механики, из которой получен набор данных о траектории фермент-субстратного комплекса. Геометрические параметры, представляющие набор аргументов для машинного обучения, были выбраны на основе механизма реакции и роли аминокислотных остатков в активном центре. Сюда входят расстояния нуклеофильной атаки и длина разрываемой связи, расстояния, соответствующие путям переноса протона, длины ковалентных связей, образуемых атомами фосфора, и межатомные расстояния между АТФ и соседними группами. Всего было выбрано 18 расстояний и 15 углов в активном центре. Набор данных состоял из 33 параметров, извлеченных из каждого кадра моделирования молекулярной динамики, и являлся избыточным, для того чтобы по возможности учесть даже те параметры, которые, казалось бы, не должны влиять. Кроме того, для каждого кадра траектории был рассчитан лапласиан электронной плотности в критической точке связи PG-O3B, в результате чего был получен набор данных из 10^4 различных поведений системы. Эти данные были объединены в DataFrame Pandas.

Для обучения и прогнозирования моделей ML использовались библиотека scikit-learn, библиотека LightGBM и TabNetRegressor из pytorch-tabnet. Полный набор данных был разделен на обучающую и тестовую подгруппу с соотношением 4 к 1. Для оптимизации гиперпараметров использовались 4-кратная перекрестная проверка и GridSearchCV. Линейные модели использовались с использованием конвейера со StandardScaler для стандартизации функций перед реализацией регрессии. Средняя абсолютная ошибка использовалась в качестве показателя потерь для проверки.

В данной работе было показано, что прочность связи P_G-O_{3B}, определяемая лапласианом электронной плотности в соответствующей критической точке, зависит от набора геометрических параметров. Кроме того, различные модели машинного обучения были применены для определения вклада отдельных геометрических особенностей в $\nabla^2\rho$. Длина связи P_G-O_{3B} составляет около 2/3, а другие параметры важны в сочетании. Примечательно, что к таким параметрам относятся расстояние нуклеофильной атаки и особенности, определяющие точное положение катионов Mg^{2+}, координирующих фосфаты в АТФ.

Более перспективная модель описания поведения лапласиана электронной плотности вдоль линии связи включает в себя описание «горба» в распределении лапласиана. Был подготовлен новый набор данных со старой геометрией и новой классификацией, которая принимает значения «0» - для деконцентрации электронной плотности, «1» - для тех распределений «горба», при котором он пересекает ноль, и «2» - для концентрации электронной плотности. Результаты машинного обучения показали, что эти три категории довольно хорошо различимы по выбранным геометрическим параметрам. При этом, как и в ситуации с критической точкой связи, основной вклад вносит разрываемая связь, а остальные параметры важны в совокупности, для отнесения к тому или иному классу. Примечательно, что для классификации не так важно положение катиона магния, как расстояние до предыдущего фосфора в фосфатном хвосте АТФ, и угол между ними.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ «Мозг, когнитивные системы, искусственный интеллект» (проект № 23-Ш03-04).

УДК 544.18+539.196.3

Исследование строения кластеров из молекул ацетонитрила и хлорбензола $(MeCN)_n \cdot (PhCl)$ методом теории функционала плотности

Мисатюк Ф.С., Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И.
Студент, 4 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: cod.000@yandex.ru

Методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP/cc-pvdz с учетом дисперсионной поправки Гримме D3 рассчитаны геометрия и энергии образования кластеров $(MeCN)_n \cdot (PhCl)_m$ ($n = 1–7$; $m = 1$). Полученные данные о взаимном расположении молекул ацетонитрила и хлорбензола в кластерах могут быть использованы для интерпретации физико-химических свойств растворов ацетонитрил-хлорбензол.

Ключевые слова: кластеры, ацетонитрил, хлорбензол, метод теории функционала плотности, функционал B3LYP, дисперсионная поправка Гримме D3.

Современные теории конденсированного состояния предполагают наличие в жидкостях устойчивых молекулярных комплексов с определенным составом, временем жизни и характерной внутренней структурой. В последнее время для обозначения таких структур используют термин кластеры. Существованию кластеров в конденсированных средах и взаимосвязи их структуры с физическими свойствами посвящены многочисленные работы [1-3]. Согласно [3], для того чтобы молекулярные образования в растворах назывались кластерами, должны выполняться следующие требования: 1) их размер должен быть порядка 1 нм, 2) они должны фиксироваться физическими методами; 3) растворы должны быть микрогетерогенны, т.е. должна быть пространственная неоднородность в расположении молекул; 4) времена жизни таких молекулярных образований должны быть больше, чем времена жизни любых других молекулярных образований.

Кластеры могут существовать не только как структурные единицы в конденсированной среде, но и как самостоятельные объекты изучения. Для органических жидкостей характерно образование в их структуре малых кластеров. Межмолекулярные взаимодействия в кластерах проанализировать проще, чем взаимодействия большого числа молекул в конденсированных средах, поэтому исследование структуры и межмолекулярных взаимодействий в малых кластерах является основой для понимания межмолекулярных в заимодействий в жидкой фазе и установления взаимосвязи между наблюдаемыми физическими свойствами и структурой.

Ацетонитрил (АЦН) и хлорбензол (ХБ) являются широко используемыми растворителями. Некоторые параметры ХБ и АЦН приведены в табл. 1. Данные вещества склонны к образованию специфических невалентных контактов (водородные, галогенные, пниктогенные связи и др. [4]). В литературе отмечается образование специфических связей между атомом галогена и нитрильной группой в конденсированном состоянии [5]. В работах [6-7] на основе экспериментально изученных параметров бинарных растворов АЦН-ХБ и тернарных растворов АЦН-ХБ-бензол, таких как плотность, вязкость, скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость при различных температурах, сделан вывод о сильном взаимодействии между молекулами этих веществ. В [6] в растворах АЦН-ХБ было выделено несколько различающихся по структуре интервалов и описана структура растворов в каждом из них. Для описания полученных результатов на микроуровне необходимо привлечение

расчетных методов: квантовохимические расчеты молекулярных кластеров и молекулярно-динамическое моделирование.

Таблица 1. Физико-химические параметры ацетонитрила и хлорбензола.

Параметры	Молярная масса, г/моль	Плотность (20 ℃), г/см^3	Температура плавления, ℃	Температура кипения, ℃	Дипольный момент, Д
Ацетонитрил	41	0.78	-44.0	81.6	3.92
Хлорбензол	112	1.10	-45.6	131	1.69

В настоящей работе для выявления взаимосвязи физических свойств со структурой растворов АЦН – ХБ были выполнены расчеты кластеров $(MeCN)_n \cdot PhCl$ (n=1 – 7) методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP в базисе cc-pvdz с использованием дисперсионной поправки Гримме D3 в программном пакете *Firefly* [8], который частично основан на GAMESS [9]. Для модели молекул АЦН и ХБ использовали страндартные параметры программы Chemcraft [10].

Для молекулярных кластеров, как правило, существует несколько локальных минимумов. При построении кластеров исходили из того, что для димера ацетонитрила выгодными с точки зрения образования водородных связей являются две конфигурации: ориентация «голова к хвосту» и антипараллельное расположение. В первом случае возможно образование только одной водородной связи, во второй – двух, поэтому она лежит ниже по энергии [11]. При создании структуры смешанных кластеров АЦН-ХБ мы использовали конфигурацию с антипараллельным расположением дипольных моментов молекул АЦН и ХБ, поскольку обе молекулы обладают большим дипольным моментом (см. табл. 1). Для геометрической конфигурации для кластера $(MeCN)_{n+1} \cdot PhCl$ использовалась оптимизированная геометрическая конфигурация кластера $(MeCN)_n \cdot PhCl$, к которой вручную добавлялась одна молекула АЦН в антипараллельной ориентации к одной из молекул в кластере.

Расположение молекул в кластере $(MeCN)_1 \cdot (PhCl)_1$ показано на рис. 1, *а*. В процессе оптимизации исходной геометрии кластера антипараллельное расположение дипольных моментов молекул АЦН и ХБ сохранилось. Данная конфигурация дополнительно стабилизирована водородной связью H…π: один из атомов водорода метильной группы АЦН располагаются над электронной плотностью бензольного кольца молекулы ХБ. На рис. 1, *б* показана структура кластера $(MeCN)_2 \cdot PhCl$. Расположение молекул в кластере соответствует наличию поворотной оси 2 порядка, на которой лежит молекула ХБ, при этом две молекулы АЦН располагаются антипараллельно и связаны осью второго порядка. В кластере состава $(MeCN)_3 \cdot PhCl$ (рис. 1, *в*) одна из молекул АЦН и молекула ХБ располагаются антипараллельно, как в кластере $(MeCN)_1 \cdot PhCl$, а две других молекулы объединены водородной связью благодаря конфигурации «голова к хвосту», при этом образуется слабая водородная связь. С увеличением числа молекул АЦН в кластере молекулы АЦН располагаются по принципу «голова-к-хвосту» с реализацией слабых водородных связей N…H(Me). Начиная с n = 4 (рис. 2, *а*) вокруг молекулы ХБ начинает формироваться кольцо из молекул АЦН. При n = 5 (рис. 2, *б*) и n = 6 (рис. 2, *в*) кольцо полностью сформировано. При n = 7 (рис. 2, *г*) седьмая молекула АЦН располагается над «кольцом».

Были рассчитаны удельные энергии образования смешанных и ацетонитрильных кластеров (отношение энергии образования кластера к количеству всех молекул) (табл. 2-3). Видна тенденция к повышению абсолютного значения удельной энергии с увеличением количества молекул в кластере. Получено, что до четырех молекул в кластере энергия образования смешанных кластеров выше, чем чисто ацетонитрильных, т.е. смешанные кластеры менее устойчивы, чем ацетонитрильные.

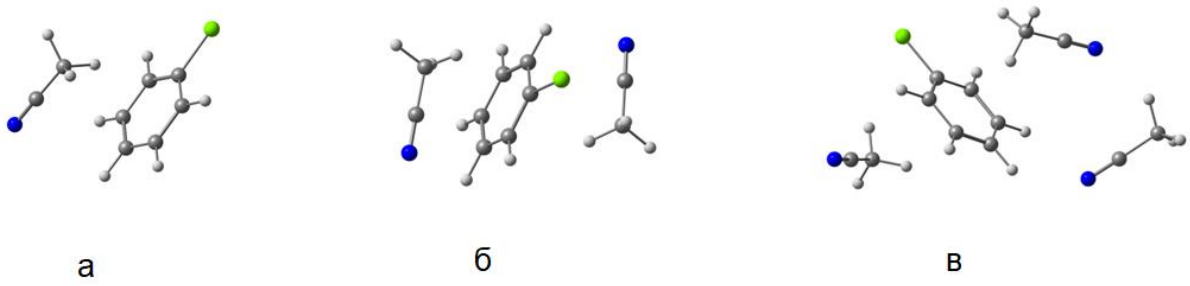


Рис. 1. Структура кластеров $(MeCN)_n \cdot PhCl$: *а*) n = 1; *б*) n = 2; *в*) n = 3.

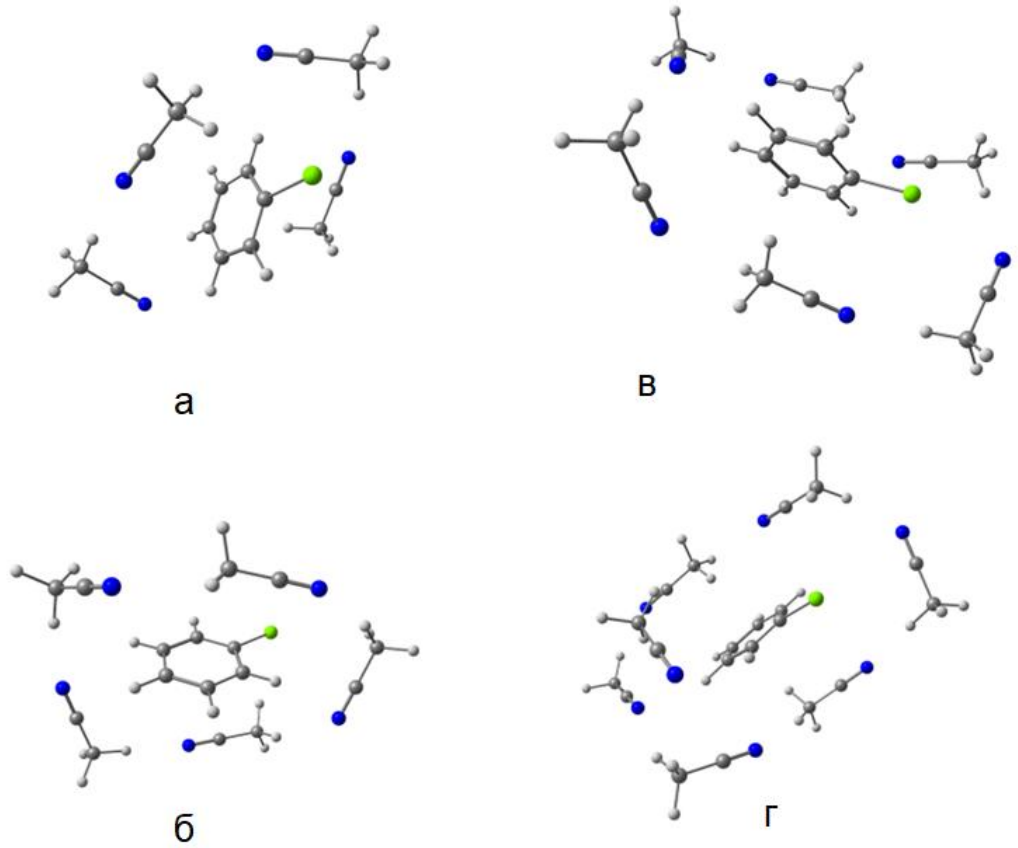


Рис.2. Структура кластеров $(MeCN)_n \cdot PhCl$: *а*) n = 4; *б*) n = 5; *в*) n = 6; *г*) n = 7.

Отметим, что методами калориметрии и ИК-спектроскопии [12, 13] установлено, что возможна самоассоциация молекул АЦН за счет образования слабых водородных связей между атомом азота циано-группы с атомом водорода метильной группы, образующихся при расположении молекул АЦН «голова-к-хвосту». Благодаря этим водородным связям, в жидком АЦН устойчивы шестичленные циклы. Наш вывод об устойчивости кластеров с образованием 5- и 6-членных «колец» из молекул АЦН согласуется с данными работ [12-13].

Таким образом, полученные данные о строении кластеров из молекул АЦН и ХБ можно использовать для анализа структуры растворов АЦН–ХБ на микроуровне.

Таблица 2. Энергия образования и удельная энергия для кластеров состава $PhCl\cdot(CH_3CN)_n$, n = 1-7.

N	1	2	3	4	5	6	7
E, кДж/моль	-19.7	-42.6	-78.4	-122.0	-160.5	-185.2	-227.1
Δ*E*/(n+1), кДж/моль	-9.8	-14.2	-19.6	-24.4	-26.8	-26.5	-28.4

Таблица 3. Энергия образования и удельная энергия для кластеров состава $(CH_3CN)_n$, n = 1-4.

n	1	2	3	4
E, кДж/моль	0.0	-31.2	-60.2	-87.0
ΔE/n, кДж/моль	0.0	-15.6	-20.1	-21.7

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Литература

1. Perera A. S., Thomas J., Poopari M. R., Xu Y., The Clusters-in-a-Liquid Approach for Solvation: New Insights from the Conformer Specific Gas Phase Spectroscopy and Vibrational Optical Activity Spectroscopy // Front. Chem., Sec. Chemical Physics and Physical Chemistry. 2016. Vol. 4. 9.
2. Tang H., Cai J., Zhu C.Y., Chen G.J., Wang X.H., Sun C.Y. Review on the clustering behavior in aqueous solutions. // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 367. 120382.
3. Лященко А.К., Засецкий А.Ю. Изменения структурного состояния, динамики молекул воды и свойств растворов при переходе к электролитно-водному растворителю // Журнал структурной химии. 1998. Т. 39. N 5. С. 851-863.
4. Brammer L., Peuronen A., Roseveare T. M. Halogen bonds, chalcogen bonds, pnictogen bonds, tetrel bonds and other σ-hole interactions: a snapshot of current progress // Acta Cryst. C. 2023. Vol. 79. P. 204-216.
5. Veluthaparambath R. V. P., Krishna V., Pancharatna P. D., Saha B. K. Bending properties in the 4-halobenzonitrile crystals and C–halogen...N[triple bond]C halogen bonds // Acta Cryst. C. 2022. Vol. 78. P. 693-701.
6. Абрамович А. И., Исрафилова К., Ланшина Л. В. Надмолекулярная организация в системах растворов ацетонитрил-хлорбензол, ацетонитрил-о-дихлорбензол // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции с международным участием Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам. г. Иваново: 2015. С. 110.
7. Rohini V., Kesavasamy R., Mohana Priya G. Molecular interaction studies of acetonitrile with chlorobenzene and bromobenzene in a non-polar solvent at 303, 308 and 313K // Int. J. of Appl. Engineering Research. 2015. Vol. 10. P. 24165-24172.
8. Granovsky A.A. Firefly version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
9. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347-1363.
10. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. https://www.chemcraftprog.com
11. Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Черткова В.П., Абрамович А.И., Расчет строения кластеров $(CH_3CN)_n$ и $(CH_3CN)_{n-1}\cdot H_2O$ методом теории функционала плотности // Журнал структурной химии. 2024. Т. 65. N 11. 134865.
12. Столов А.А., Борисовер М.Д., Соломонов Б.Н., Камалова Д.И., Изосимова С.В., Поминов И.С. Водородные связи с участием метильных групп ацетонитрила и нитрометана. Изучение методами калориметрии и ИК-спектроскопии // Журн. физ. химии.1992. Т. 66. N 3. С. 620-625.
13. Грибов А.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Корольков В.В., Орлинсон Б.С. Спектроскопическое вычисление энергии диссоциации связей CH ряда алифатических нитрилов // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. N 5. С. 816-821.

УДК 544.473’478

Образование сплава FeCo на нанесенном на углерод катализаторе в процессе сухого риформинга этана

Мишанин И.И.,[1,2] Богдан Т.В.,[2,1] Панкратов Д.А.,[2] Чернавский П.А.,[1,2] Кузнецова Н.Н.,[2] Богдан В.И.[1]

Старший научный сотрудник

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия Moscow

[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: mishanin.ioc.ac.ru

Проведен каталитический сухой риформинг этана при 700 ºС и атмосферном давлении, с использованием нанесенного на углерод железо-кобальтового катализатора. Установлено, что в процессе реакции на катализаторе происходит образование сплава FeCo.

Ключевые слова: сухой риформинг этана, Fe-Co/C катализатор, углеродный носитель Сибунит, сплав FeCo, РФА, магнитометрия, мессбауэровская спектроскопия

Биметаллические соединения подгруппы железа представляют огромный интерес для научного сообщества в современном мире. В связи с растущим интересом к водородной энергетике, использование гидридов интерметаллических соединений для хранения и транспортировки водорода рассматривается как один из возможных вариантов реализации концепций зеленой химии. Кроме того, создание магнитных материалов с высокой индукцией насыщения и низкой коэрцитивной силой имеет важное значение для разработки устройств, предназначенных для записи и хранения информации [1]. На сегодняшний день большинство проведенных исследований по этой тематике посвящено бинарным соединениям (например, таким как Fe(Co)-W(Mo)), поскольку введение второго магнитного компонента может значительно влиять на магнитные характеристики этих сплавов [2-6]. Отдельно стоит отметить магнитострикционные сплавы, состоящие из двойной структуры FeCo (например, 49К2ФА), который обладает самой высокой магнитной индукцией насыщения [7]. В недавней работе [8] Fe-Co композит на углеродном носителе использовали для создания материала, показывающего выдающиеся значения по захвату водорода.

В настоящей работе представлены данные физико-химического исследования железо-кобальтового катализатора, нанесенного на углеродный носитель, до и после проведения каталитической реакции сухого риформинга этана при 700 ºС. Из литературных данных известно, что, в зависимости от зарядового состояния кобальта (0 или +2), направление каталитического процесса может значительно отличаться. Так, если стабилизировать центры Co^{+2} в оксидной матрице носителя (Al_2O_3 или SiO_2), то с селективностью выше 90% удается получить олефин [9]. Напротив, если превалирующим состоянием кобальта является Co^0, то в присутствии CO_2 активно протекает процесс сухого риформинга алкана [10]. Поскольку углерод подложки обладает восстановительными свойствами, то при проведении процесса сухого риформинга этана при высокой температуре ожидалось восстановление железа и кобальта до металлического состояния. Подтвердить данную гипотезу предполагалось с помощью структурно-чувствительных методов РФА и магнитометрии. Для идентификации фазового состава катализатора рентгенофазовый анализ и мессбауэрскую спектроскопию проводили до и после реакции.

Катализаторы Fe-Co были приготовлены совместной пропиткой по влагоемкости из нитратов соответствующих солей. Массовое содержание Fe и Co составило 5 масс. %. Углеродный носитель Сибунит, покапельно пропитанный нитратами кобальта и железа,

сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем в потоке аргона при 130 °C на протяжении 2 часов, и после этого при 500 °C в течение 2 часов.

Катализ проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температуре 700 °C. Загрузка катализатора – 1 г, объёмная скорость этана и диоксида углерода – 25 мл/мин для каждого из газов. Основные продукты реакции (CO, C_2H_4, H_2) проанализированы на хроматографах ЛХМ–80 с детекторами по теплопроводности. Содержание водорода в продуктах составило 20% от общего объёма газовой смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проведен при комнатной температуре с использованием дифрактометра Rigaku D/Max-2500 с CuK_α излучением в диапазоне $10° < 2\theta < 60°$. Образцы FeCo катализаторов были исследованы с использованием магнитометрического метода Фонера в условиях in situ при помощи вибрационного магнитометра. Мессбауэровские спектры поглощения ^{57}Fe измерялись на мессбауэровском спектрометре MS1104EM (ЗАО «Кордон», Россия) при температурах 296 ± 3 К и 77 ± 1 К; источник γ-излучения в виде ^{57}Co в матрице металлического родия активностью 20 мКи (ОАО «Циклотрон», Россия) находился при комнатной температуре. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены для образцов после реакции на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD.

Согласно данным магнитометрии (рис. 1), намагниченность свежеприготовленного катализатора увеличивается при нагревании до температур выше 300 °C в восстановительной среде. Отсюда следует, что Fe-Co оксидный катализатор в условиях реакции (в водород-содержащей среде) может восстанавливаться.

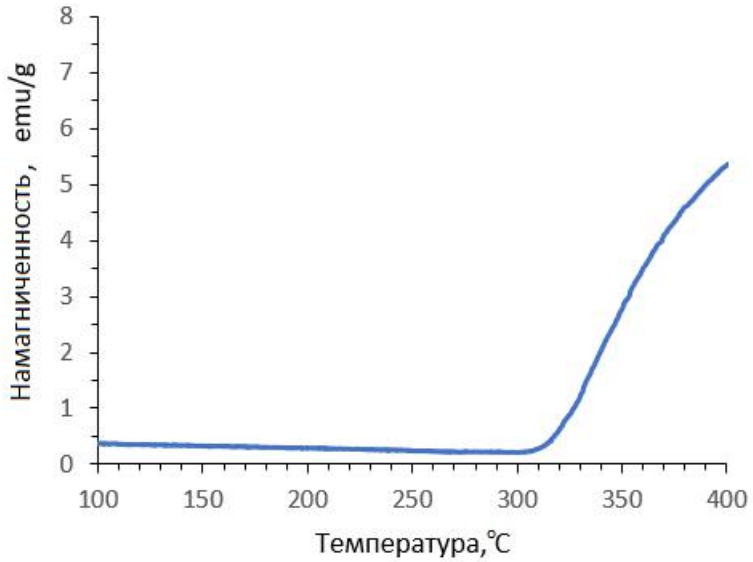


Рис. 1. Зависимость намагниченности Fe-Co/C катализатора от температуры в среде H_2.

На рисунке 2 представлены дифрактограммы приготовленного железо-кобальтового катализатора и его же после реакции. Положения рефлексов на дифрактограммах до и после реакции практически не отличаются. На дифрактограммах присутствуют широкие рефлексы от углерода подложки с максимумами при 26° и 42°. По положению рефлексов удалось определить вероятные фазы, относящиеся к структурному типу шпинели: феррит кобальта $CoFe_2O_4$, магнетит Fe_3O_4, смешанный оксид кобальта Co_3O_4. Также можно предположить образование сплава FeCo, однако самый интенсивный рефлекс от этой фазы при 45° перекрывается с рефлексами от углеродной подложки и оксидных фаз. Отметим, что на дифрактограмме катализатора после реакции появляется новый рефлекс при 33°.

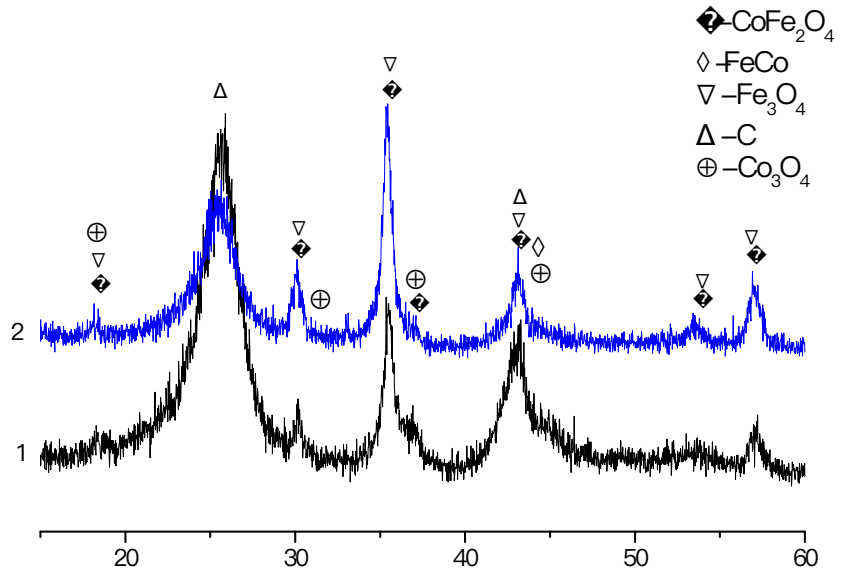


Рис. 2. Дифрактограммы Fe-Co катализатора до (1) и после (2) катализа.

Поскольку из-за близких межплоскостных расстояний точно установить фазовый состав методом РФА не удается, для образца после реакции был проведен анализ методом мессбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровские спектры катализатора после реакции представляют собой набор более десятка резонансных линий различной интенсивности и ширины, причем их положение, интенсивность и ширина заметно изменяются с понижением температуры. Спектры могут быть удовлетворительно описаны с помощью пяти подспектров, профиль которых описывается функцией псевдо-Фойгта. Из них два секстета при 296 К и три секстета при 78 К соответствуют атомам железа в степени окисления +3, а два оставшихся секстета соответствуют железу в металлическом состоянии. Высокое значение сверхтонкого магнитного поля свидетельствует об образовании сплава α-$Fe_{1-x}Co_x$ [11].

Таким образом, в процессе проведения сухого риформинга этана на оксидном Fe-Co катализаторе образуется сплав FeCo.

Мессбауэровский анализ выполнен в соответствии с государственным заданием МГУ имени М.В. Ломоносова «Решение проблем атомной энергетики и проблем экологической безопасности, а также диагностика материалов с использованием ионизирующих излучений» (Проект №122030200324-1)".

Авторы выражают благодарность ЦКП МГУ (д-р хим. наук С.В. Савилов) «Нанохимия и наноматериалы» за исследование катализаторов методом РФЭС.

Литература

1. Peter L., Csik A., Vad K., Toth-Kadar E., Pekker A., Molnar G. On the composition depth profile of electrodeposited Fe–Co–Ni alloys // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 4734-4741.
2. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposited cobalt-molybdenum magnetic materials // J. Electroanal. Chem. 2001. Vol. 517. P. 109-116.
3. Jacobs I.S., Bean C.P. Fine particles, thin films and exchange anisotropy, in: Magnetism / Ed. Rado G.T., Suhl H. New York: Academic. 1963, pp. 271-350.
4. Kublanovskii V.S., Yapontseva Yu.S., Troshchenkov Yu.N., et al. Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys // J. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 8. N 3. P. 440-444.
5. Mehrizi S., Heydarzadeh M. Electrical resistivity and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline CoFe thin films // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. Vol. 26. P. 7381-7389.

6. Grabco D.Z., Dikusar I.A., Petrenko V.I., Harea E.E. Micromechanical properties of Co–W alloys electrodeposited under pulse conditions // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. Vol. 43. P. 1-17.
7. Голямина И. П. Магнитострикционные излучатели из ферритов, в кн.: Физика и техника мощного ультразвука. Книга 1. Источники мощного ультразвука / ред. Розенберг М. М.: Наука, 1967. 380 с.
8. Tu H.-C., Hsiao Y.-L., Lin Y.-D., Lin Y.-G., Liao D.-L., Ho K.-S. Multi-functional hydrogen- and oxygen-capturing FeCo-N-C catalyst with improved hydrogenation of nitroarenes and ORR activity // Chemical Engineering Journal. 2024. Vol. 487. 150623.
9. Dai Y., Gu J., Tian S., Wu Y., Chen J., Li F., Du Y., Peng L., Ding W., Yang Y. γ-Al_2O_3 sheet-stabilized isolate Co^{2+} for catalytic propane dehydrogenation // Journal of Catalysis. 2020. Vol. 381. P. 482-492.
10. Chen M., Liu H., Wang Y., Zhong Z., Zeng Y., Jin Y., Ye D., Chen L. Cobalt catalyzed ethane dehydrogenation to ethylene with CO2: Relationships between cobalt species and reaction pathways // Journal of Colloid and Interface Science. 2024. Vol. 660. P. 124-135.
11. Germov A.Yu., Prokopyev D.A., Konev A.S., Uimin M.A., Minin A.S., Yermakov A.E., Goloborodsky B.Yu., Kurmachev I.A., Suvorkova Ye.V. NMR and Mossbauer studies of core–shell FeCo@C ferromagnetic nanoparticles near the superparamagnetic transition // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. Vol. 588. 171391.

УДК 544.473’478

Сравнение прямого и окислительного вариантов дегидрирования этана на катализаторе станнате кальция

Мишанин И.И.,[1] Богдан Т.В.,[2,1], Мащенко Н.В.,[1] Федосеев Т.В.,[1] Богдан В.И.[1]
Старший научный сотрудник ИОХ РАН
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mishanin.ioc.ac.ru

Проведено прямое дегидрирование этана с использованием катализатора станната кальция. Синтез станната кальция проходил непосредственно в ходе реакции из $CaSn(OH)_6$. Проведено сравнение прямого и окислительного (с использованием O_2) дегидрирование этана. Наилучшие результаты достигнуты в процессе прямого дегидрирования этана. Структура и фазовый состав катализатора до и после катализа исследованы методом РФА.

Ключевые слова: дегидрирование этана, $CaSn(OH)_6$, станнат кальция, катализатор, водород, РФА

Для дегидрирования пропана одними из самых популярных и эффективных каталитических систем являются нанесенные биметаллические Pt–Sn катализаторы. Установлено, что именно олово играет ключевую роль в повышении эффективности катализаторов дегидрирования на основе платины. Системы Sn/SiO_2 без добавки благородного металла проявляют умеренную каталитическую активность [1, 2] в данном процессе, а катализаторы K–Sn, нанесенные на оксид алюминия, – очень низкую активность [3], тогда как Sn в сочетании с Pt (сплавы PtSn) обеспечивают желаемую производительность по пропилену [4–6]. Как геометрический, так и электронный вклад олова в составе сплава PtSn хорошо изучен. Геометрический эффект связан с образованием агрегированных кластеров Pt_xSn_{100-x}, что существенно снижает протекание реакций гидрогенолиза и коксования, и в итоге обеспечивает высокую селективность и стабильность биметаллического катализатора [7, 8]. Кроме того, перенос электрона от Sn к Pt увеличивает электронную плотность на атоме Pt, что снижает энергию активации процесса десорбции олефинов и уменьшает возникновение нежелательных реакций, и в результате повышается селективность по олефинам [1].

Ранее нами исследован катализатор метастаннат кальция $CaSnO_3$ в процессах превращения спиртов в сверхкритических условиях [9, 10]. В результате данной реакции выделяется водород, который восстанавливает Sn^{+4} до металлического состояния. Таким образом, можно предположить, что метастаннат кальция в восстановительной среде, которая возникает в процессе дегидрирования алканов, будет разлагаться с образованием металлического олова, которое будет способствовать селективному образованию олефинов.

Станнат кальция $CaSnO_3$ часто получают прокаливаем $CaSn(OH)_6$. При изменении условий прогрева от 450 до 750˚С происходит изменение морфологии катализатора: прогрев при 450 ˚С приводит к образованию аморфного $CaSnO_3$, а при 750 ˚С – к кристаллическому $CaSnO_3$. В ходе использования $CaSnO_3$ в качестве катализатора альдольной конденсации ацетона при температурах 350–400ºС [11] было обнаружено, что в ходе реакции аморфный станнат кальция кристаллизуется. Предположительно это происходит под действием воды, выделяющейся в реакции.

В настоящей работе была цель протестировать катализатор $CaSnO_3$ в процессе прямого и окислительного дегидрирования этана. Оригинальность нашего эксперимента состоит в том,

что для получения станната кальция мы не прокаливали исходный $CaSn(OH)_6$, а использовали его непосредственно в процессе, полагая, что $CaSnO_3$ будет образовываться в ходе реакции.

Процесс проводили в проточном стальном реакторе при атмосферном давлении в температурном диапазоне 400–750 °С. Загрузка катализатора составляла 300 мг, объёмная скорость для каждого из газов была 20–30 мл/мин. Основные продукты реакции (CO, CO_2, C_2H_4, H_2) определены на хроматографах ЛХМ–80 с детекторами по теплопроводности. В окислительном дегидрировании в качестве окислителя использовали молекулярный кислород (O_2).

Для идентификации фазовых изменений используемого катализатора проведен рентгенофазовый анализ до и после реакции (рис. 1). Исходный катализатор представляет собой монофазный образец $CaSn(OH)_6$. Установлено, что исходный $CaSn(OH)_6$ при прогреве на воздухе при 750 °С полностью превращается в станнат кальция. Однако после проведения прямого дегидрирования этана при 700 °С фаза станната кальция $CaSnO_3$ присутствует в образце только в следовых количествах, а основной фазой является металлическое олово. Таким образом, под действием выделяющегося водорода в ходе реакции произошло восстановление олова +4 с образованием металлического олова, как это было в случае реакций со спиртами [9-10]. Также в образце после реакции присутствует оксид олова SnO_2.

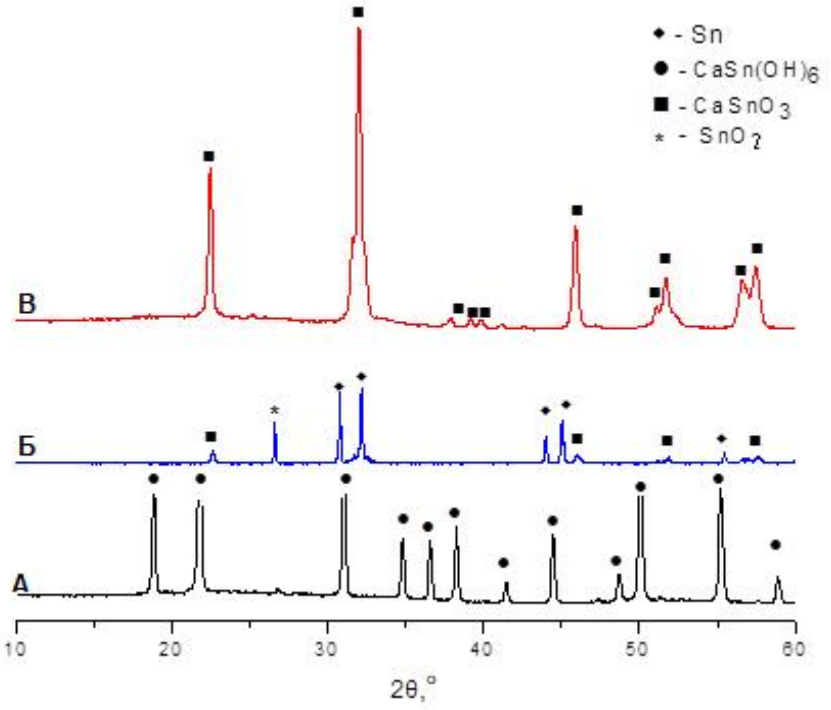


Рис. 1. Дифрактограммы образцов катализатора $CaSn(OH)_6$:
А – исходный, до реакции; **Б** – после прямого дегидрирования этана при 700 °С;
В – после прокаливания исходного образца при 750 °С на воздухе.

В ходе каталитических испытаний установлено, что использование окислителя приводит к неселективному протеканию процесса дегидрирования этана с образованием значительных количеств CO_2, CO и H_2O. В температурном диапазоне 400–650 °С селективность по этилену не превышает 50%, а конверсия этана не более 20%. Прямое дегидрирование при 700 °С позволяет достичь 70% селективности по этилену и конверсии этана 15%, при этом в значительных количествах образуется водород (соотношение $n(H_2)/n(C_2H_4) \sim 3$).

Таким образом, использование станната кальция в качестве катализатора дегидрирования перспективно для селективного протекания реакции дегидрирования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00196, https://rscf.ru/project/24-73-00196/»

Литература

1. Wang H., Huang H., Bashir K., Li C. Isolated Sn on mesoporous silica as a highly stable and selective catalyst for the propane dehydrogenation // Appl. Catal. A Gen. 2020. Vol. 590. 117291.
2. Wang G., Zhang H., Wang H., Zhu Q., Li C., Shan H. The role of metallic Sn species in catalytic dehydrogenation of propane: Active component rather than only promoter // J. Catal. 2016. Vol. 344. P. 606-608.
3. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Natarajan P., Truong N.T., Lee K.Y., Yoon S., Jung K.-D. Effect of potassium addition on bimetallic PtSn/θ-Al_2O_3 catalyst for dehydrogenation of propane to propylene // Res. Chem. Intermed. 2016. Vol. 42. P. 123-140.
4. Iglesias-Juez A., Beale A.M., Maaijen K., Weng T.C., Glatzel P., Weckhuysen B.M. A combined in situ time-resolved UV–Vis, Raman and high-energy resolution X-ray absorption spectroscopy study on the deactivation behavior of Pt and PtSn propane dehydrogenation catalysts under industrial reaction conditions // J. Catal. 2010. Vol. 276. P. 268-279.
5. Pham H.N., Sattler J.J.H.B., Weckhuysen B.M., Datye A.K. Role of Sn in the regeneration of Pt/Al_2O_3 light alkane dehydrogenation catalysts // ACS Catal. 2016. Vol. 6 (4). P. 2257–2264.
6. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/c-Al_2O_3 catalyst for propane dehydrogenation to propylene // Appl. Catal. A: Gen. 2006. Vol. 315. P. 58-67.
7. Wu J., Peng Z., Bell A.T. Effects of composition and metal particle size on ethane dehydrogenation over Pt_xSn_{100-x}/Mg(Al)O (706x6100) // J. Catal. 2014. Vol. 311. P. 161-168.
8. Lee M.-H., Nagaraja B.M., Lee K.Y., Jung K.-D. Dehydrogenation of alkane to light olefin over PtSn/h-Al_2O_3 catalyst: Effects of Sn loading // Catal. Today. 2014. Vol. 232. P. 53-62.
9. Bogdan T.V., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. P. 218-220.
10. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. С. 1165-1175.
11. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. Формирование кристаллической фазы $CaSnO_3$ при каталитической альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. N 9. С. 1930-1939.

УДК 54::371.313

Взгляд на разделы «Химия и окружающая среда» и «Химия и жизнь» в школьной химии с точки зрения энергетики и химической технологии

Мишина В.А.[1], Коротаев Т.С.-Х. [1], Грицюк Я.А. [2], Тюльков И.А. [1]
Студент, 6 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Управление академической политики, учебно-методической деятельности и организации учебного процесса, Москва, Россия
E-mail: alchemmuz@gmail.com

Рассмотрены разделы «Химия и окружающая среда» и «Химия и жизнь» в школьном курсе химии, их цели и реализация в контексте современного химического образования.

Ключевые слова: методика обучения химии, преподавание химической технологии, химическая культура, естественно-научное мировоззрение, химическая энергетика.

В современных федеральных рабочих программах по химии выделены разделы «Химия и окружающая среда» (9 класс) и «Химия и жизнь» (11 класс). Их изучение должно способствовать пониманию роли химии в обеспечении энергетической, экологической и пищевой безопасности, роли веществ и материалов в жизни человека. Трудно представить современную промышленность без химической технологии. Начиная с первого стабильного учебника по химии (1933 г.) изучению химической технологии в средней школе изначально уделялось много времени. В.Н. Верховский, изучив большое количество химических производств, включил их рассмотрение в первый стабильный учебник по химии [1]. Он разработал большое число так называемых моделей-схем химических заводов, установок и аппаратов. Модели-схемы были одновременно и макетами, позволяющими показать учащимся и внешний вид изучаемых объектов, и внутренне их устройство. Таким образом, был взят курс на глубокое изучение основ химической технологии, который был поддержан и усилен в 1970-е годы политехнизацией школьного образования. Вторая половина XX века ознаменовалась бурным развитием химической науки, призванной решать задачи интенсивно развивающейся химической промышленности. Возникали и начинали стремительно развиваться новые области химии, что заставило изменять школьную программу вслед за развивающимися областями, вводя новые разделы. К концу 80-х годов сложилась четкая сформулированная методика формирования системы понятий о химическом производстве и химизации сельского хозяйства [2]. С начала 1990-х годов произошло резкое сокращение времени на изучение этих вопросов. Акцент был перенесен на применение веществ и материалов в быту и роли химии в решение экологических проблем, заострено внимание на химических загрязнениях окружающей среды. К 2020-м годам объем материала о химических производствах предельно сократился, в нормативных документах акцент смещен на становление бытовой химической грамотности. Однако на изучение разделов, где раскрываются и обсуждаются эти вопросы отведено 3 часа в 9 классе и 4 часа в 11 классе.

На материале химических производств довольно легко осуществляется межпредметные и внутрипредметные связи химии и черчения, химии и математики, химии и биологии, химии и физики, химии и географии, химии и обществознания. При этом вопросы химического производства нельзя изучать раньше, чем закономерности химических реакций. Понятие химическая реакция в школьном курсе химии формируется на нескольких уровнях. Давайте

рассмотрим производство одного из наиболее стратегически важных веществ – серной кислоты в школьной химии базового уровня. Логичным представляется изучение производства серной кислоты изучать в разделе, посвященном химии серы (вторая половина 9-го класса). Но перед этим необходимо, чтобы у школьников сформировались чёткие понятия, связанные с термодинамическими и кинетическими закономерностями протекания химических реакций: энергия активации, катализ и катализаторы, обратимые реакции, химическое равновесия, условия его смещения (принцип Ле Шателье), эндо- и экзотермические процессы. Довольно сложный методический вопрос включения закономерностей протекания химических реакций решали ведущие методисты нашей страны [3], [4]. Элегантное решение предложил И.А.Леенсон [5]. Несмотря на накопленный методический опыт, эта проблема остается, т.к. курс школьной химии изначально ориентирован на систему понятий о химическом веществе, а не на систему о химической реакции. Для учителя и для школьника химическая термодинамика и химическая кинетика довольно трудны. На сегодняшний день изучение промышленного получения серной кислоты в 9 классе практически отсутствует [6]. При этом ее применение рассматривается. Отметим еще один парадокс современного школьного образования. Более 50% получаемой серной кислоты идет на получение минеральных удобрений. О минеральных удобрениях вскользь упоминается лишь при изучении химии азота и фосфора в 9-м классе и ничего не говорится в 10-11 классах в ходе базового изучения химии. Химическая технология обеспечивает потребности промышленности, имеет огромное значение для решения глобальных проблем человечества – охраны окружающей среды, создания новых материалов и лекарств, повышения энергоэффективности.

Рассмотрение вопросов водородной энергетики, конверсии возобновляемого сырья и др. может быть вынесено во внеурочную деятельность. Это требует хорошей подготовленности учителя химии и его готовности осуществлять подобную деятельность. Для этого необходимо быть в курсе современного состояния этих вопросов, которые освещаются на страницах журнала «Химия и жизнь», а также в научно-популярной литературе и методических пособиях [7].

Непреходящая задача химии — получение веществ и материалов с заданными свойствами, удовлетворяющих интенсивно растущие потребности общества. Анализ нормативной документации и отражения ее в современных учебниках по химии показывает, что разделам «Химия и жизнь» и «Химия и окружающая среда» уделяется недостаточно внимания. Следует отметить, что именно эти разделы способствуют пониманию школьниками роли не только химической промышленности, в частности, но и формированию естественнонаучного мышления, экологической культуры, осознанию важности химии в современной жизни, а также профориентации школьников к химическим профессиям. Выявлены также методические проблемы, связанные с тем, что рассматриваемые разделы имеют сильно выраженную интегративность и требуют активного привлечения внутри- и межпредметных связей и уверенного владения преподавателями и школьниками представлениями о закономерностях протекания химических реакций.

Работа выполнена в рамках НИР Информационно-методическое обеспечение развития фундаментального химического образования и научных исследований по химии (Номер договора (контракта, соглашения): госзадание хф, Номер ЦИТИС: 121121600197-3)

Авторы благодарят Старовойтова Е.А., студента 6-го курса химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова за посильную помощь.

Литература

1. Верховский В.Н. Химия : Учебник для средней школы. 2-е изд., перераб. Харьков: ДВОУ : Радянська школа, 1933.
2. Чернобельская Г. М. Методика обучения химии в средней школе. М.: ВЛАДОС, 2000.
3. Шелинский Г.И. Изучение основ энергетики химических реакций. М.: Просвещение, 1974.

4. Савич Т.З., Ярославцева Т.С., Корощенко А.С. Изучение закономерностей химических реакций. М.: Просвещение, 1991.
5. Леенсон И. А. Почему и как идут химические реакции. М.: МИРОС, 1995.
6. Кузнецова Н. Е., Титова И. М., Гара Н. Н. Химия: учебник для 9 класса. Изд. 8-е, перераб. М.: Вентана-Граф, 2019.
7. Лисичкин Г. В., Булычев Б. М. Химия и охрана природы: распространенные заблуждения. М.: Изд. Химического факультета, 2024.

УДК 544.47x

Катализ наночастицами меди в образовании связей углерод-гетероатом

Мурашкина А.В.,[1] Фоменко В.И.,[1] Аверин А.Д.,[1] Белецкая И.П.[1]
Младший научный сотрудник
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: arinamr@mail.ru

Продемонстрировано успешное использование данных неиммобилизованных наночастиц в качестве катализаторов образования связи углерод-азот в присутствии таких лигандов, как 2-изобутирилциклогексанон и рац-БИНОЛ; оптимизированы условия реакций аминирования арил- и гетероарилгалогенидов алифатическими аминами и NH-гетероциклами, при этом целевые соединения получены с выходами более 90%. Показана возможность образования диарилсульфидов, в том числе, несимметричных реакциями тиолирования арилгалогенидов с использованием тиофенола, дифенилдисульфида и тиомочевины в присутствии наночастиц меди, данный процесс успешно осуществлен без добавления лигандов, при этом достигнуты практически количественные выходы целевых соединений.
Ключевые слова: наночастицы меди, катализ, амины, арилгалогениды, арилсульфиды.

В реакциях аминирования арилгалогенидов алифатическими первичными аминами наилучшую каталитическую активность с различными реагентами показали наночастицы CuNPs 25 нм и 10/80 нм в присутствии *O,O'*-бидентатных лигандов 2-изобутирилциклогексанон (L1) и *рац*-БИНОЛ (L2), при проведении реакции в ДМСО (110°C) с использованием карбоната цезия в качестве основания. Тем не менее, на примере модельной реакции иодбензола с *н*-октиламином показано, что и другие наночастицы, в том числе Cu^0 более крупного размера (72 и 86 нм), наночастицы Cu_2O и CuO, а также микроразмерные порошки этих оксидов позволяют получать *N*-октиланилин с высоким выходом (>85%). Для определенных пар реагентов возможно сохранение высоких выходов при использовании 5 мол% катализатора вместо 10 мол%. В ряде случаев, при проведении реакции с некоторыми замещенными иодбензолами, заметного увеличения выхода продуктов арилирования удалось добиться проведением реакции в ДМФА при 140°C. Показано, что добавка 1 экв. NaI позволяет успешно проводить реакции аминирования с бром(гетеро)аренами. Реакции с циклическими вторичными аминами (морфолин, пиперидин), а также с бензиламином и циклогексиламином требует более тщательного подбора каталитической системы и соотношения реагентов, равно и реакции NH-гетероциклов. Тем не менее, и в этих случаях наилучший результат достигается в присутствии наночастиц CuNPs 25 нм или 10/80 нм в сочетании с лигандами 2-изобутирилциклогексанон и *рац*-БИНОЛ.

Более сложным является проведение арилирования адамантансоедржащих аминов. Установлено, что наилучшей каталитической системой для данных соединений является CuNPs 10/80 нм/L2, в то время как CuNPs 25 нм/L1 не всегда обеспечивает высокие выходы целевых продуктов, ее эффективность в значительной степени зависит от конкретной пары реагентов. Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев предложенный в данной работе метод позволяет получать соответствующие *N*-арилзамещенные адамантанамины с более высокими выходами, чем ранее исследованные реакции, катализируемые CuI, и даже палладий-катализируемые реакции аминирования. По сравнению с первыми, конверсия

продуктов, как правило, выше, по сравнению со вторыми выше селективность процесса за счет полного отсутствия побочного процесса *N,N*-диарилирования.

Образование дисульфидов в реакции иодбензола с тиофенолом катализируется практически любыми наночастицами меди, однако только в случае CuNPs 25 нм и CuO 65 нм возможно использование 5 мол% катализатора без добавления лиганда для достижения количественного выхода. Реакции с дифенилдисульфидом и тиомочевиной проходят с несколько меньшими выходами, однако и в этих случаях возможно успешное проведение реакции без лиганда.

Исследование рециклизации нанокатализаторов показало, что в случае аминирования лучше всего зарекомендовала себя каталитическая система CuNPs 25 нм/L1, позволяющая осуществлять синтез без заметного падения выхода продукта до 9 циклов. Каталитические системы CuNPs 10/80 нм/L2 и CuNPs 25 нм/L2 эффективны в 7 циклах. Достаточно хорошо показала себя каталитическая система CuNPs 10/80 нм/L2 и для проведения рециклизации в случае арилирования тиомочевины. Данное исследование стоит в непосредственной связи с проблемой вымывания катализатора в условиях катализа. На основании многочисленных экспериментов установлено, что вымывание в раствор н составляет порядка 1.5% для реакций аминирования и 4% в реакции тиолирования, при этом оставшаяся после реакции в растворе медь способна в определенной степени катализировать новый цикл аминирования или тиолирования. Сопоставление указанных данных с ранее полученными при катализе CuI однозначно свидетельствует об иной природе каталитических частиц, ответственных за образования связи углерод-гетероатом при проведении реакций в присутствии свободных наночастиц меди и ее оксидов.

Методами электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ) в сочетании с электронографией и энергодисперсионным анализом показано, что независимо от начальной степени окисления меди в катализаторе после реакции происходит ее окисление до CuO, при этом изменения размера на первом цикле для наночастиц Cu^0 невелики, а во втором цикле происходит значительное укрупнение частиц до микрометровых. Исследованы трансформации нанокатализатора в ходе реакции на разных стадиях реакции, которые показали первоначальное образование Cu_2O и CuO_2 в процессе прохождения реакции аминирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-23-00149.

Литература

1. Murashkina A.V., Kuliukhina D.S., Averin A.D., Abel A.S., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Correia Carlos R.D., Beletskaya I.P. A comparison of homogeneous and heterogeneous copper catalyzed arylation of amines // Mendeleev Communications. 2022. Vol. 32. P. 91-93.

2. Averin A.D., Panchenko S.P., Murashkina A.V., Fomenko V.I., Kuliukhina D.S., Malysheva A.S., Yakushev A.A., Abel A.S., Beletskaya I.P. Recent Achievements in the Copper-Catalyzed Arylation of Adamantane-Containing Amines, Di- and Polyamines // Catalysts. 2023. Vol. 13. P. 831.

3. Fomenko V.I., Murashkina A.V., Averin A.D., Shesterkina A.A., Beletskaya I.P. Unsupported Copper Nanoparticles in the Arylation of Amines // Catalysts. 2023. Vol. 13. P. 331.

УДК 544.35.03

Объёмные и упругие свойства в богатой водой области тройных растворов вода – ацетон – диметилформамид

Муртазалиев Е.А., Абрамович А.И.
Студент, 4 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: egormurtazaliev@gmail.com

Измерены скорость ультразвука и плотность в богатой водой области тройных растворов вода–диметилформамид–ацетон при двух фиксированных концентрациях ацетона x_3 = 0.04 и x_3 = 0.1 в температурном интервале 20–45 °C. Рассчитаны молярный объем, избыточный молярный объем, адиабатическая сжимаемость, избыточная адиабатическая сжимаемость, коэффициент теплового расширения, избыточный коэффициент теплового расширения. На основе анализа концентрационных зависимостей указанных параметров сделаны выводы об изменении структуры растворов.

Ключевые слова: водные тернарные растворы, молекулярные взаимодействия, структура растворов, скорость ультразвука, плотность, адиабатическая сжимаемость, коэффициент теплового расширения, избыточные свойства

Водные системы растворов с двумя неэлектролитами являются чрезвычайно сложным и мало изученным объектом. Существующие работы посвящены, главным образом, изучению различных физико-химических свойств водных трехкомпонентных систем [1, 2], и авторов, в первую очередь, интересовало создание некоторой эмпирической формулы, достаточно точно описывающей экспериментальные данные. Структурные особенности таких растворов практически не рассматривались, за исключением работ [3-7]. Отметим, что чаще всего проводились исследования тройных водных систем, в которых одним из компонентов являлся какой-либо алканол, молекулы которого взаимодействуют между собой за счет водородных связей так же, как и молекулы воды [3-7]. Мы выбрали систему растворов вода–диметилформамид–ацетон, в которой реализуются другие типы взаимодействий. Молекулы диметилформамида (ДМФ) и ацетона (АЦ) имеют по две одинаковые алкильные группы (CH_3) и различные полярные группы (HCON и CO соответственно). Дипольные моменты молекул ДМФ, АЦ и воды равны 3.82, 2.84 и 1.85 D соответственно. Молекулы ДМФ связаны друг с другом донорно–акцепторными взаимодействиями, которые являются более сильными, чем O–H…O связи [8, 9]. АЦ многие авторы считают неассоциированной жидкостью [10, 11].

Мы измерили скорость ультразвука и плотность бинарных растворов АЦ–ДМФ и тройных растворов вода–АЦ–ДМФ в богатой водой области при двух фиксированных концентрациях АЦ x_3 = 0.04 и x_3 = 0.1 в температурном интервале 20–45 ° C. Скорость ультразвука v измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц, точность измерений ± 0.1 м/с; плотность ρ – пикнометрическим методом с точностью ± 0.0005 г/см^3. Измерения проводились в водном ультратермостате марки U-10, точность термостатирования составляла ± 0.05°C.

Рассчитали молярный объем V_m и избыточный молярный объем V_m^E:

$$V_m = (x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3)/\rho$$

$V_m{}^E = (x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3)/\rho - (x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2 + x_3M_3/\rho_3)$,

где M_1, M_2 и M_3 – молярные массы воды, ДМФ и АЦ, x_1, x_2 и x_3 – их концентрации, выраженные в мольных долях;

адиабатическую сжимаемость β_S и избыточную адиабатическую сжимаемость $\beta_S{}^E$:

$\beta_S = 1/v^2\rho = V_m/Mv^2$

$\beta_S{}^E = \beta_S - (\varphi_1\beta_{S1} + \varphi_2\beta_{S2} + \varphi_3\beta_{S3})$,

где β_S – адиабатическая сжимаемость раствора, β_{S1}, β_{S2} и β_{S3} – адиабатические сжимаемости чистых компонентов, φ_1, φ_2 и φ_3 – их концентрации, выраженные в объёмных долях;

коэффициент теплового расширения σ:

$$\sigma = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}$$

$\sigma^E = \sigma - (x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 + x_3\sigma_3)$,

где σ – коэффициент теплового расширения раствора, σ_1, σ_2 и σ_3 – коэффициент теплового расширения чистых компонентов. На основе анализа концентрационных зависимостей указанных параметров сделаны выводы о молекулярных взаимодействиях и изменениях структуры растворов.

Известно, что для бинарных водных растворов неэлектролитов на концентрационной зависимости скорости ультразвука при определенных концентрациях имеется инверсионная точка и выраженный максимум, а на концентрационной зависимости адиабатической сжимаемости – инверсионная точка x_{inv} и выраженный минимум x_{min}. Так, в системе вода – АЦ $x_{inv} = 0.06$, а $x_{min} = 0.1$ [10]; в системе вода –ДМФ – $x_{inv} = 0.04$; $x_{min} = 0.2$ [8, 9]. В бинарных растворах органических соединений такие аномалии не наблюдаются. Наши измерения показали, что в системе АЦ – ДМФ адиабатическая сжимаемость почти линейно изменяется с концентрацией.

Концентрационные зависимости скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости для изученных растворов представлены на рис. 1 и 2.

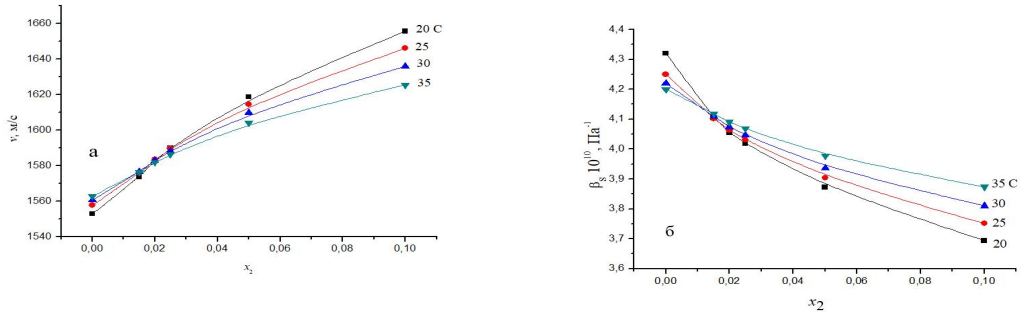


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости звука (*а*)
и адиабатической сжимаемости (*б*) растворов вода–диметилформамид–ацетон
при концентрации ацетона $x_3 = 0.04$; x_2 – концентрация диметилформамида.

Видно, что для растворов с $x_3 = 0.04$ инверсия изотерм скорости звука наблюдается при концентрации $x_{inv} = 0.02$, а изотерм адиабатической сжимаемости – при $x_{inv} = 0.015$, в которой температурный коэффициент адиабатической сжимаемости $\partial \beta_S / \partial T = 0$ в температурном интервале 20–35 °C. Изотермы адиабатической сжимаемости растворов с $x_2 = 0.1$ ведут себя так же, как для любых неводных растворов неэлектролитов, т. е. с ростом температуры β_S увеличивается. Однако в области концентраций 0.005–0.015 ДМФ на изотермах наблюдается широкий минимум, который смещается в сторону низких концентраций при увеличении температуры.

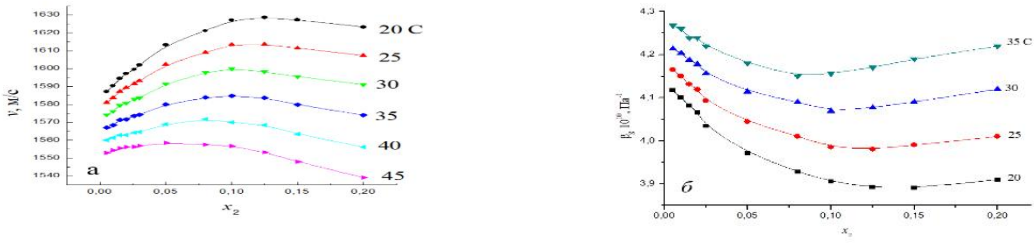


Рис. 2. Концентрационные зависимости скорости звука (*а*) и адиабатической сжимаемости (*б*) растворов вода–диметилформамид–ацетон при концентрации ацнтона $x_3 = 0.1$; x_2 – концентрация диметилформамида.

Концентрационная зависимость избыточного молярного объема для исходных бинарных и тернарных систем представлена на рис. 3.

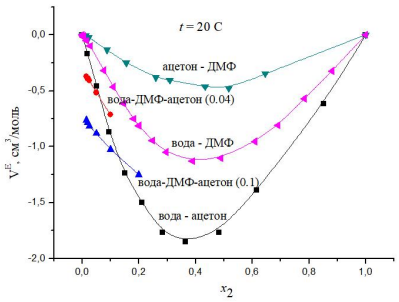


Рис. 3. Зависимость избыточного молярного объема от концентрации диметилформамида для бинарных и тройных растворов при 20 °C.

Видно, что во всех системах растворов V_m^E отрицателен, в бинарных – проходит через широкий максимум в области концентраций 0.3–0.5. Наибольшее отклонение от идеальности наблюдается в системе вода–АЦ, а наименьшее – в АЦ–ДМФ. Абсолютная величина V_m^E тернарной системы с $x_3 = 0.1$ больше, чем с $x_3 = 0.04$. Избыточная адиабатическая сжимаемость тоже отрицательна во всех системах, а избыточное тепловое расширение – положительно.

Изменение избыточных параметров при смешении определяется как пространственными, так и энергетическими факторами, основными из которых являются: различие размеров молекул компонентов; особенности формы молекул (в частности – разветвленность углеводородной цепи); структурный фактор, связанный с изменением ориентационной корреляции молекул; различия в энергии молекулярного взаимодействия между молекулами одного и разных сортов. Эмпирически установлено, что если в растворе гетеромолекулярные взаимодействия больше чем гомомолекулярные, то V_m, β_s, как и другие избыточные термодинамические функции (энтальпия и др.), имеют отрицательные значения, в противном случае – положительные.

Отрицательные значения V_m^E и β_S^E могут быть объяснены различием молярных объемов компонентов раствора и величиной диполь-дипольных взаимодействий. Эти два фактора инициируют образование агломератов в растворах. В системе вода–ДМФ–АЦ возможны взаимодействия вода–вода, ДМФ–вода, АЦ–вода, ДМФ– ДМФ, АЦ–АЦ, и преобладающими являются гетеромолекулярные взаимодействия. Они вызывают изменение структуры всех компонентов и реорганизацию структуры растворов, что и обнаруживается по наличию особенностей на концентрационных зависимостях физико-химических свойств.

Система вода–ДМФ–АЦ(0.04) при $x_2 \leq 0.02$ ведет себя как водоподобная, т. к. в этой области концентраций β_S уменьшается с ростом температуры (рис. 1*б*), и характерная для воды пространственная сетка водородных связей сохраняется. При $x_{inv} = 0.015$ разрушается сетка водородных связей, и образуются агломераты – полиэдры из молекул воды, в пустоты которых попадают молекулы АЦ и ДМФ. Они взаимодействуют с молекулами воды по типу гидрофильной гидратации. Отметим, что добавление в бинарный раствор вода–ДМФ третьего компонента АЦ приводит к более быстрому разрушению структуры воды – x_{inv} уменьшается от 0.04 для бинарной системы вода–ДМФ [8, 9] до 0.015 для тернарной. В области концентраций 0.015–0.1 $\partial\beta_S/\partial T > 0$, но β_S продолжает уменьшаться, что указывает на упрочнение структуры растворов. Здесь могут образовываться агломераты различного типа, состоящие из различных комбинаций молекул исходных компонентов.

В растворах вода–ДМФ–АЦ(0.1) β_S проходит через широкий минимум при концентрации ДМФ 0.1–0.15 (рис. 2*б*), которая меньше $x_{min} = 0.2$ бинарной системы [8, 9], что указывает на изменение структуры агломератов. Ниже концентраций 0.1–0.15 также, как и системе вода–ДМФ–АЦ(0.04), происходит стабилизация структуры растворов, и возможны агломераты из различных комбинаций молекул, а выше – вероятно возникают агломераты, состоящие только из молекул АЦ, ДМФ и отдельные водные кластеры.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Литература

1. Lara J., Perron G., Desnoyers J.E. Heat Capacities and Volumes of the Ternary System Benzene-Water-2-Propanol //J. Phys. Chem. 1981. Vol. 85. P. 1600-1605.

2. Orge B., Marino G., Iglesias M., Tojo J., Piñeiro M.M. Thermodynamics of (anisole + benzene, or toluene, or n-hexane, or cyclohexane, or 1-butanol, or 1-pentanol) at T= 298.15 K // J. Chem. Thermodynamics. 2000. Vol. 32 (5). P. 617-629.

3. Dakar G.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 75. N 4. P. 576.

4. Dakar G.M., Grineva O.V. Viscosity and ultrasound velocity in the water-isopropanol-acetone system and the special features of its structure //Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 76. N 5. P. 761-766.

5. Dakar G.M., Grineva O.V. The adiabatic compressibility, viscosity and structural characteristics of the water-isopropanol-methyl ethyl ketone system //Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 76. N 11. P. 1764-1967.

6. Гринева О.В., Абрамович А.И. The special features of the structure of water-alcohol-ketone solutions in water rich region //Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 76. N 7. P. 1024–1026.

7. Lanshina L.V., Dakar G.M. Molecular light scattering by clathrate-like structures in the water-2-butanol-acetone system //Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 77. P.948-953.

8. Visser C. de, Perron G., Desnoyers J.E., Heuvelsland W.J.M., Somsen G. Volumes and heat capacities of mixtures of N,N-dimethylformamide and water at 298.15K // J. Chem. Eng. Data. 1977. Vol. 22. P. 74-79.

9. Komudzińska M., Tyczyńska M., Jóźwiak M., Burakowski A., Gliński J. Volumetric, acoustic and thermal properties of aqueous N,N-dimethylformamide system. Effect of temperature and composition //J. of Mol. Liq. 2020. Vol. 300. P. 1-12.
10. Ivanov E.V., Abrosimov V.K., Lebedeva E. Y. Volumetric Properties of Dilute Solutions of Water in Acetone between 288.15 and 318.15 K //J. of Sol. Chem. 2008. Vol. 37(9). P.1261-1270.
11. Endo H. The Adiabatic Compressibility of Nonelectrolyte Aqueous Solutions in Relation to the Structures of Water and Solutions //Bull. of Chem. Soc. of Japan. 1973.Vol. 46. N 4. P. 1106–1111.

УДК 662.769.21

Разработка пористых объемных материалов из гидридообразующих сплавов с использованием селективного лазерного плавления

Никонова Д.И.,[1] Задорожный В.Ю.,[1] Король А.А.,[1] Бердоносова Е.А.,[2] Чернышихин С.В.,[1] Задорожный М.Ю.,[1] Клямкин С.Н.[2]
Студент, 2 курс магистратуры
[1] Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail:di_nik1003@mail.ru

В работе исследуются проблемы хранения и транспортировки водорода в форме гидридов. Обращается внимание на недостатки гидридообразующих сплавов, такие как склонность к диспергированию и низкая теплопроводность образующихся порошков. Для решения проблемы предлагается использовать объемные пористые структуры с высокой теплопроводностью для улучшения процессов тепломассопереноса. Рассматриваются возможности создания таких структур с использованием аддитивных технологий, а именно метод селективного лазерного плавления порошков ферротитана.

Ключевые слова: гидридообраузющие сплавы, селективное лазерное плавление, водородная энергетика, аддитивные технологии, гидрирование, дегидрирование.

Водородная энергетика заключается в использовании водорода как универсального носителя энергии [1]. Одной из главных проблем в этой сфере является разработка компактных и безопасных методов хранения и транспортировки водорода. Использование гидридообразующих сплавов [2] может стать частичным решением данной задачи, но у этих сплавов есть и свои недостатки. При взаимодействии с водородом они переходят в порошкообразное состояние с низкой теплопроводностью (менее 1 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$). Кроме того, значительное увеличение объема сплавов в процессе гидрирования может создать серьезные нагрузки на стенки контейнеров.

Для решения этих проблем предлагается применять материалы с объемными пористыми структурами. Такие материалы обладают высокой теплопроводностью, что улучшает их взаимодействие с водородом и снижает риск возгорания при контакте с воздухом.

Ранее мы уже получали объемные пористые структуры путем консолидации порошков гидридообразующих сплавов, синтезированных с использованием механической активации, и успешно протестировали их в качестве материалов для обратимого хранения водорода [3-5]. В данной работе исследуются возможности создания объемных пористых структур с применением аддитивных технологий, в частности, метода селективного лазерного плавления (СЛП) [6]. Для оптимизации режимов лазерного синтеза использовался порошок ферротитана с медианным размером частиц 40–70 мкм. Результаты анализа исходного порошка ферротитана представлены на рисунке 1. Установлено, что частицы используемого порошка обладают осколочной формой и не являются сферическими.

В ходе работы были определены оптимальные технологические условия для СЛП: мощность лазера 100, 150 и 175 Вт, скорость сканирования 1000–1200 мм/с, расстояние между векторами сканирования 0.08 мм и толщина слоя 0.03 мм. Было установлено, что уменьшение мощности лазера положительно влияет на процесс синтеза, так как избыточная мощность приводит к увеличению температуры локальной ванны расплава. Перегрев расплава вызывает рост теплового воздействия и образование остаточных напряжений, что

может привести к разрушению образцов. Образцы, полученные методом СЛП, представлены на рисунке 2.

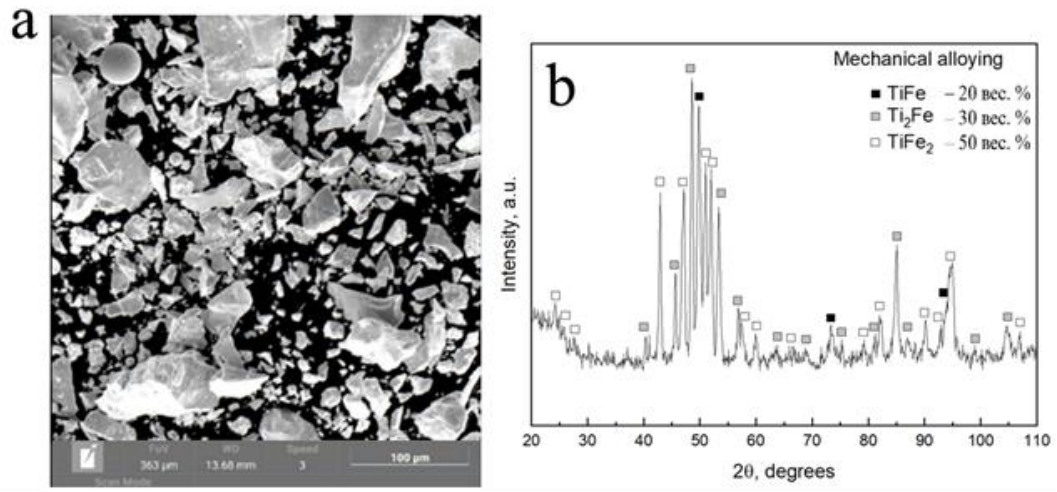


Рис. 1. СЭМ изображение (a), и рентгеновская дифрактограмма порошка ферротитана (b).

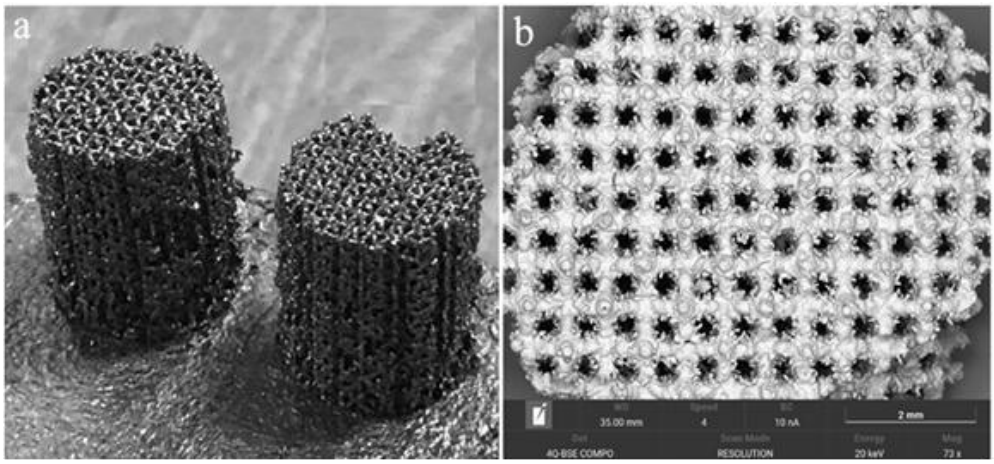


Рис. 2. Образцы ферротитана, полученные с использованием СЛП: общий вид (a), микроскопия поверхности образца (b).

.

Исходный порошок ферротитана активировали в вакууме при температуре 420 ºС, а затем в горячий автоклав подали водород под давлением 50 атм. Провели несколько циклов гидрирование/дегидрирование с вакуумированием между циклами при 350 ºС и при комнатной температуре. Количество поглощённого водорода во всех случаях составило 0.28 ± 0.1 Н/ИМС (0.38 масс. % Н). Это хорошо согласуется с фазовым составом используемого сплава, количество основной гидридообразующей фазы TiFe в котором составляет около 20 вес. %. На рис. 3*a* представлена изотерма абсорбции водорода, полученная при температуре 22 ºС. Прогидрированный образец в основном сохранил свою форму (рис. 3*b*).

Таким образом, исследование показало возможность получения объёмных пористых структур из гидридообразующих порошков сплавов методом селективного лазерного

плавления. Дальнейшие исследования будут направлены на получение объёмных пористых структур методом СЛП из однофазных гидридообразующих материалов.

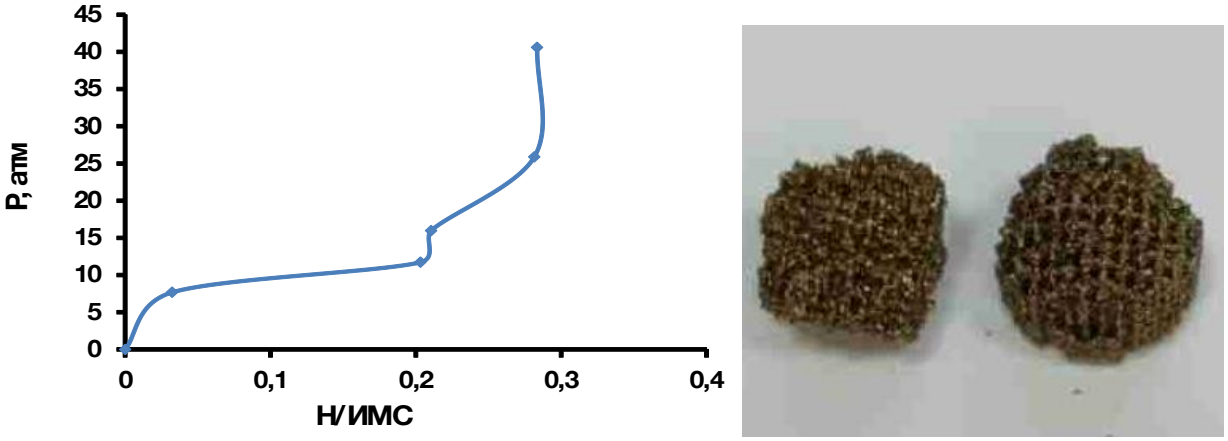


Рис. 3. Изотерма абсорбции водорода объёмными образцами ферротитана (а) и внешний вид этих образцов после гидрирования (б).

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24–22–00246.

Литература

1. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. Российский химический журнал, 2006. Т. 50. N 6. 5–18 с.
2. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995. С. 384.
3. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Strugova D.V., Milovzorov G.S., Louzguine-Luzgin D.V., Kaloshkin S.D. Effect of mechanical activation on compactibility of metal hydride materials // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 707. P. 214–219.
4. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermesheva O., Kaloshkin S. Hydrogen Storage Nanocrystalline TiFe Intermetallic Compound: Synthesis by Mechanical Alloying and Compacting // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 17131–17136.
5. Zadorozhnyy M.Yu., Klyamkin S.N., Strugova D.V., Olifirov L.K., Milovzorov G.S., Kaloshkin S.D., Zadorozhnyy V.Yu. Deposition of polymer coating on metallic powder through ball milling: Application to hydrogen storage intermetallics» // International Journal of Energy Research. 2016. Vol. 40. N 2. P. 273-279.
6. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии, 2015. N2 (11). 52–55 с.

УДК 544.3

Термодинамическое моделирование системы H_2O – H_3PO_4 в широком диапазоне температур

Новиков А.А.
Аспирант, 4 год обучения
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: novikov.chem@gmail.com

Работа посвящена разработке термодинамической модели системы H_2O–H_3PO_4. Модель охватывает широкий диапазон температур (–80 до 255 °C) и концентраций (0 до 100%). Использованы модели Питцера-Симонсона-Клегга и модифицированное уравнение Хелгесона-Фловерса-Киркхама, а также метод экстраполяции константы диссоциации на низкие температуры. Модель успешно описывает осмотические коэффициенты, давления паров и фазовые равновесия, обеспечивая её применение для описания промышленных процессов.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, ортофосфорная кислота, модель Питцера-Симонсона-Клегга.

Ортофосфорная кислота (H_3PO_4) привлекает всё большее внимание как перспективный реагент для различных процессов переработки биомассы, включая получение углеродных сорбентов, производство органических соединений и биотоплива [1–3]. Её универсальность связана с такими преимуществами, как слабое воздействие на объекты окружающей среды, высокая эффективность и доступность. Применение H_3PO_4 в этих процессах позволяет активировать биомассу, преобразовывать её структурные компоненты (например, целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин) и получать широкий спектр продуктов с высокой добавленной стоимостью. Наиболее эффективные процессы с использованием ортофосфорной кислоты требуют высоких температур (около 200 – 250 °C) и подбора концентрации растворов для достижения максимальных выходов целевых продуктов. Важным инструментом при разработке и оптимизации промышленных процессов с участием растворов кислот (таких как разбавление, упаривание, смешение и т.п.) является термодинамическое моделирование.

В связи с этим актуальной задачей является моделирование водных растворов ортофосфорной кислоты. Для реальных процессов большое значение имеет применимость модели в широких диапазонах температур и составов. Тем не менее, рабочий диапазон температур большинства предложенных моделей лежит ниже 160 °C [4].

Целью настоящей работы является построение термодинамической модели системы H_2O–H_3PO_4 в диапазоне температур от замерзания до кипения раствора при 1 атм.

Концентрированные растворы H_3PO_4 характеризуются протеканием сложных физико-химических процессов: к ним можно отнести диссоциацию H_3PO_4, образование ассоциатов H_3PO_4 с $H_2PO_4^-$, самоконденсацию кислоты с образованием $H_4P_2O_7$ и разложение H_3PO_4 при кипении. Учёт всех этих явлений затрудняет на только построение модели, но и практические расчёты. В связи с этим был предложен ряд модельных упрощений, которые позволяют упростить расчёты, сохранив высокую точность модели.

Для этого в качестве модели жидкой фазы было выбрана комбинация модели Питцера-Симонсона-Клегга (PSC) с температурно-зависимыми параметрами для избыточных свойств и модифицированное уравнения состояния Хелгесона-Фловерса-Киркхама (HKF) для растворённых веществ при бесконечном разбавлении, предложенное в работе Новикова [5]. Преимуществом модели PSC является высокая гибкость, принципиально важная для того, чтобы косвенно учесть все эффекты в растворах H_3PO_4.

Расчёты проводились в программной среде MATLAB. Полученная модель описывает литературные данные по осмотическим коэффициентам, давлению паров и фазовым равновесиям «кристаллическая фаза – жидкость» в системе в диапазоне температур от –80 до 255 °C в диапазоне концентраций от 0 до 100% (Рис. 1).

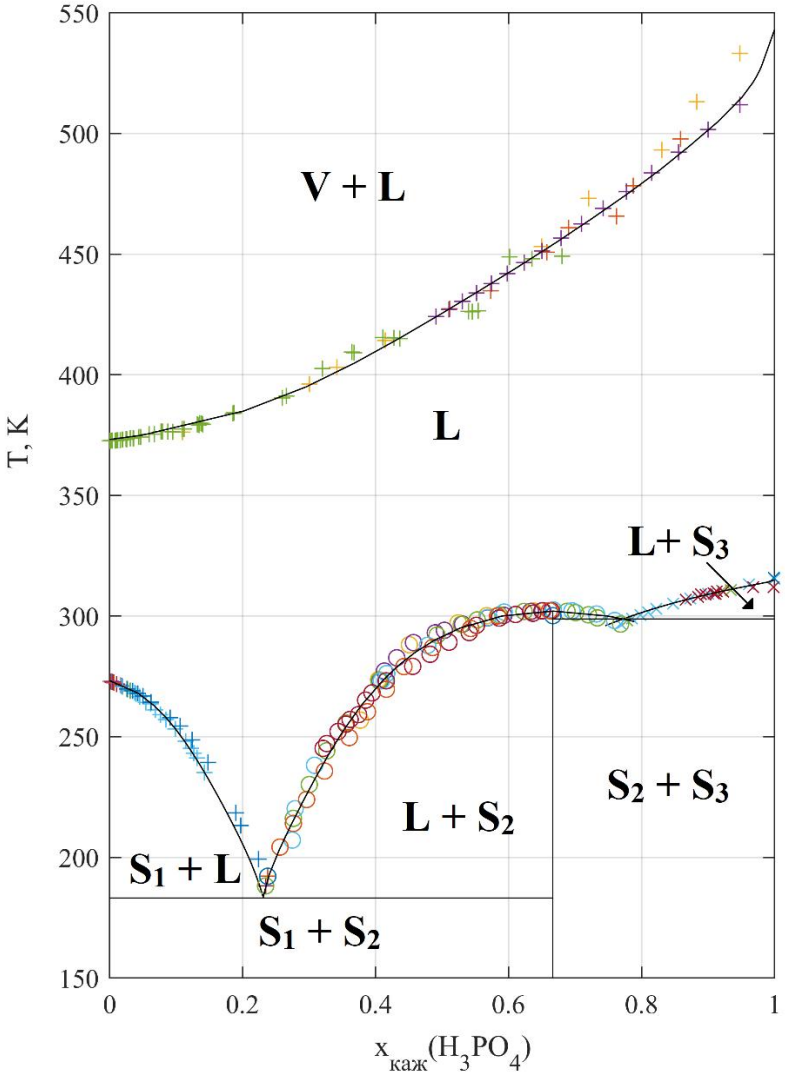


Рис. 1. Фазовая диаграмма H_2O – H_3PO_4 при 1 атм. Фазы: L – жидкий раствор, V – пар, S_1 – H_2O (тв.), S_2 – $H_3PO_4 \cdot ½H_2O$ (тв.), S_3 – H_3PO_4 (тв.). Сплошная линия – расчёт. Символы – экспериментальные данные из разных источников.

Поскольку исследуемый диапазон температур выходит за нижний предел применимости уравнения состояния HKF (–45 °C), был также предложен способ экстраполяции константы диссоциации H_3PO_4 по первой ступени ($pK_{a,1}$) в область низких температур. Экстраполяция производилась в рамках моделей сольватации Борна (для ионов) и Онзагера (для недиссоциированной $H_3PO_4^0$) [5] в предположении, что ионы стабилизируют высокотемпературную структуру воды, нивелируя эффекты низкотемпературных аномалий. Аналогичная гипотеза использовалась для описания низкотемпературных растворов электролитов Toner и Catling [6]. Оценку диэлектрической проницаемости воды проводили по модели Путинцева и Путинцева [7] на основе предсказания плотностей “стабилизированной” воды при помощи уравнения состояния PC-SAFT [8]. Данный метод экстраполяции был успешно апробирован для константы диссоциации H_2SO_4 по второй ступени ($pK_{a,2}$), для которой имеются экспериментальные данные вплоть до –83 °C [9,10].

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 23-13-00138

Литература

1. Muranaka Y. et al. Effective Production of Levulinic Acid from Biomass through Pretreatment Using Phosphoric Acid, Hydrochloric Acid, or Ionic Liquid // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. N 29. P. 11611–11621.
2. Liu Y. et al. One-Pot Catalytic Conversion of Raw Lignocellulosic Biomass into Gasoline Alkanes and Chemicals over LiTaMoO 6 and Ru/C in Aqueous Phosphoric Acid // ACS Sustain. Chem. Eng. 2015. Vol. 3. N 8. P. 1745–1755.
3. Neme I., Gonfa G., Masi C. Activated carbon from biomass precursors using phosphoric acid: A review // Heliyon. 2022. Vol. 8. N 12. P. e11940.
4. Messnaoui B., Bounahmidi T. Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system H_3PO_4–H_2O // Fluid Phase Equilib. 2005. Vol. 237. N 1–2. P. 77–85.
5. Новиков А.А. Применение расширенного уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса для сильнополярных недиссоциированных веществ: свойства мышьяковистой и ортофосфорной кислот при бесконечном разбавлении // ЖФХ. 2022. Т. 96. N 12. С. 1746–1758.
6. Toner J.D., Catling D.C. A Low-Temperature Thermodynamic Model for the Na-K-Ca-Mg-Cl System Incorporating New Experimental Heat Capacities in KCl, $MgCl_2$, and $CaCl_2$ Solutions // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62. N 3. P. 995–1010.
7. Putintsev D.N., Putintsev N.M. The theoretical study of dielectric properties of water using the modified Onsager-Kirkwood-Fröhlich theory // 2019 IEEE 20th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL). IEEE, 2019. P. 1–5.
8. Diamantonis N.I., Economou I.G. Evaluation of Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) and Perturbed Chain-SAFT Equations of State for the Calculation of Thermodynamic Derivative Properties of Fluids Related to Carbon Capture and Sequestration // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25. N 7. P. 3334–3343.
9. Knopf D.A. et al. Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107. N 21. P. 4322–4332.
10. Knopf D.A. et al. Reply to “Comment on the ‘Thermodynamic Dissociation Constant of the Bisulfate Ion from Raman and Ion Interaction Modeling Studies of Aqueous Sulfuric Acid at Low Temperatures // J. Phys. Chem. A. 2005. Vol. 109. N 11. P. 2707–2709.

УДК 661.666

Углеродный материал, полученный из биметаллических металл-органических координационных соединений на основе Zn и Ni

Новоселов А.С.,[1] Корнеева Е.Ю.[2]
Студент, 1 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: novoseloval2006@gmail.com

Пористые углеродные материалы, содержащие дисперсные каталитически активные металлы, представляют особый интерес для катализа и сорбционного разделения газов. В данной работе различные координационные соединения никеля и цинка были подвергнуты карбонизации в инертной атмосфере. Данные результаты подчеркивают необходимость дальнейших исследований в этой области.

Ключевые слова: сорбция, углеродные материалы, водородная энергетика, катализ, рентгеноструктурный анализ, наноматериалы

Благодаря своему уникальному набору свойств пористые углеродные материалы широко используются в различных технологиях, включая адсорбцию и разделение газов, гетерогенный катализ. Известно, что ключевым фактором в дальнейшем улучшении функциональности полученного углерода является высокая удельная площадь поверхности. Наиболее распространенный способ получения таких материалов является их синтез из металл-органических координационных соединений путем их разложения при повышенной температуре. Правильно выбранный прекурсор реакции во многом определяет дальнейшие характеристики пористого углерода. Ранее были опубликованы научные работы, в которых сообщалось об успешном синтезе таких материалов [1].

Мы предположили, что если ввести в прекурсор каталитически активный металл (например, никель), то можно достигнуть не только высокой сорбционной способности материала, но и обеспечить его каталитическую активность в реакциях гидрирования.

В ходе настоящей работы были получены металл-органические координационные соединения состава $Ni_xZn_{1-x}L*yH_2O$ (x = 0.1 – 0.5, y = 0 – 2) с различными органическими лигандами (L = bnz_2, mal, ter). Все эти соединения далее были подвергнуты нагреванию в три этапа: 250 °C, 500 °C и 1000 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и двухчасовой выдержкой на каждой стадии. Нагрев проводили в непрерывном токе аргона. Свойства указанных материалов изучали при помощи методов термического анализа, адсорбции N_2, рентгенофазового анализа (рис. 1), рамановской спектроскопии (рис. 2), ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Настоящая работа требует продолжения с целью изучения каталитических и сорбционных свойств описанных выше углеродных материалов, а также рассмотрения других координационных соединений для получения углеродного материала, обладающего наилучшими сорбционными и каталитическими характеристиками.

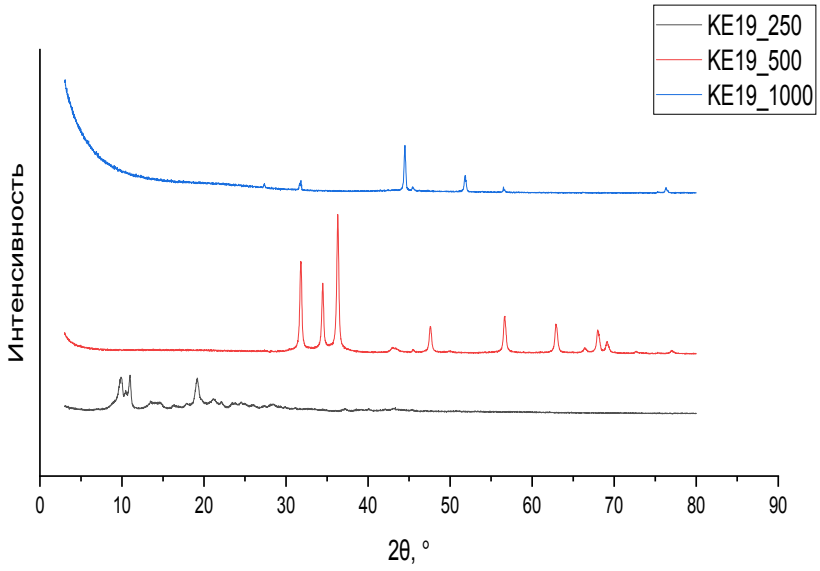


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов нагрева $Ni_{0,1}Zn_{0,9}ter*2H_2O$ при 250 °C (KE19_250), 500 °C (KE19_500), 1000 °C(KE19_1000).

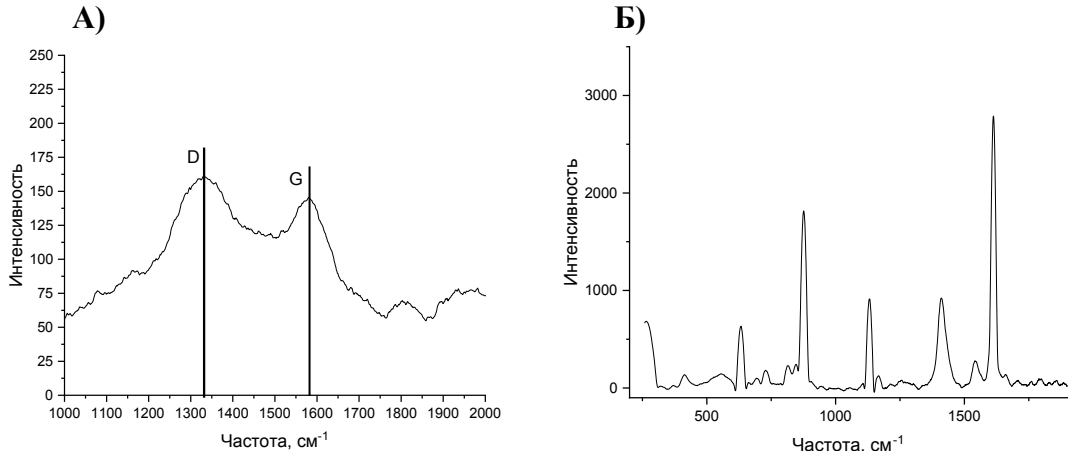


Рис. 2. **А –** Рамановский спектр продукта нагрева при 1000 °C(KE19_1000), **Б –** Рамановский спектр $Ni_{0,2}Zn_{0,8}ter*2H_2O$.

Работа выполнена в рамках госзадания №122012400186-9.

Литература

1. Chuvikov S. V. et al. Micro-mesoporous carbons from non-porous zinc-organic coordination compounds: Synthesis, structure and gas adsorption properties // Carbon. 2024. Vol. 228. 119421.

УДК 544.473-039.63

Палладиевые катализаторы гидродехлорирования диклофенака: влияние природы носителя и содержания Pd

Песоцкий М.Д.,[1] Локтева Е.С.[1]
Студент, 4 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: mpesotskiy2003@gmail.com

Методом влажной пропитки приготовлены катализаторы Pd/Al_2O_3, Pd/SBA-15 с целевым содержанием Pd 0,1 % и 1 %. После предварительного восстановления H_2 в мягких условиях в водной среде (при 30 ºС) в течение 2 ч катализаторы протестировали в гидродехлорировании диклофенака при 30 ºС в присутствии H_2 в реакторе периодического действия. Для катализаторов 0,1Pd/SBA и 1Pd/SBA существенной разницы в активности обнаружено не было, в то время как $1Pd/Al_2O_3$ оказался более эффективным, чем $0,1Pd/Al_2O_3$, что коррелирует с присутствием в его составе гидрида палладия. Скорость превращения ДКФ выше на катализаторах, нанесенных на SBA-15, однако они не обеспечивают полного превращения ДКФ в дехлорированный продукт.

Ключевые слова: диклофенак, гидродехлорирование, палладий, оксид алюминия, SBA.

Очистка воды от микроэкотоксикантов, одним из которых является действующее вещество многих противоспалительных препаратов – диклофенак (ДКФ), является важной экологической задачей. Перспективным способом утилизации диклофенака в сточных водах является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) [1,2]. ГДХ – это экологически чистый процесс с низким энергопотреблением и малым количеством относительно безопасных побочных продуктов.

В данной работе мы синтезировали методом влажной пропитки Pd катализаторы, нанесенные на оксид алюминия (Engelhard, США) и на упорядоченный мезопористый носитель SBA-15, который получали темплатным методом, используя тетраэтилортосиликат и Pluronic123 в качестве темплата. Прекурсором палладия служил нитрат. Далее образцы сушили и прокаливали при 500 ºС.

Способность Pd к восстановлению изучали методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ). ТПВ проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (Унисит, Россия), для этого пропускали через кварцевый реактор смесь 5 % H_2/Ar со скоростью 30 мл/мин. Перед анализом образец предварительно выдерживали при 300 ºС в течение 30 мин в потоке аргона, после чего его снова охлаждали до 30 ºС. ТПВ проводили при нагревании от 30 до 900 ºС со скоростью 10 ºС/мин (рис. 1).

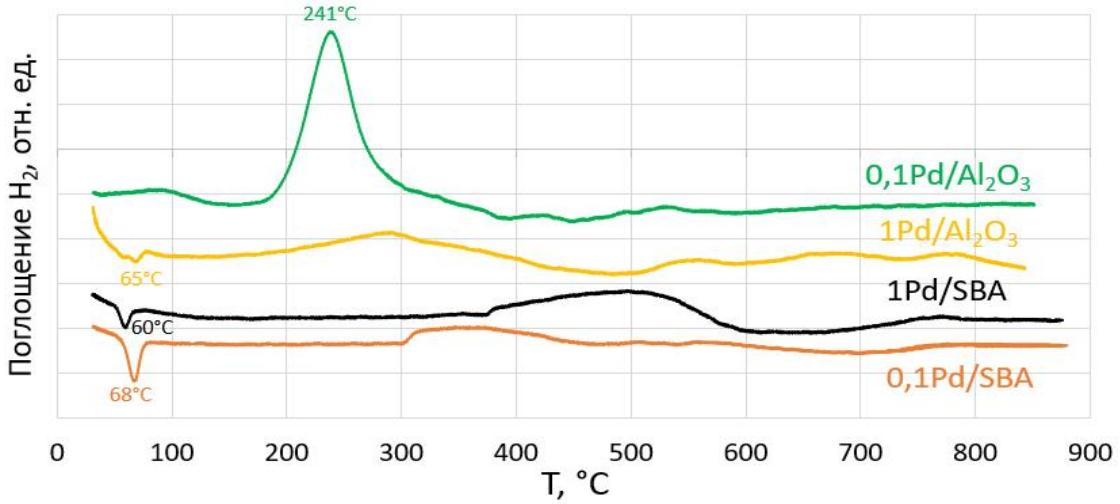


Рис. 1. Профили ТПВ палладиевых катализаторов

На профилях ТПВ трех катализаторов ($1Pd/Al_2O_3$, 0,1 Pd/SBA и 1Pd/SBA) наблюдались пики выделения H_2 при температурах около 60–70 ºС, причем самый большой пик наблюдается на профиле ТПВ $1Pd/Al_2O_3$. Появление пиков в указанной температурной области можно связать с разложением PdH_x, который легко образуется при взаимодействии H_2 с Pd. Наличие этого пика свидетельствует о восстановлении по меньшей мере части PdO при низкой температуре (30 ºС) в ходе заполнения реактора водородом перед началом ТПВ.

Реакцию ГДХ осуществляли при 30 ºС в реакторе периодического действия при постоянной подаче H_2 (0,6 л/ч), C_0(ДКФ)=150 мг/л, V=15 мл, $m_{кат}$=0,05 г. Содержание ДКФ и продуктов его ГДХ (2-(2-хлоранилино)-фенилацетат, 2-анилинофенилацетат) анализировали методом ВЭЖХ (Agilent 1100, колонка Zorbax SB-C18, 35 ºС, УФ-детектор, 278 нм, элюент: 0,1М муравьиная кислота – ацетонитрил (1:1)).

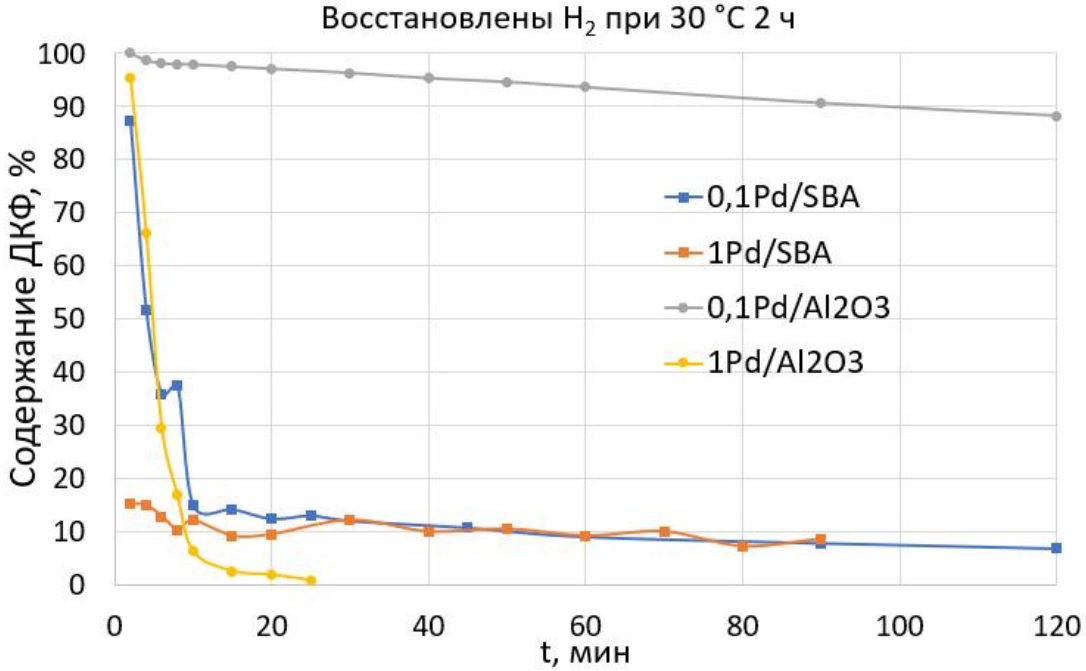


Рис. 2. Кинетические кривые ГДХ ДКФ при 30 ºС

Как видно из рис. 2, максимальная начальная скорость превращения ДКФ наблюдается для 1Pd/SBA, однако затем скорости и степени превращения сравниваются для обоих катализаторов, нанесенных на SBA. На обоих катализаторах, а также в присутствии 0,1Pd/

Al_2O_3 100 % конверсии ДКФ не достигается. Самую высокую степень превращения (100 %) обеспечивает $1Pd/Al_2O_3$, хотя начальная скорость превращения для данного образца совпадает со скоростью ГДХ для 0,1Pd/SBA.

Стоит отметить, что после восстановления в мягких условиях все катализаторы, кроме $0,1Pd/Al_2O_3$, проявили хорошие каталитические свойства, что согласуется с результатами ТПВ-H_2. Вероятно, существенная часть PdO восстанавливается в ходе предварительной обработки водородом. Катализатор $0,1Pd/Al_2O_3$, для которого пика разложения PdH_x на профиле ТПВ не наблюдается, оказался наименее эффективным, что можно связать с малым размером частиц палладия в этом образце.

Авторы выражают благодарность Программе развития МГУ.

Литература

1. Nieto-Sandoval J., Munoz M., de Pedro Z. M., Casas J. A. Application of catalytic hydrodehalogenation in drinking water treatment for organohalogenated micropollutants removal: A review // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 5. P. 100047.
2. Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A. // Appl. Surf. Sci. 2023. Vol. 613. P. 156022.

УДК 544.653.3 544.653.1 661.53 547.872

Синтез гибридного материала на основе CTF-1 и его применение в электрокаталитическом способе получения аммиака

Попов Ф.А., Кузнецова И.И., Захаров В.Н., Культин Д.Ю., Чаркин Д.О., Лебедева О.К., Чернышев В.В., Асланов Л.А., Кустов Л.М.

Студент, 1 курс факультет наук о материалах

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: philipopov2@gmail.com

В работе испытаны методы и подходы для скрининга ковалентных триазиновых каркасов с целью усиления каталитической эффективности востребованной в зеленой химии электрохимической реакции синтеза аммиака из нитратов.

Ключевые слова: ковалентные триазиновые каркасы (CTF), микроволновый синтез (MW), электрохимическая реакция восстановления нитратов (NO_3RR), электрокатализ, экологическая (зеленая) химия

Требования зеленой химии диктуют следующие условия для будущего эффективного синтеза аммиака, который должен заменить энергоемкий процесс Габера-Боша:

- процесс должен происходить при так называемых нормальных условиях (embient conditions – в мировой литературе)
- энергия, затрачиваемая для реализации процесса, должна быть экологически чистой.

Этим условиям соответствуют электрокаталитические и фотокаталитические реакции. Электрокаталитическим процессам в настоящее время уделяется наибольшее внимание. Для синтеза аммиака могут быть применимы следующие три реакции:

$N_2 + H_2O$ + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NRR)

$NO_2^- + H_2O$ + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NO_2RR)

$NO_3^- + H_2O$ + катодный ток на электрокатализаторе $\rightarrow NH_3$ (NO_3RR)

Целевой реакцией может служить NRR, в то время как NO_3RR может служить модельной для поиска эффективных катализаторов, вследствие несложности исполнения и высокой точности определения концентрации продукта после проведения процесса.

С целью быстрого скрининга состава подходящего электрокатализатора нами предложен комплексный подход, включающий синтез гибридного рабочего электрода, способ уменьшения гидрофобности поверхности и электролиз при контролируемом токе. Результатом является получение значений FE – Фарадеевской эффективности (выхода по току), которое можно считать основной характеристикой эффективности NO_3RR.

CTF являются в настоящее время одними из самых перспективных компонентов для создания эффективных электрокатализаторов как NRR, так и NO_3RR как модельного процесса. На примере CTF-1 нами опробован описанный выше подход для быстрого скрининга состава, подходящего электрокатализатора.

Соединение подслоя 2,4-бис([1,1′-дифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазин

синтезировали в микроволновом реакторе в н-октане по реакции Фриделя-Крафтса [1]. ИК-спектр полученного соединения приведен на рис.1. В диапазоне 2800 – 3500 $см^{-1}$ (рис.1) соединение подслоя имеет много OH и NH групп. В ИК-спектре полосы при 1635, 816 и 564 $см^{-1}$ принадлежат триазиновому кольцу, в котором одним из заместителей является группа OH. Экспериментальные данные (элементный анализ и ИК-спектр) позволили предположить структуру, изображенную на рис. 2.

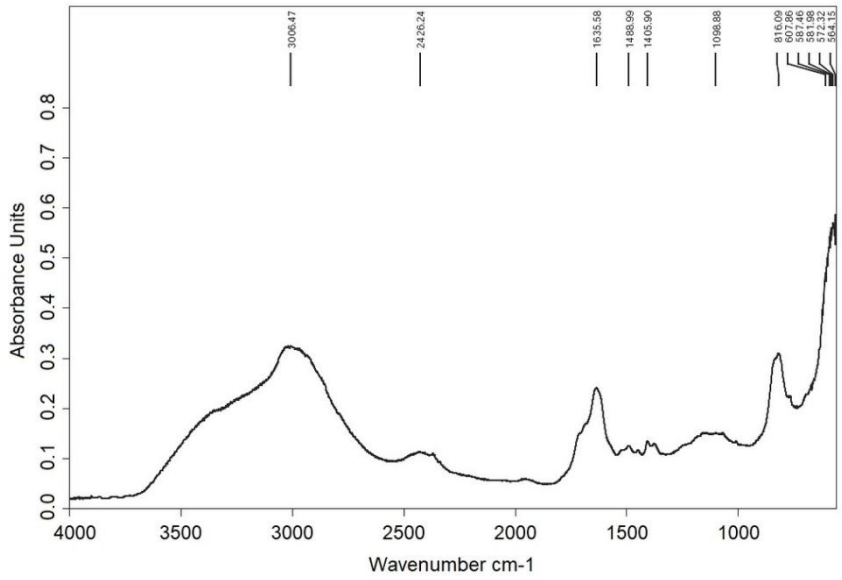


Рис.1. ИК-спектр 2,4-бис([1,1′-дифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазина

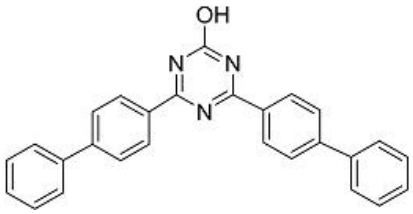


Рис.2. Структура 2,4-бис([1,1′-дифенил]-4-ил)-6-гидрокси-1,3,5-триазина.

Адгезионное соединение CTF-1 синтезировали методом ионотермической циклотримеризации, катализируемой $ZnCl_2$ [2]. Вкратце, DCB (5 г, 39,0 ммоль) и $ZnCl_2$ (5 г, 36.7 ммоль) тщательно перемешивали механически с использованием ступки в сухой камере, заполненной аргоном. Далее полученную смесь загружали в высокотемпературную ампулу из кварцевого стекла (внутренний диаметр ампулы 20 мм, длина трубки 200 мм). Предварительно пустую ампулу прогревали при 200 °C в течение 1 часа. Кварцевую ампулу вакуумировали до остаточного давления $2.5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в течение 20 минут, отпаивали, помещали в вертикальную муфельную печь, нагревали до 400 ° C со скоростью нагрева 2 ° C/мин и выдерживали при 400 ° C в течение 40 ч. После этого кварцевую ампулу охлаждали до комнатной температуры и осторожно вскрывали под вытяжным шкафом при помощи алмазного резака. После синтеза продукт очищали от хлористого цинка, непрореагировавшего мономера (DCB) и других примесей. Черный порошок измельчали в фарфоровой чашке. Тщательно обрабатывали водой под действием ультразвука (4 раза по 10 мин) для удаления основной массы хлористого цинка. Далее материал в течение 15 часов обрабатывался 0,5 М соляной кислотой, дистиллированной водой (2 раза по 40 мл) и этанолом (2 раза по 40 мл), соответственно. Полученный черный порошок сушили при 130 ° C под вакуумом в течение 5 часов. Выход реакции составил 86% в пересчете на исходную массу DCB [2]. Часть препарата обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа. Химический состав препарата, полученного обработкой ультразвуком, ближе к теоретическому, в сравнении с составом препарата, не обработанного ультразвуком (табл.1).

Таблица 1. Элементные характеристики препарата CTF-1.

Элементный состав CTF-1, $C_{12}N_3H_6$	C, %	N, %	H, %	Отношение C/N
Согласно теории	75.00	21.87	3.13	3.43
Экспериментальный препарат, обработка с ультразвуком	71.88	20.68	3.18	3.47
Экспериментальный препарат, обработка без ультразвука	69.10	16.58	3.57	4.17

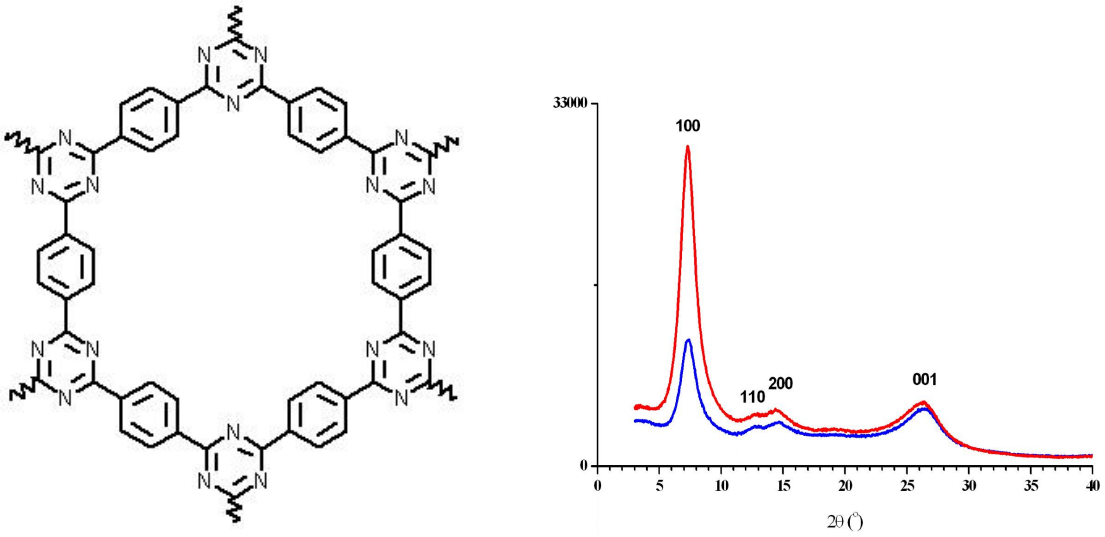


Рис. 3. Фрагмент структуры CTF (слева) и рентгенограмма порошка CTF-1 (справа):
синяя кривая (нижняя) – CTF-1 исходный,
красная кривая (верхняя) – CTF-1_УЗ после обработки ультразвуком.

Таблица 2. Кристаллографические данные и вычисленные положения основных рефлексов препаратов CTF-1 и CTF-1_УЗ.

Вещество	Параметры ячейки, Å		Вычисленные положения основных рефлексов, 2θ, °			
			hkl			
	a = b	*c*	*1 0 0*	*1 1 0*	*2 0 0*	*0 0 1*
CTF-1	13.79(2)	3.377(14)	7.38	12.80	14.79	26.36
CTF-1_УЗ	13.91(2)	3.399(13)	7.32	12.70	14.66	26.19

Обе порошкограммы (рис. 3) хорошо соответствуют данным для CTF-1, представленным Куном с соавторами в 2008 г. [2]. Несмотря на плохую кристалличность образцов, подгонка по Поули [3] с помощью программы MRIA [4] в пространственной группе P6/mmm позволила нам получить приблизительные значения параметров гексагональной элементарной ячейки и рассчитанные положения основных пиков для каждого образца (табл. 2). Размер кристаллов оценивали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе SEM-69-LV фирмы БиОптик с ускоряющим напряжением 30 кВ (рис. 4).

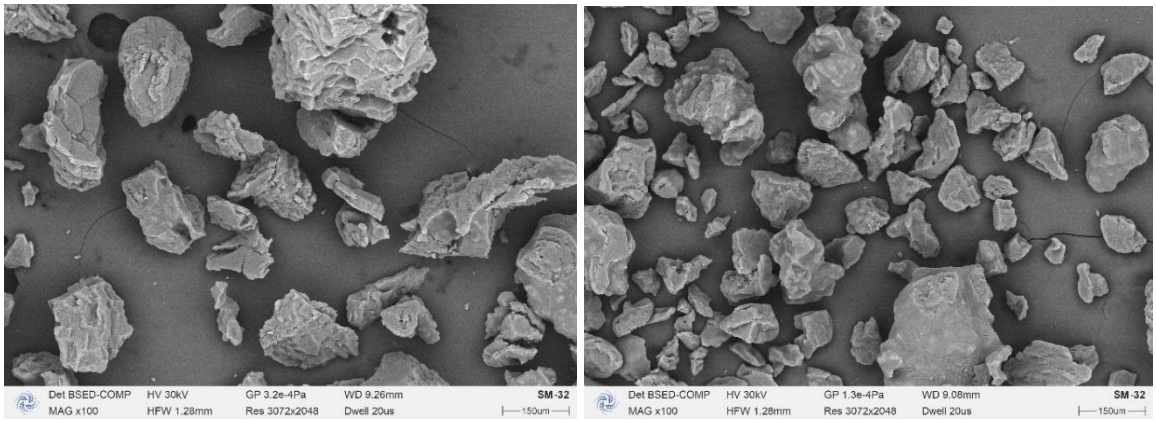


Рис. 4. СЭМ фотографии образцов CTF-1 (слева) и CTF-1_УЗ (справа) при 100-кратном увеличении.

Испытанный модельный катализатор содержал подслой из соединения триазина, основной адгезионный слой CTF-1_УЗ и нанесенные на него наночастицы кластеров меди. Электрохимическими методами получено значение Фарадеевской эффективности (EF = 14 %), что является следующим шагом авторов работы [1]. В ней впервые показано, что каталитическая активность образца с триазиновым слоем и без него одинаковая, но адгезионный слой сообщает электрокатализатору превосходную устойчивость в процессе NO_3RR. Ранее в работе [5] опробована совокупность методов (физико-химических и электрохимических), позволяющих всесторонне изучить образцы и предсказать их свойства.

Выполненное исследование показало эффективность предложенного экспресс-подхода и будет использовано для дальнейшего изучения CTF других типов, не только в качестве компонентов более сложных катализаторов, но и как самостоятельных электрокатализаторов, *не содержащих металлов,* для указанных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта-госзадания №. АААА-А21-121011590083-9. Изучение морфологии образцов выполнено при финансовой поддержке национального проекта "Наука и университеты". Микроволновый синтез образца подслоя выполнен на приборе NOVA 2S (КНР). Электрохимические исследования проводились на приборе Потенциостат-гальваностат PS-20 с модулем частотного анализатора FRA, импеданс 3МГц.

Литература

1. Lebedeva O., Zakharov V., Kuznetsova I. I. et al. Green synthesis of the triazine derivatives and their application for the benign electrocatalytic reaction of nitrate reduction to ammonia // Chemistry - A European Journal. 2024. Vol. 30. e202402075.
2. Kuhn P., Antonietti M., Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. Vol.47. P. 3450-3453.
3. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans // J. Appl. Crystallogr. 1981. Vol. 14. P. 357-361.
4. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. MRIA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 447-451.
5. Kuznetsova I. I., Lebedeva O., Kultin D. et al. Enhancing efficiency of nitrate reduction to ammonia by fe and co nanoparicle-based bimetallic electrocatalyst // Int. J. Molec. Sc. 2024. Vol. 25. N 13. P. 7089.

УДК 544.18

Неадиабатическая динамика возбужденных состояний с использованием высокоточных квантово-химических методов и нейросетевых потенциалов

Радзиковицкий П.М.,[1] Чистиков Д.Н.,[1] Королёв В.В.,[1,2] Фирсов Д.А.,[1] Боченков В.Е.,[1] Боченкова А.В.[1]
Студент, 5 курс специалитета
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, институт искусственного интеллекта, Москва, Россия
E-mail: xmcqdpt2@radzikovitsky.ru

Изучение явлений, происходящих в результате взаимодействия света с биологическими молекулами важно для понимания многих биологических процессов. Для их изучения разработан подход, сочетающий смешанную квантово-классическую молекулярную динамику с нейросетевым потенциалом. Подход использован для исследования фотоиндуцированной молекулярной динамики $CH_2NH_2^+$.

Ключевые слова: неадиабатическая динамика, машинное обучение, нейросетевой потенциал, мультиреференсность, теория возмущений, ретиналь, конические пересечения.

Взаимодействие света с биологическими молекулами занимает центральное место в жизнедеятельности живых организмов. В понимании динамики фотоиндуцированных процессов теоретические исследования играют важную роль, поскольку они могут дать представление о ряде важных физико-химических характеристик этих процессов, например, о каналах релаксации возбужденных состояний. Однако для корректного моделирования необходим правильный выбор метода теории электронного строения. Системы с квазивырожденностью требуют мультиреференсных подходов, учитывающих как статическую, так и динамическую электронную корреляцию. Динамика возбужденных состояний, если используется высокоуровневый квантово-химический метод, требует высоких вычислительных затрат.

В настоящее время усилия многих авторов сосредоточены на создании машинно-обучаемых потенциалов, позволяющих дать сопоставимую точность с квантово-химическими методами, для увеличения доступности таких молекулярно-динамических симуляций. Настоящая работа посвящена разработке вычислительного подхода для исследования сложных молекулярных систем путем сочетания смешанной квантово-классической молекулярной динамики с многоконфигурационной квазивырожденной теорией возмущений (XMCQDPT2) [1].

Для ускорения моделирования используется E(3)-эквивариантный нейросетевой потенциал [2], обученный на данных, полученных с использованием XMCQDPT2 и CASSCF. Разработанная методология была применена для исследования фотоиндуцированной динамики катиона метилениминия $CH_2NH_2^+$ — молекулы, представляющей интерес для астрохимиков за счет своих фотохимических превращений в атмосферах планет Солнечной системы. Выбранный молекулярный ион представляет собой основание Шиффа формальдегида и имеет структурный фрагмент, общий с основанием Шиффа ретиналя — ключевой молекулы для зрения.

Результаты получены с использованием потенциалов, обученных на данных XMCQDPT2/SA(3)-CASSCF(12,12)/aug-cc-pVDZ и SA(3)-CASSCF(12,12)/aug-cc-pVDZ. В ходе фотоиндуцированной динамики отслеживаются три электронных состояния: оптически яркое S_2, темное S_1 и основное S_0. Вероятность вертикального перехода между различными адиабатическими электронными состояниями оценивалась по перекрыванию электронных волновых функций в двух последовательных точках вдоль траектории. Временной интервал между шагами составил 0.2 фс, траектории обрывались спустя 120 фс. Начальные условия генерировались с использованием распределения Вигнера для нормальных мод в основном электронном состоянии при температуре 300 К.

В работе обсуждена динамика изменения заселенностей электронных состояний, описаны каналы релаксации возбужденного состояния, описаны три конических пересечения, оценены времена жизни возбужденных состояний, тщательно проанализированы возможные каналы фотоиндуцированных диссоциации и изомеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-43-00041) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Granovsky A. A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. N 21. 214113.
2. Batzner, S., Musaelian, A., Sun, L. et al. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials // Nat Commun. 2022. Vol. 13. 2453.

УДК 544.478.01, 544.478.02

Перспективы использования смешанного Ce-Zr оксида в качестве носителя для катализатора синтеза метанола из CO_2

Рассолов А.В.,[1] Марков П.В.,[1] Баева Г.Н.,[1] Коляденков А.Р.,[1] Стахеев А.Ю.[1]
Научный сотрудник лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами ИОХ РАН
[1] Институт Органической Химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва
E-mail: rav@ioc.ac.ru

На примере PdIn-интерметаллида показана перспективность использования смешанного Ce-Zr оксида в качестве носителя для катализатора гидрирования CO_2 в метиловый спирт. На основании результатов комплексного физико-химического исследования установлены ключевые факторы, определяющие эффективность катализатора, в числе которых высокая однородность интерметаллических наночастиц, развитая пористая структура и особенности строения гетероатомных Pd-In активных центров. Их совокупный вклад способствует высокому выходу метанола при температуре проведения процесса 250-280 °C. В результате достигается значительно более высокий выход метанола, чем на Pd-In катализаторах, нанесенных на индивидуальные CeO_2 или ZrO_2.
Ключевые слова: интерметаллиды, наночастицы, PdIn, метанол, гидрирование CO_2

В настоящее время метанол заслуженно считается одним из наиболее востребованных нефтехимических продуктов, что обусловлено широким спектром возможностей его использования в различных областях человеческой деятельности. В современном мире он рименяется не только как энергоноситель, но и как эффективная высокооктановая добавка для жидкого топлива. Кроме того, метанол активно используют в качестве строительного блока для синтеза различных соединений, в числе которых формальдегид, метил-трет-бутиловый эфир, диметиловый эфир, уксусная кислота, хлорметан, метилметакрилат, а также ароматические соединения.

Промышленное получение метанола в настоящее время основано на каталитическом гидрировании смеси CO_2 и CO в условиях высокого давления (4.5-10 МПа) и относительно низких температур (200-280 °C) с использованием трехкомпонентного катализатора $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Ключевым источником атомов углерода в этом процессе является молекула CO_2. Участие молекулы CO сводится к необходимости снижения количества одного из побочных продуктов реакции - адсорбированной воды. В условиях гидрирования CO_2 для катализатора характерна средняя активность и чрезвычайно низкие селективность и стабильность работы. Указанные недостатки обусловлены влиянием устойчивости молекулы исходного реагента, а также постепенным спеканием наночастиц катализатора и последующим ингибированием процесса вследствие образования воды. Снижению селективности в условиях высоких температур также способствует интенсивное протекание термодинамически более выгодных конкурентных реакций обратной конверсии водяного газа и метанирования. Некоторые ограничения в условия эксплуатации традиционного Cu-Zn катализатора также вносит его склонность к пирофорности.

Несмотря на это, каталитическая конверсия CO_2 в продукты с высокой добавочной стоимостью, такие как метанол, является одним из магистральных направлений современных научных исследований. Их актуальность обусловлена высокой техногенной нагрузкой на окружающую среду, а также необходимостью снижения эмиссии парниковых газов. В этой связи вопрос разработки альтернативного катализатора синтеза метанола из диоксида углерода стоит весьма остро.

В течение последних двух десятилетий большое число работ посвящено поиску оптимальной каталитической композиции. Значительные успехи достигнуты в разработке нанесенных катализаторов на основе интерметаллических наночастиц, таких как PdIn, которые обладают значительно большей стабильностью и устойчивостью к спеканию, чем традиционные Cu-Zn катализаторы. Их эффективность зависит от ряда факторов, ключевыми из которых являются методика приготовления, условия восстановительной обработки, а также подбор оптимального носителя. Наиболее часто в качестве носителей применяются традиционные оксидные подложки (Al_2O_3, SiO_2 или TiO_2), использование которых обеспечивает формирование однородных интерметаллических наночастиц.

Цель данного исследования заключается в изучении принципиальной возможности использования в качестве носителя смешанных оксидов, а также в выявлении взаимосвязи структурных особенностей используемого носителя и каталитических характеристик в синтезе метанола из CO_2. Для проведения сравнительного исследования в рамках этой работы методом совместной пропитки носителя растворами нитратов соответствующих металлов приготовлены три катализатора на основе PdIn-наночастиц. В качестве носителей использованы ZrO_2 (S_{BET}=12 $м^2/г$, «Sigma Aldrich», Германия), CeO_2 (S_{BET}=6 $м^2/г$, ООО «ХимКрафт», Россия) и смешанный носитель C-20Z (CeO_2:ZrO_2=80:20, S_{BET}=60 $м^2/г$, ООО “Экоальянс”, Россия). Массовое содержание металлов, подобранное на основании стехиометрии наиболее термодинамически стабильного интерметаллида (Pd:In=1:1), составляет 2.5 масс % Pd и 2.7 масс % In. Структурные и морфологические характеристики синтезированных катализаторов оценивали согласно результатам комплексного физико-химического исследования методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии адсорбированного CO (ИК-CO), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота.

На Рис. 1*а* представлены дифрактограммы PdIn-катализаторов в диапазоне углов 2Θ=30–60 °, полученные методом РФА. Установлено, что дифракционная картина PdIn/ZrO_2 характеризуется множеством рефлексов (максимумы при 31.5 °, 34.2 °, 34.5 °, 35.4 °, 36.1 °, 38.8 °, 40.9 °, 45.0 °, 45.7 °, 49.3 °, 50.3 °, 50.6 °, 54.0 °, 55.6 °, 57.4 ° и 58.0 °), которые относятся к моноклинной структуре носителя ZrO_2 (ICDD №78-27). Широкое плечо в интервале от 38.9 ° до 40.0 ° может свидетельствовать о формировании интерметаллических PdIn наночастиц. В случае PdIn/CeO_2 обнаружено пять сигналов: интенсивные узкие рефлексы при 33.2 °, 47.6 °, 56.5 ° и 59.3 ° относятся к кристаллической кубической решетке CeO_2 (ICCD №43–1002). Рефлекс при 39.4 ° указывает на образование интерметаллида. CeO_2. На дифрактограмме PdIn/C-20Z помимо характеристических сигналов кубической кристаллической решетки CeO_2, идентифицирован широкий пик с максимумом 39.5 °. Необходимо отметить, что низкая интенсивность сигналов интерметаллида Pd_1In_1 может указывать на инкапсуляцию наночастиц в поверхность носителя вследствие возможного проявления эффектов сильного взаимодействия «металл – носитель», что, согласно литературным данным, характерно для оксидов церия.

Анализ поверхностной структуры методом ИК-CO показал, что для исследуемых PdIn-катализаторов характерно формирование центров адсорбции, состоящих лишь из одного атома Pd (линейная адсорбция). Так на спектрах образцов PdIn/ZrO_2 и PdIn/CeO_2 присутствуют несимметричные широкие полосы поглощения (п.п.) линейной адсорбции с максимумами при 2075 и 2073 $см^{-1}$ соответственно. Сигналов, указывающих на наличие центров адсорбции, положение которых соответствует валентным колебаниям молекулы CO, координированной с несколькими поверхностными атомами Pd, (мультиатомная адсорбция) не обнаружено. В случае PdIn/C-20Z п.п. имеет более симметричную форму и смещена в направлении меньших волновых чисел (2064 $см^{-1}$) относительно образцов на индивидуальных носителях. Наблюдаемое смещение может быть обусловлено увеличением электронной плотности на атоме Pd в результате ее перераспределения. Этот процесс, в свою очередь, усиливает донирование электронной плотности на разрыхляющие орбитали молекулы CO и снижает частоты валентных колебаний связи «углерод - кислород».

Некоторый вклад в наблюдаемый сдвиг также может вносить и уменьшение взаимодействия между адсорбированными молекулами CO в результате увеличения расстояния между соседними атомами Pd. Этот результат в совокупности с данными РФА указывает на формирование в случае PdIn/C-20Z термодинамически более стабильных интерметаллических наночастиц с поверхностной структурой гетероатомных центров, состоящих из атома Pd и соседнего атома In.

Исследование образцов методом ПЭМ показало преимущественное образование большого числа наночастиц округлой формы, равномерно распределенных по поверхности носителей. Исключение составляет $PdIn/CeO_2$, на микрофотографиях которого наночастицы имеют неправильную форму и распределены в хаотичном порядке. Анализ гистограмм распределения по размерам показал, что для всех образцов распределение имеет мономодальный характер, максимум которого варьируется от 5.8 нм (PdIn/C-20Z) до 6.5-6.6 нм ($PdIn/CeO_2$ и $PdIn/ZrO_2$).

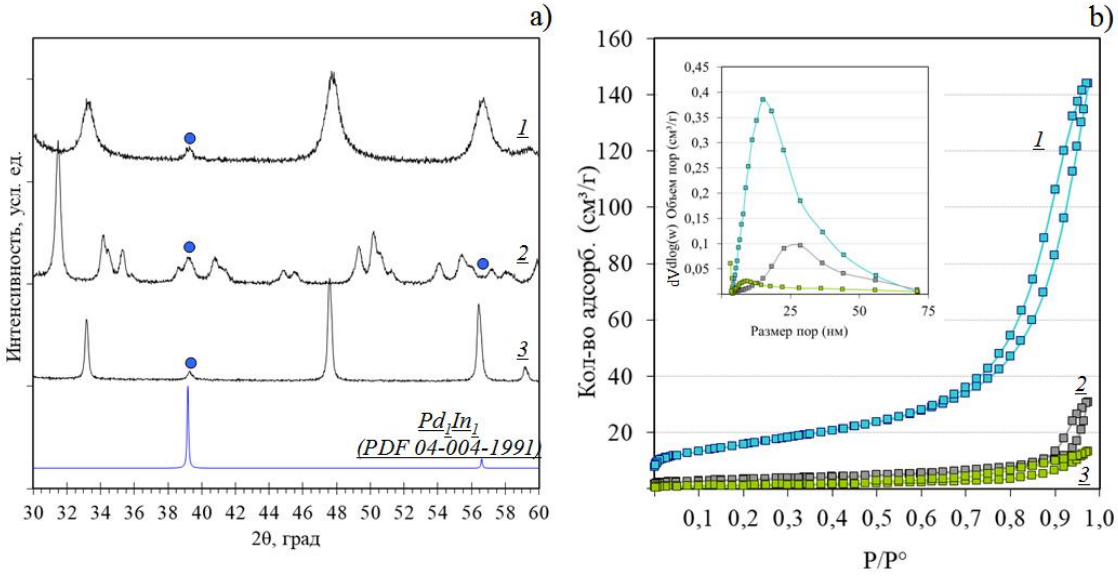


Рис. 1. Дифрактограммы (*a*) и кривые адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам (*b*), полученные для, PdIn/C-20Z (1), $PdIn/ZrO_2$ (2) $PdIn/SiO_2$ (3).

Особенности пористой структуры синтезированных образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (Рис. 1*b*). Анализ формы изотерм адсорбции-десорбции показал, что по классификации ИЮПАК исследуемые интерметаллические образцы относятся к мезопористым материалам типа IV. Форма петли гистерезиса соответствует типу H1 по классификации де-Бура, что свидетельствует о преобладании пор цилиндрической формы. Исследование удельной площади поверхности методом BET позволяет заключить, что поверхность образца PdIn/C-20Z составляет 56 $м^2/г$, что значительно превосходит эту величину для образцов на индивидуальных носителях ZrO_2 и CeO_2 (11 и 5 $м^2/г$ соответственно). Примечательно, что средний размер пор для всех трех образцов практически идентичен и составляет от 15.9 нм в случае PdIn/C-20Z до 16.5-17.0 нм в случае $PdIn/ZrO_2$ и $PdIn/CeO_2$. В то же время объем пор существенно отличается и составляет 0.22, 0.05 и 0.02 $м^3/г$ соответственно. Таким образом, можно заключить, что катализатор PdIn/C-20Z обладает развитой пористой структурой, что может положительно сказаться на массопереносе в ходе целевого процесса синтеза метанола.

Каталитические характеристики синтезированных образцов исследованы на проточной каталитической установке «УлКат-1М» в трубчатом реакторе в следующих условиях: температура 220-310 °C (шаг-30 °C), давление 35 бар, H_2 : CO_2=3:1, объемная скорость-3000 мл/($г_{кат}$ ч), загрузка катализатора-1 г. Анализ состава реакционной смеси проводился в режиме «он-лайн» методом газовой хроматографии. Расчет значений конверсии CO_2 (X_{CO2}),

селективности (S_{MeOH}) и выхода по метанолу (η_{MeOH}) в каждой температурной точке осуществлялся на основании результатов последовательного анализа трех проб. При расчете выхода учитывалось общее содержание металлов в образце ($г_{MeOH}/г_{Pd+In}$ ч).

Основные результаты представлены в таблице 1. Установлено, что наименее эффективно процесс протекает на образце $PdIn/ZrO_2$. Так в среднетемпературном интервале процесса (250-280 °C) конверсия составляет 1.9-4.6 %, а выход метанола не превышает 0.46 $г_{MeOH}/г_{Pd+In}$ ч. Образец $PdIn/CeO_2$ превосходит по активности аналог на ZrO_2 в 1.5-2 раза вплоть до 280 °C. Согласно литературным данным CeO_2 является частично восстанавливаемым оксидом. В условиях высокотемпературных (500 °C) восстановительных обработок некоторая доля фазы CeO_2 может переходить в Ce_2O_3. Также отмечается, что восстановление катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, индуцирует взаимодействия типа «металл-носитель», способствующие росту активности в гидрировании оксидов углерода. Также примечательно, что независимо от температуры процесса селективность катализаторов на индивидуальных носителях практически идентична. Использование в качестве носителя смешанного оксида С-20Z способствует резкому увеличению как активности, так и выхода по метанолу, который уже при 250 °C составляет 0.73 $г_{MeOH}/г_{Pd+In}$ ч, что значительно превосходит показатели образцов сравнения на индивидуальных носителях. Предположительно, одна из причин этого может заключаться в отсутствии диффузионных затруднений. Средний размер пор и их объем способствует эффективному массообмену и отводу одного из основных побочных продуктов реакции-воды, что в результате позволяет избежать постепенной дезактивации катализатора.

Таблица 1. Каталитические характеристики синтезированных образцов

Катализатор	X_{CO2}, %		S_{MeOH}, %		η_{MeOH}, $г_{MeOH}/г_{Pd+In}$ ч	
	250 °C	280 °C	250 °C	280 °C	250 °C	280 °C
PdIn/C-20Z	9.3	15.2	38	23	0.73	0.72
$PdIn/CeO_2$	3.9	7.9	59	47	0.48	0.77
$PdIn/ZrO_2$	1.9	4.6	59	49	0.24	0.46

Таким образом, можно заключить, что использование смешанного оксида С-20Z в качестве носителя для катализатора синтеза метанола из CO_2 позволяет получать целевой продукт с высокой эффективностью и в условиях низких температур процесса. Результаты комплексного сравнительного исследования структурных особенностей позволяют предположить, что этот результат является следствием совокупного влияния ряда факторов. В их числе высокая однородность интерметаллических наночастиц, развитая пористая структура и строение гетероатомных Pd-In активных центров. Положительное влияние также могут оказывать эффекты сильного взаимодействия «металл-носитель», наличие которых подтверждается данными РФА и ИК-СО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00510).

УДК 681.3.547.0.5.

Нанокремний, стабилизированный лигандами: влияние пучка высокоэнергетических протонов на люминесцентные свойства

Романтеева Е.П.[1], Лагов П.Б.[1], Асланов Л.А.[2], Зайцев В.Б.[2], Захаров В.Н.[2], Кудрявцев И.К.[2], Сенявин В.М.[2]

Аспирантка, НИТУ МИСИС

[1]Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Москва, Россия

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: elenaromanteeva27@gmail.com

Химическими методами снизу вверх были синтезированы кремниевые нанопорошки с азотгетероциклическим карбеном (NHC) и бутилом в качестве стабилизирующих лигандов. Для получения распределения наночастиц по размерам была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Были исследованы спектры фотолюминесценции [ФЛ] и инфракрасного [ИК] поглощения) образцов на разных этапах облучения высокоэнергетическими протонами (22,5 МэВ). Обсуждаются основные механизмы радиационно-индуцированных изменений оптических свойств образцов нанокремния.

Ключевые слова: высокоэнергетические протоны, нанокремний, люминесценция, радиационные дефекты, бутил, гетероциклический карбен, ИК-спектроскопия, ПЭМ.

Несмотря на то, что кремниевая микро- и наноэлектроника сегодня очень хорошо развита, в ней еще остается много нерешенных вопросов, что стимулирует дальнейшие интенсивные исследования в этой области. Весьма актуальным является изучение радиационного отклика различных материалов, в особенности полупроводниковых, являющихся основой различных полупроводниковых устройств, применяемых как в космических аппаратах, так и в объектах атомной энергетики, в частности, роботизированных системах, действующих в условиях ликвидации последствий аварий на атомных электростанциях (Чернобыль, Фукусима и т.д) [1, 2].

Особый интерес представляет изучение квантовых точек, которые могут быть синтезированы методами снизу вверх (bottom up) или сверху вниз (top down), и являться «рабочим телом» различных приборных структур. Как хорошо известно, нанообъекты такого масштаба (диаметром 1-10 нм) склонны к агрегации. Одним из возможных методов стабилизации этих частиц является покрытие (функционализация) их поверхности лигандами различной природы. Модификация свойств подобных объектов может эффективно производиться с помощью технологического облучения различными высокоэнергетическими частицами на ускорителях с энергией в десятки МэВ.

В настоящей работе мы изучаем влияние облучения пучком протонов высокой энергии (20 МэВ) на изменение свойств наночастиц кремния, стабилизированых бутилом или азот-гетероциклическим карбеном (NHC).

В дальнейшем мы будем использовать обозначения $(C_4H_9)_m$-nc-Si_n, образец 1, и $(NHC)_m$-nc-Si_n, образец 2. Наночастицы с бутилом или NHC на поверхности были синтезированы с использованием ранее разработанных процедур [3,4]. Лиганды обычно покрывают 17–20% площади поверхности наночастиц, что определено химическим анализом и РФЭС.

Исследование наночастиц кремния проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводилось на приборе JEOL JEM 2100F/Cs (JEOL Co. Ltd.) с электронно-эмиссионной пушкой (ЭЭП), оснащенной корректором сферической аберрации CEOS GmbH (Германия), энергетическим фильтром Tridiem и анализатором спектра потерь энергии электронов Gatan Inc. (США). Образцы исследовались

в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 300 кВ. Химический состав образцов определялся методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDAX, США).

Спектры флуоресценции, а также спектры возбуждения флуоресценции изучались с помощью флуоресцентного спектрометра Perkin-Elmer LS 55. ИК-спектры как выделенных из дисперсии и высушенных порошков исходных образцов, так и облученных образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с разрешением 1 см−1, с усреднением сигнала по 32 сканам.

Облучение протонами производили на линейном ускорителе И-2, являющемся инжектором кольцевого ускорителя на энергию до 10 ГэВ. Ускоритель И-2 успешно используется для регулирования характеристик быстродействия силовых приборов [5], изучения свойств дефектов с глубокими уровнями в новых широкозонных полупроводниковых материалах на основе Ga_2O_3 [6,7] и детекторах влажности с гибридной структурой [8].

Средний размер наночастиц кремния для порошка образца I составляет 2,5 нм, а для наночастиц порошка образца II — 1,8 нм. ИК-спектры образцов приведены на рис. 1-2. Как видно из рис.1, ИК-спектры Bu_m-nc-Si_n образцов, облученных протонами, практически совпадают с ИК-спектром исходного образца. По-видимому, бутильные радикалы остаются “пришитыми” к поверхности наночастиц кремния после облучения высокоэнергетическими пучками протонов.

Напротив, облучение протонами образцов $(NHC)_m$-nc-Si_n (рис. 2) приводит к заметному изменению ИК-спектров: их анализ позволяет сделать вывод о разрушении органического лиганда.

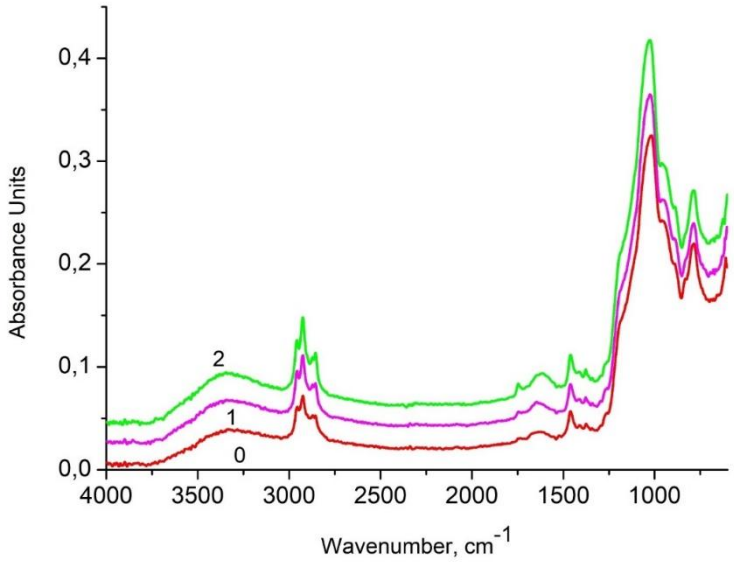
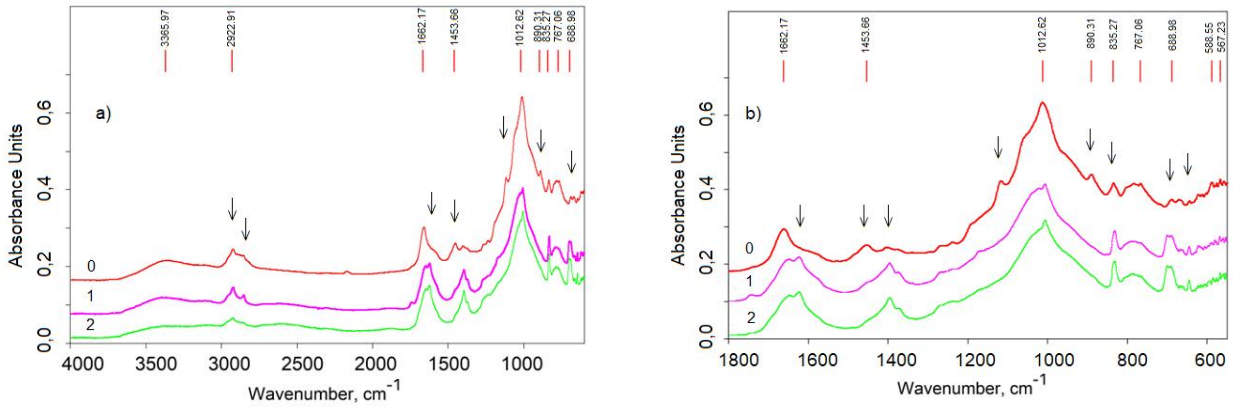


Рис. 1. Спектры пропускания: линии 0, 1 и 2 для Bu_m-nc-Si_n:
0, до; 1 и 2, после протонно-лучевой обработки
(1-1,3x10^{14} p/cm^2; 2- 4x10^{14} p/cm^2)



А **Б**

Рис. 2. Спектры поглощения: 0,1 и 2 для $(NHC)_m$-nc-Si_n: 0, до; 1 и 2, после протонно-лучевой обработки (1- Ф=1,3x10^{14} p/cm^2; 2- Ф= 4x10^{14} p/cm^2). Представлены спектры поглощения в спектральных диапазонах 4000 – 550 $см^{-1}$ (**А**) и 1800 – 550 $см^{-1}$ (**Б**).

Спектр флуоресценции кремниевых наночастиц достаточно сильно меняется при смене лигандов, покрывающих поверхность наночастиц. В результате исследования спектров возбуждения люминесценции для каждого типа используемых наночастиц, стабилизированных лигандами, была выбрана длина волны для наиболее эффективного возбуждения флуоресценции. Далее были исследованы спектры флуоресценции при возбуждении на выбранных длинах волн. Нами были изучены спектры фотолюминесценции образцов до и после обработки протонным пучком. Результаты представлены на рисунках 3 и 4.

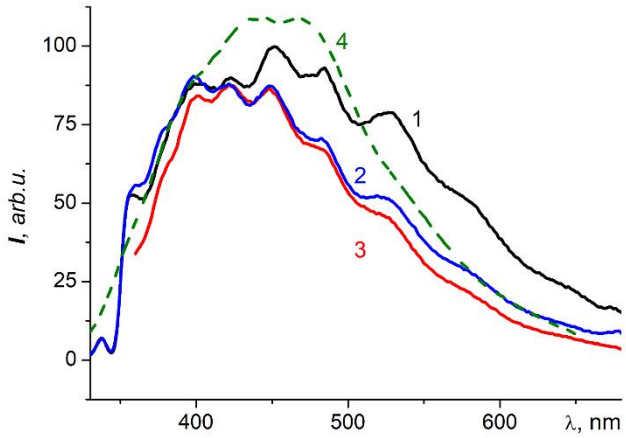


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции Bu_m-nc-Si_n (I):
1 — сухие наночастицы до обработки,
2 — сухие наночастицы после обработки протонным пучком (Фр=1,3×10^{14} $см^{-2}$),
3 — сухие наночастицы после обработки протонным пучком (Фр=4×10^{14} $см^{-2}$),
4 — наночастицы в суспензии без обработки.

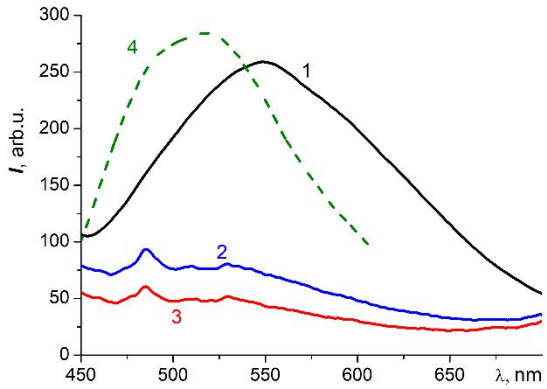


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции $(NHC)_m$-nc-Si_n (II): 1 – сухие наночастицы до обработки, 2 – сухие наночастицы после обработкипротонным пучком (Фр=1,3×10^{14} $см^{-2}$), 3 – сухие наночастицы послеобработки протонным пучком (Фр=4×10^{14} $см^{-2}$); 4 – наночастицы всуспензии без обработки. Длина волны возбуждения λ_{ex} = 420 нм.

Таким образом, в работе рассмотрено влияние высокоэнергетических протонов с энергией 22,5 МэВ на фотофизические свойства порошков нанокремния, стабилизированных лигандами различной природы (NHC или бутилами). Отмечено, что с увеличением времени облучения протонами интенсивность люминесценции порошков нанокремния существенно уменьшается, а при покрытии наночастиц кремния лигандами типа NHC скорость уменьшения флуоресценции выше, чем у образцов нанокремния, покрытых бутилом.

Литература

1. Sobolev N. A. Radiation Effects in Quantum Dot Structures, in Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices. In: Photonics and Electronics / ed. M. Henini, Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 392–447.
2. Çalişkan B., Çalişkan A. C. Interaction With Matter of Ionizing Radiation and Radiation Damages (Radicals), in: Ionizing Radiation Effects and Applications / ed. B. Djezzar, London: IntechOpen, 2018, p. 135.
3. Kamyshny A. L., Zakharov V. N., Zakharov M. A., et al. Photoluminescent Silicon Nanocrystals Stabilized by Ionic Liquid // J. Nanopart Res. 2011. Vol. 13. N 5. P. 1971–1978.
4. Aslanov L. A., Zakharov V. N., Pavlikov A. V., Savilov S. V., Timoshenko V. Y., Yatsenko A. V. Synthesis and Properties of Nanosilicon Stabilized by Buthyl and Perfluorobuthyl Ligands // Russ. J. Coord. Chem. / Koord. Khim. 2013. Vol. 39. N 6. P. 427–431.
5. Lagov P. B., Drenin A. S., Zinoviev M. A. Proton-Irradiation Technology for High-Frequency High-Current Silicon Welding Diode Manufacturing // J. Phys. Conf. Ser. 2017. Vol. 830. N 1. P. 012152.
6. Polyakov A. Y., Shchemerov I. V., Vasilev A. A., et al. 1 GeV proton damage in β-Ga_2O_3 // J. Appl. Phys. 2021. Vol. 130. N 18. P. 185701.
7. Polyakov A. Y., Nikolaev V. I., Meshkov I. N., et al. Point Defect Creation by Proton and Carbon Irradiation of α-Ga_2O_3 // J. Appl. Phys. 2022. Vol. 132. N 3. P. 035701.
8. Shchemerov J. V., Legotin S. A., Lagov P. B., et al. Radiation Effect on the Polymer-Based Capacitive Relative Humidity Sensors // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54. N 8. P. 2871–2876.

УДК 546.65, 567.742

Инкапсуляция ионов лантаноидов структурно жесткими металлокриптатами Ni(II) с L-валином

Саварец А.Р.,[1] Карманов А.Д.,[2] Логвиненко Ю.В.,[3] Новикова Е.А.,[3] Долженко В.Д.[1,3]
Аспирант, 2 год обучения
[1]Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской Академии наук, Москва, Россия
[2]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Высший химический колледж Российской академии наук, Москва, Россия
[3] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru

Синтезирована серия новых металлокриптатов лантаноидов(III) и никеля (II) $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6][An]_3$ с L-валином (Ln = La-Gd, HVal = L-валин, An = BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, NO_3^-, I^- и I_3^-). Показано, что стабильность комплексов зависит от природы аминокислоты и предположительно связана с изменением индуктивного эффекта радикала аминокислоты. Определены шаровые упаковки комплексов с различными аминокислотами и установлены анионные предпочтения. В отличие от ранее полученных комплексов с глицином и аланином, комплексы с L-валином в основном осаждаются малыми неорганическими ионами, что позволило использовать $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ для селективного извлечения лантаноидов (III) начала ряда из раствора.

Ключевые слова: металлокриптат, лантаноиды, комплексы, редкоземельные элементы, спектроскопия, никель, электронная спектроскопия поглощения, рентгеноструктурный анализ.

Близкие ионные радиусы лантаноидов в одной и той же степени окисления затрудняют их разделение. Классическое дробное разделение может стать эффективным методом, если существует значительная разница в устойчивости двух соединений соседних лантаноидов. Такими соединениями могут быть 4f-комплексы с краун-эфирами и 3d-4f металлокрауны, которые рассматриваются как потенциальные реагенты для извлечения РЗЭ благодаря их капсулярной и мицеллоподобной структуре. Вероятно, металлокриптаты могут обладать еще большей селективностью к ионам лантаноидов, по аналогии с органическими криптатами.

3d-4f гетерометаллические комплексы $[LnNi_6(AA)_{12}]^{3+}$ (AA – аминокислота) также относятся к классу металлокриптатов (рис. 1) и имеют повторяющийся мотив [M–O–C–O], значительно изменяют свою устойчивость для различных РЗЭ и могут быть синтезированы из простых строительных блоков, таких как аминокислоты и нитраты лантаноидов и никеля. Нами ранее показано на примере комплексов с аланином, что устойчивость таких соединений уменьшается в ряду лантаноидов. Однако причины влияния природы аминокислоты на свойства комплексов в литературе не обсуждались. Кроме того, в литературе отсутствуют данные о форме существования гетерометаллических комплексов в растворе.

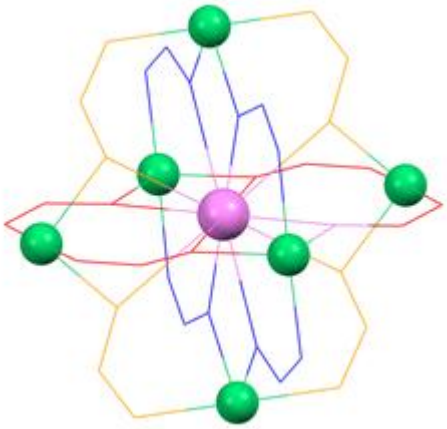


Рис 1. Криптандная структура октаэдрических комплексов $[LnNi_6(AA)_{12}]^{3+}$

В отличие от наших предыдущих работ [1-3], целью настоящей работы является синтез и физико-химическое исследование комплексов $[LnNi_6(Val)_{12}]^{3+}$, содержащих крупный алифатический радикал. Основными задачами настоящего исследования были определение структур некоторых соединений, исследование стабильности комплексов в ряду лантаноидов, оптических свойств и состава комплексов в растворе, а также возможность применения металлокриптатов с L-валином для селективного извлечения легких лантаноидов из раствора.

Для синтеза комплексных катионов $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ смешивали метанольные растворы нитратов лантаноидов и стехиометрическое количество навески валината никеля. После добавления растворов осадителей выпадал мелкодисперсный поликристаллический осадок комплексов $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6][An]_3$ (An^- – анион). Полученные образцы были исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА), электронной абсорбционной спектроскопии (ЭСП), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии с ионизационным электрораспылением (ESI-MS) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ISP-MS).

Гетерометаллический комплекс $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ стабилен для лантаноидов от La до Eu в метаноле. Одними из движущих сил реакции являются хелатный и макроциклический эффекты. По данным ЭСП для Ln = La–Nd доминирует комплексная форма $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$. В образцах с Ln = Sm, Eu, напротив, присутствуют обе комплексные формы, а именно гетерометаллический комплекс $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ и исходный $NiVal_2$.

В таблице 1 приведены условные константы устойчивости комплексов $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ (Ln = Nd–Eu). Устойчивость металлокриптатов $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ падает в ряду лантаноидов.

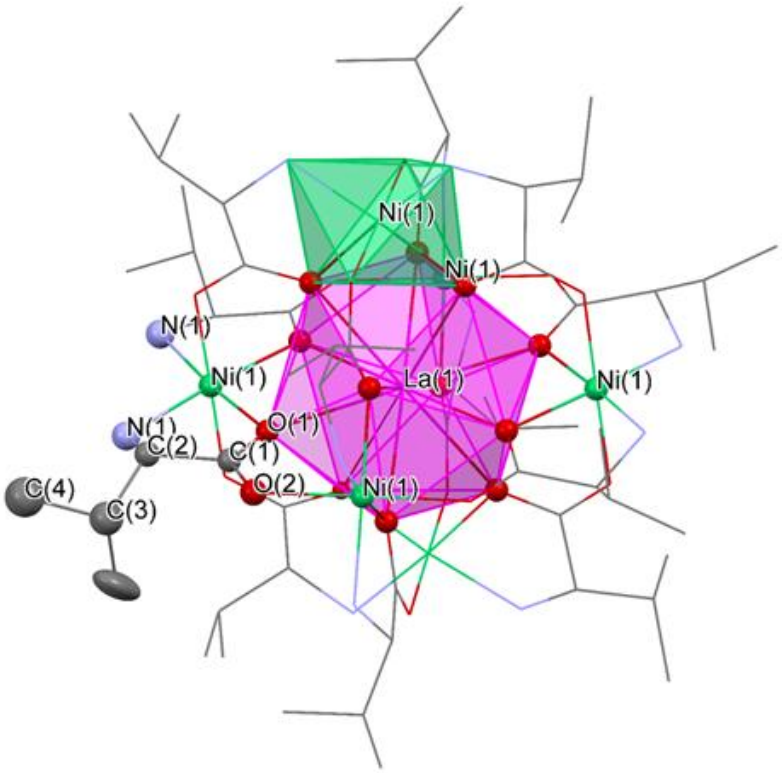
Таблица 1. Условные константы устойчивости $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ (25 ˚C, метанол).

Ln	$lgK_{усл.}$
Nd	16.2±0.7
Sm	11.4±0.2
Eu	8.71±0.04

Электронные спектры поглощения и ДО комплекса $[La\{Ni(Val)_2\}_6](ClO_4)_3$ практически идентичны. Таким образом, в твердом состоянии и в растворе координационный полиэдр никеля одинаковый. Также по данным электронной спектроскопии обнаружено увеличение Δ_o комплекса $[La\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ относительно валината никеля, что связано с ростом силы поля лигандов за счет замены воды на мостиковую карбоксильную группу валина и приближением лиганда к атому никеля, показанное методом РСА. Данные масс-спектров также подтверждают, что гетерометаллический катион $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ устойчив в растворе.

По данным РФА, все соединения с анионами BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, I^-, NO_3^- изоструктурны. По данным РСА, в комплексе $[La\{Ni(Val)_2\}_6](NO_3)_3$ атом лантаноида находится в центре икосаэдра из атомов кислорода аминокислот. Двенадцать лигандов валина выступают в роли бидентантно-мостиковых. Шесть атомов никеля располагаются вокруг атома лантаноида в вершинах октаэдра. Атомы никеля имеют псевдо-октаэдрическое координационное окружение, в экваториальной позиции окружены двумя атомами азота N(1) валина, связанными монодентантно, и двумя мостиковыми атомами кислорода O(1) карбоксильной группы валина, дополнительно координирующимися к атому лантаноида (рис. 2). В аксиальной позиции расположены атомы кислорода O(2), связывающие каркас Ni_6Val_{12} воедино.

Рис. 2. Структура комплексного катиона $[La\{Ni(Val)_2\}_6](NO_3)_3$



По данным РФА параметры элементарной ячейки *a* комплексов в ряду лантаноидов практически не меняются, однако кристаллические радиусы лантаноидов по сравнению с параметром элементарной ячейки *a* варьируются в ряду значительно сильнее. По аналогии с нашими предыдущими результатами [1-3] мы связываем это с тем, что катионный комплекс $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ обладает жесткой икосаэдрической полостью LnO_{12}. Его внутренние длины связей Ni–O и расстояния Ln–O и Ln–Ni практически не зависят от природы иона лантаноида.

Комплексы Gly стабильны в метаноле в ряду La–Pr, а комплексы Ala – от La до Nd. В данной работе комплексы $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ в метаноле стабильны в ряду La–Eu. Комплекс $[La\{Ni(Val)_2\}_6](NO_3)_3$ имеет больший внутренний угол O(1)–Ni(1)–O(1) и меньшее расстояние Ln–Ni по сравнению с комплексами аланина и глицина (рис. 3), несмотря на то, что структуры всех трех комплексов на качественном уровне одинаковы. Показанная разница крайне мала, но это единственные параметры, по которым наблюдаются значимые различия. Единственное отличие валина от аланина или глицина заключается в повышенном индуктивном эффекте заместителя аминокислоты, который предположительно увеличивает устойчивость комплексов в ряду лантаноидов. Энергия связи между атомами Ln и O(1) (а также Ni и O(2)) даёт основной вклад в выигрыш энергии образования комплекса из исходных компонентов. Повышенный индуктивный эффект вызывает увеличение

отрицательного заряда на атоме O(1), что приводит, с одной стороны, к росту отталкивания двух атомов O(1), с другой стороны, увеличивает энергию связи Ln-O(1).

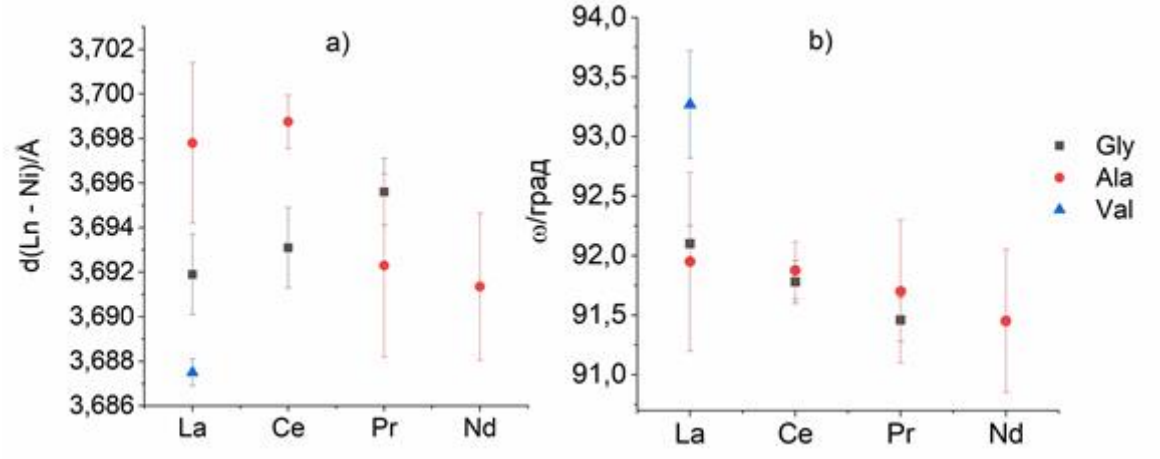


Рис. 3. Расстояния (d) Ln-Ni (a) и угол (ω) O(1)-Ni(1)-O(1) (б) в комплексах $[Ln\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$ (AA – Gly, Ala, Val) [1-3]. Погрешности приведены с учетом правила 3σ.

Ранее показано, что комплексы $[Ln\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$ (AA – глицин, аланин) предпочтительно осаждаются крупными трехзарядными анионами. Отношения радиусов катиона/аниона в комплексе глицина и аланина согласуются с эмпирическим правилом Магнуса–Гольдшмидта о предпочтении типов NaCl или CsCl. Напротив, комплексы $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ осаждаются только небольшими неорганическими анионами, что связано с уменьшением плотности заряда и ослаблением ионных связей между катионом и крупным анионом.

Так как металлокриптаты $[Ln\{Ni(Val)_2\}_6]^{3+}$ обладают жесткой полостью, чувствительной к радиусу лантаноида, и селективны к извлечению их из раствора, валинат никеля использовали для разделения металлов в изомолярном растворе нитратов лантаноидов (La–Tb). Показано, что нитраты РЗЭ с La по Sm могут быть селективно отделены от остального ряда.

Литература

1. Bezzubov S.I., Churakov A.V., Belousov Y.A., Bilyalova A.A., Lavrova M.A., Zharinova I.S., Dolzhenko V.D. L-alanine/nickel-induced size-sorting of lanthanide(III) ions in 4f-4f ' heterometallic complexes // Cryst. Growth & Design. 2017. Vol. 17. P. 1166-1172.

2. Беззубов С.И., Билялова А.А., Жаринова И.С., Лаврова М.А., Киселев Ю.М., Долженко В.Д. Синтез, строение и оптические свойства гетерометаллических комплексов лантана(III), церия(III), празеодима(III) и никеля(II) с глицином // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. С. 1205-1209.

3. Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А., Саварец А.Р., Берекчиян М.В., Долженко В.Д. Контроль степени замещения лантаноидов в анионных положениях в комплексах // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. С. 1303-1311.

УДК 544.478

Физико-химические характеристики и каталитические свойства аморфного и кристаллического метастанната кальция

Скиба М.А.,*[1] Мащенко Н.В.,[1] Коклин А.Е.,[1] Богдан Т.В.,[1,2] Богородский С.Э.,[1] Богдан В.И. [1,2]

**Студент, 2 курс специалитета ВХК РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева*
Москва, Россия
[1]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского,
Российской Академии наук, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: skibamaria21@yandex.ru

Синтезированы образцы станната кальция в рентгеноаморфном и кристалическом состояниях. Полученные соединения охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и БЭТ. Исследована каталитическая активность образцов в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях. Установлено, что реакция проходит с более высокой конверсией на кристаллическом образце, тогда как на рентгеноаморфном образце — с более высокой селективностью по окисям мезитила и изомезитила.

Ключевые слова: станнат кальция, синтез, соосаждение, гексагидроксостаннат кальция, ДСК, рентгеноаморфность, кристаллическая фаза, катализатор, альдольно-кротоновая конденсация, ацетон, сверхкритические условия.

Станнаты щелочноземельных металлов — перспективные катализаторы реакции альдольно-кротоновой конденсации спиртов, альдегидов и кетонов в сверхкритических условиях [1-6]. Данные реакции, ведущие к увеличению длины углеродной цепочки, весьма привлекательны для целей органического синтеза, а использование гетерогенных твердофазных катализаторов позволяет решить ряд экологических проблем при промышленной реализации данных превращений. Для целей практического использования станнатов необходимо провести детальное исследование условий их синтеза, физико-химических свойств и установить связь структуры со свойствами.

В настоящей работе были синтезированы образцы станната кальция при разных температурах, исследованы их физико-химические и каталитические свойства в реакции альдольно-кротоновой конденсации ацетона.

Образцы станната кальция $CaSnO_3$ были получены в две стадии. На первой стадии методом соосаждения хлорида олова с нитратом кальция в щелочной среде был получен гексагидроксостаннат кальция $CaSn(OH)_6$:

$$Ca(NO_3)_2 + SnCl_4 + 6NaOH \rightarrow CaSn(OH)_6 + 2NaNO_3 + 4NaCl \quad (1)$$

Далее был проведен термический анализ гексагидроксостанната кальция $CaSn(OH)_6$ результаты исследования приведены на рис. 1. Эндотермический пик при 344 °C и соответствует разрушению $CaSn(OH)_6$ с выделением воды и образованием фазы $CaSnO_3$. Экзотермический пик при 770 °C отвечает кристаллизации фазы $CaSnO_3$. На основании данных термического анализа были выбраны две температуры для синтеза образцов $CaSnO_3$: 450 °C и 700 °C. При температуре 450 °C образуется аморфная фаза $CaSnO_3$, а при

температуре 700 °С – кристаллическая фаза. Таким образом, на второй стадии синтеза $CaSn(OH)_6$ прокаливали при температурах 450°С и 750°С:

$$CaSn(OH)_6 + CaSnO_3 \rightarrow 3H_2O \quad (2)$$

Образцы, полученные при разных температурах, далее обозначены как $CaSnO_3$-450 и $CaSnO_3$-750.

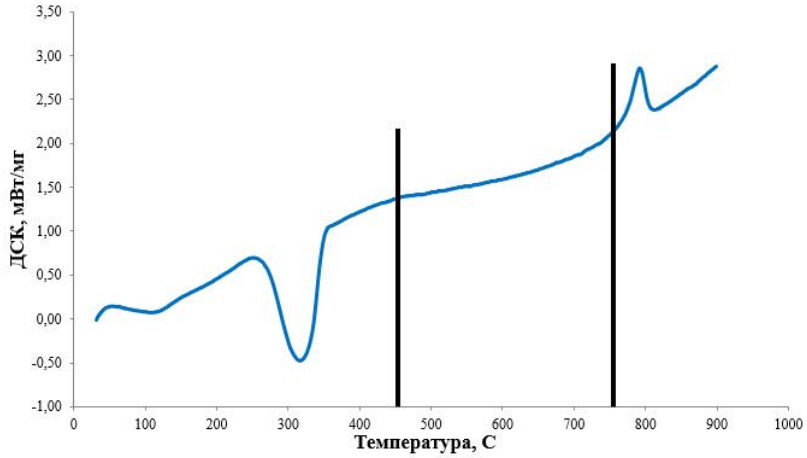


Рис. 1. Кривая ДСК для $CaSn(OH)_6$.

Для всех образцов был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 2). Образцы $CaSn(OH)_6$ и $CaSnO_3$-750 являются кристаллическими. Положение рефлексов для $CaSnO_3$-750 соответствует модификации $CaSnO_3$ структурного типа перовскита. Отсутствие рефлексов на дифрактограмме $CaSnO_3$-450 указывает на рентгеноаморфность образца.

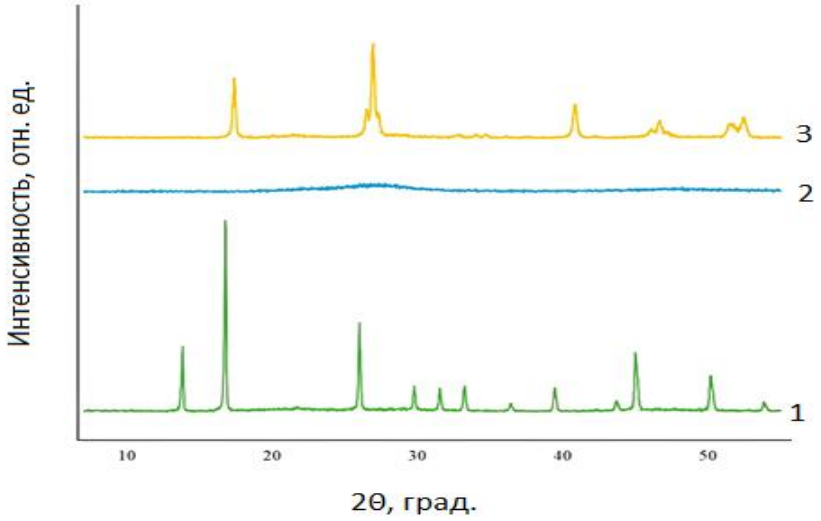


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — $CaSn(OH)_6$, 2 — $CaSnO_3$-450, 3 — $CaSnO_3$-750.

Методом СЭМ были получены микрофотографии образцов $CaSnO_3$-450 и $CaSnO_3$-750 (рис. 3). Форма кристаллов близка к кубической. При этом хорошо ограненные микрокристаллы для образца $CaSnO_3$-450 не характерны. Особенно ярко разница в огранке

проявляется при сравнении СЭМ изображений образца $CaSnO_3$-450 и кристаллического $CaSnO_3$-750, поверхность которого является менее дефектной.

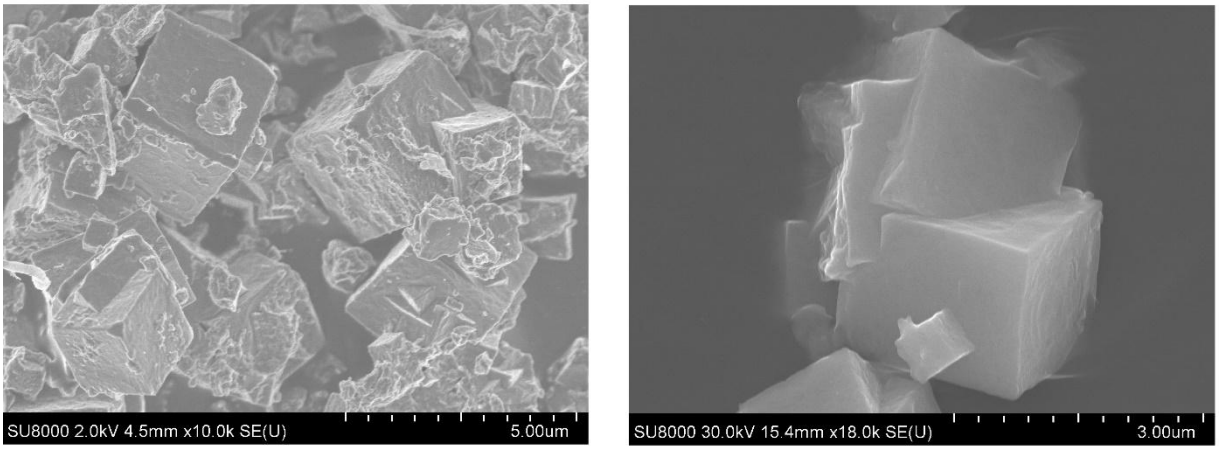


Рис. 3. СЭМ изображения $CaSnO_3$-450 (слева) и $CaSnO_3$-750 (справа)

Площадь поверхности образца $CaSnO_3$-450 составляет 9 $м^2 \cdot г^{-1}$ при общем объеме пор 0.035 $см^3 \cdot г^{-1}$, а для образца $CaSnO_3$-750 – 12 $м^2 \cdot г^{-1}$ и 0.093 $см^3 \cdot г^{-1}$ соответственно. Таким образом, для $CaSnO_3$-450 общий объем пор и площадь поверхности в 3 и 1,3 раза соответственно меньше, чем для $CaSnO_3$-750. Это обуславливает более высокую потенциальную активность образца $CaSnO_3$-750 при использовании его в качестве катализатора, поскольку развитая площадь поверхности обеспечивает лучшую доступность активных центров для молекул субстрата.

Исследована каталитическая активность образцов $CaSnO_3$-450 и $CaSnO_3$-750 в реакции альдольно−кротоновой конденсации ацетона при температуре 400°С и давлении 12 МПа. Схема превращений показана на рис. 3. В данных условиях ацетон и образующиеся продукты находятся в сверхкритическом состоянии.

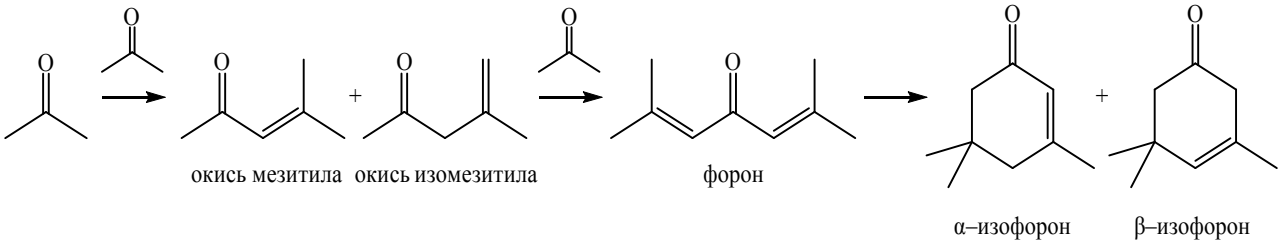


Рис. 3. Схема альдольно-кротоновой конденсации ацетона с образованием продуктов: окисей мезитила и изомезитила и форонов.

Результаты каталитического эксперимента приведены в таблице 1. Получено, что при данных условиях проведения реакции конверсия на катализаторе $CaSnO_3$-750 выше, чем на $CaSnO_3$-450. Однако при меньшей конверсии ацетона на катализаторе $CaSnO_3$-450 селективность по окисям мезитила и изомезитила составляет 73%. При использовании $CaSnO_3$-750 уменьшается селективность по окисям мезитила и изомезитила до 41%, но до 33% увеличивается селективность по форонам.

Таблица 1. Результаты конденсации ацетона при 400 ºС

Катализатор	Конверсия ацетона, %	Селективность, %		
		Окиси мезитила и изомезитила	Форон и изофороны	Другие
$CaSnO_3$-450	26	73	16	11
$CaSnO_3$-750	39	41	33	26

Таким образом, установлено, что кристаллическая форма катализатора $CaSnO_3$-750 обладает большей площадью поверхности по сравнению с аморфным катализатором и показывает более высокую конверсию. Рентгеноаморфная форма катализатора $CaSnO_3$-450 обладает менее развитой поверхностью, менее активна в альдольно-кротоновой конденсации ацетона, по сравнению с $CaSnO_3$-750, но при этом показывает высокую селективность по изомерным окисям мезитила. На более активном катализаторе $CaSnO_3$-750 реакция конденсации протекает более глубоко и менее селективно.

Авторы благодарят центр структурных исследований ИОХ РАН за исследования образцов методами БЭТ и СЭМ, а также Центр коллективного пользования МГУ «Нанохимия и наноматериалы» и лично Савилова С.В. и Купреенко С.Ю. за термический анализ образцов.

Литература

1. Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Структура и каталитические свойства станната магния в реакции конденсации ацетона // Журнал физической химии. 2022. Т. 96. N 11. С. 1569-1577.
2. Богдан Т.В., Красников П.А., Смирнов А.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Утилизация ацетона - побочного продукта кумольного производства фенола - альдольной конденсацией на катализаторе $BaSnO_3$ // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 507. С. 67-73.
3. Вещицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. Самоконденсация ацетона на станнате стронция в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. N 2. С. 57-62.
4. Саварец А.Р., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И. Тандемные реакции в системе ацетон-изопропанол на катализаторе $MgSnO_3$ в сверхкритических условиях // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2022. Т. 17. N 4. С. 71-83.
5. Богдан Т.В., Саварец А.Р., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Ткаченко О.П., Богдан В.И. Станнаты кальция и магния в каталитической конверсии изопропилового спирта в сверхкритических условиях // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. N 5. С. 1165-1175.
6. Bogdan T.V., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Bogdan V.I. Conversion of ethanol over calcium stannate catalyst under supercritical conditions // Mendeleev Communications. 2024. Vol. 34. N 2. P. 218-220.

УДК 542.468+542.93+544.43

Синтез алюмостанната кальция в водной среде низкой плотности

Скрипин Р.А., Ивакин Ю.Д.
Студент, 1 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: skripin.ra@yandex.ru

Исследовано образование легированных кристаллов алюмостанната кальция со структурой гидроксиграната в водной среде низкой плотности. Обнаружено, что за счёт роста стенок внешней огранки происходит формирование полых кристаллов. Сделан вывод, что на морфологию кристаллов влияет соотношение скоростей образования зародышей и их роста.
Ключевые слова: водная среда низкой плотности, низкотемпературная подвижность оксидной структуры, рост кристаллов

Традиционный твёрдофазный синтез сложных оксидов заключается в нагреве смеси простых оксидов на воздухе или в вакууме выше температуры Таммана ($T_{Таммана}$ = 0.5 $T_{плавления}$ К), при которой появляется подвижность их структуры, начинаются процессы объёмной самодиффузии, спекания и взаимодействия. При нагревании твёрдых оксидов в водной среде происходит диссоциативная адсорбция молекул воды с образованием гидроксильных групп и диффузией их в объём структуры частиц. В области температур неустойчивости соответствующего гидроксида из гидроксильных групп образуются молекулы воды, которые покидают частицу и переходят в окружающую среду. При сближении скоростей гидроксилирования и дегидроксилирования структуры наступает состояние квазиравновесия оксида с водной средой [1]. Равновесие оказывается неполным, т.к. в этих условиях оксидная структура способна к медленным изменениям. Они вызываются многочисленными локальными перестройками структуры при разрыве связей M-O-M (M-металл) с образованием связей M-OH и обратным процессом. Многообразие локальных перестроек структуры составляет низкотемпературную подвижность оксидной матрицы. В среде жидкой воды или водного флюида высокой плотности структурная подвижность оксидов приводит к их растворению и переносу массы по механизму растворение-осаждение. Эти условия соответствуют гидротермальным процессам. При понижении плотности водной среды до состояния водяного пара или сопоставимого с ним по плотности водного флюида, перенос массы по механизму растворение-осаждение становится невозможным, а диффузионный перенос массы подвижных оксидных матриц сохраняется и определяет образование сложных оксидов из простых. Синтез сложных оксидов в водной среде низкой плотности протекает по твёрдофазному механизму благодаря подвижности структуры, но происходит в температурной области примерно на 1000 ºС ниже, чем в традиционных условиях. В качестве примера в таблице 1 приведены данные, взятые из работы [1], о сопоставлении температур синтеза в двух условиях.

В настоящей работе исследован синтез алюмостанната кальция, легированного европием и церием, при взаимодействии оксидов $CaO + Al_2O_3 + SnO_2$ в среде водного флюида с плотностью 0.2 г/см^3 и температуре 400 ºС. Ранее было установлено [2], что взаимодействие оксидов в этих условиях приводит к образованию нового сложного оксида со структурой гидроксиграната $Ca_3Sn_2(AlO_4)_2(OH)_4$. В работе использовали оксиды квалификации чда (CaO, SnO_2, Eu_2O_3, CeO_2) и ос.ч. (AlOOH, бемит). Навески порошков оксидов в расчёте на 1 грамм продукта перемешивали 6-ти кратным просеиванием через капроновое сито с размером ячеек 300 мкм. Стехиометрия реакции и состав реакционных смесей приведены в таблице 2. В правом столбце для состава образцов показаны количества легирующих добавок, которые

были взяты из расчёта содержания в среде синтеза гидроксиграната 10 мол % Eu_2O_3 и 0.28 мол % CeO_2.

Таблица 1. Влияние водной среды на температуру превращений (°C) [1]

Превращение		Без участия воды	В водной среде низкой плотности
$BaO + TiO_2$	→ $BaTiO_3$	850-1400	200
$ZnO + Al_2O_3$	→ $ZnAl_2O_4$	800-1250	180
$MgO + Al_2O_3$	→ $MgAl_2O_4$	1400	400
$3Y_2O_3 + 5Al_2O_3$	→ $2Y_3Al_5O_{12}$	1000-1800	200-300
$La_2O_3 + Al_2O_3$	→ $2LaAlO_3$	1400-1600	200-400
$2LiOH + Nb_2O_5$	→ $2LiNbO_3$	1060	300-400
$BaO + 6Fe_2O_3$	→ $BaFe_{12}O_{19}$	1000	200-400
$SiO_2 \cdot xH_2O$	→ кристобалит → α-SiO_2, кварц	900 1150-1250	400 400
$2Al(OH)_3$; 2AlOOH	→ α-Al_2O_3	1100-1200	400
ZnO	→ м.к. ZnO*	650-750	100

*м.к. – мелкокристаллический

Таблица 2. Стехиометрия реакции и состав реакционных смесей (г)

Реакция	$3CaO$ +	$2SnO_2$ +	$2AlOOH + H_2O \rightarrow$	$Ca_3Sn_2(AlO_4)_2(OH)_4$
Молярные массы	168.232	301.418	119.976 18.015	607.642
Соотношение	0.2791	0.5	0.1990	1.008
Образец 1	0.6	0.5	0.3	ЛД*: Eu_2O_3 - 0.0584
Образец 2	0.6	0.5	0.3	ЛД*: CeO_2 - 0.0008

ЛД* - легирующая добавка

Приготовленную смесь помещали в контейнер из нержавеющей стали, который устанавливали на подставку в автоклаве объёмом 17 мл. В контейнер с оксидами наливали 0.5 мл 0.696 % раствора NaOH до начала смачивания порошка. Содержание NaOH в реакционной среде составляло 0.4% от массы продукта. Вне контейнера, на дно автоклава, наливали воду до суммарного заполнения свободного пространства автоклава на 20 %. Синтез проводили в автоклавах, которые нагревали со скоростью 70 ºС/ч до 300 ºС и выдерживали при этой температуре 10 ч. Затем повышали температуру до 400 ºС и выдерживали 26 ч. После охлаждения автоклавов продукты извлекали и промывали раствором 10 % уксусной кислоты для удаления примеси оксида кальция, который при приготовлении реакционной смеси брали в избытке из-за переменного содержания в нём гидроксида и карбоната кальция. Заключительную промывку проводили путём трёхкратной смены дистиллированной воды с декантацией осадка. Синтезированный продукт сушили при температуре 70 °С.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с Cu-Kα излучением. Морфологию синтезированных кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LA в режиме вторичных электронов. Спектры диффузного отражения снимали на спектрометре Specord M40 с шаровой приставкой в области 200-850 нм относительно эталона из $BaSO_4$.

На рис. 1 показаны дифрактограммы и СЭМ изображения образцов. На дифрактограмах основные рефлексы относятся к фазе гидроксиграната. Рефлексы примеси оксида олова отмечены звёздочкой. Остаточная примесь оксида олова присутствует во всех синтезированных образцах, несмотря на избыток других компонентов в реакционной смеси (см табл. 1). На дифрактограмме образца 1 отмечены также два неидентифицированных рефлекса. Они могут относиться к фазе, содержащей европий.

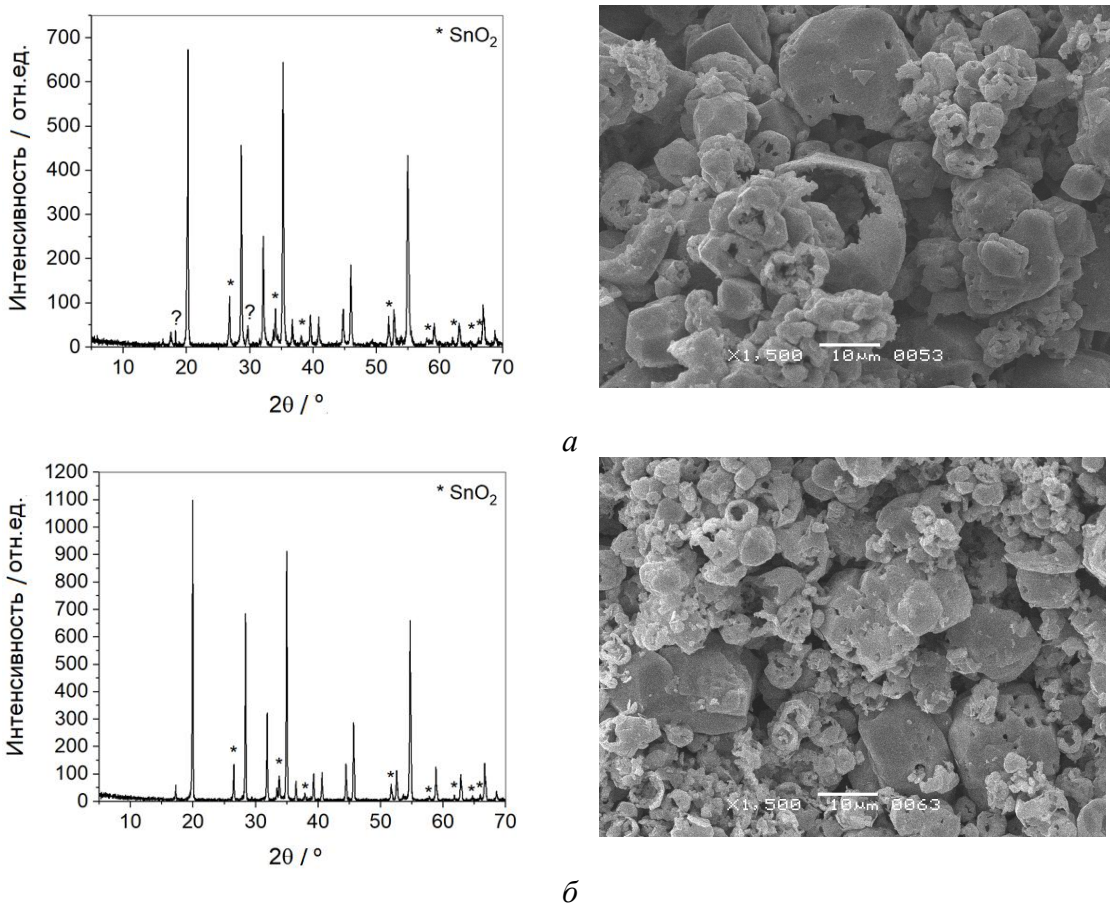


Рис. 1. Дифрактограмма и СЭМ изображение образцов 1 (*а*) и 2 (*б*).

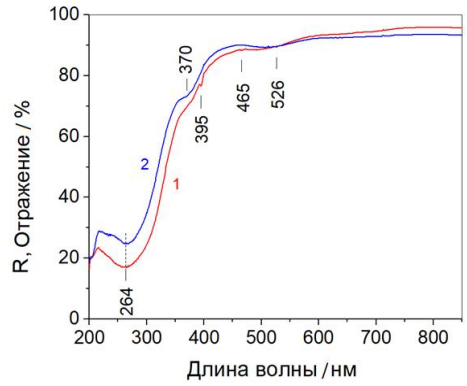


Рис. 2. Спектры диффузного отражения образцов 1 и 2.

На рис. 2 показаны спектры диффузного отражения синтезированных образцов. Полоса поглощения около 264 нм принадлежит кислородным вакансиям в структуре гидроксиграната. Узкие полосы, отмеченные на спектре образца 1, относятся к ионам европия [3]. Ионы церия при встраивании в оксидную матрицу создают центры поглощения света с широкими полосами [4].

На СЭМ изображениях хорошо видна особенность образования кристаллов гидроксиграната. Рост кристаллов происходит за счёт формирования внешних стенок с пустотой внутри. Внутри полости могут оставаться более мелкие кристаллы. При этом у растущей скорлупы отчётливо видны грани усечённой ромбододекаэдрической огранки, характерной для кристаллов семейства гранатов [3]. Такой характер роста кристаллов отличается от классического случая, при котором на появившийся зародыш последовательно наслаивается материал. В результате образуется плотный кристалл с гранями медленного роста. При сравнении СЭМ изображений образцов 1 и 2 видно, что при легировании церием образуются кристаллы, имеющие в среднем меньший размер. Следовательно, в присутствии ионов церия в реакционной среде ускоряется образование зародышей. Незавершённость образования формы кристаллов можно объяснить тем, что после обильного образования зародышей рост кристаллов (их стенок) происходит до исчерпания «строительного материала». Причём крупные кристаллы, имеющие бóльшую поверхность, приобретают более законченную

форму, чем кристаллы меньших размеров. Этот факт нужно связать с тем, что рост стенок происходит при переносе материала благодаря поверхностной диффузии и локализации его на границе роста. Большая поверхность крупных кристаллов имеет преимущество в конкуренции за сбор подвижного строительного материала от окружающих соседей. Справедливость изложенных представлений подтверждает сравнение с результатом синтеза гидроксиграната (рис. 3) в условиях медленного образования зародышей и их роста [2].

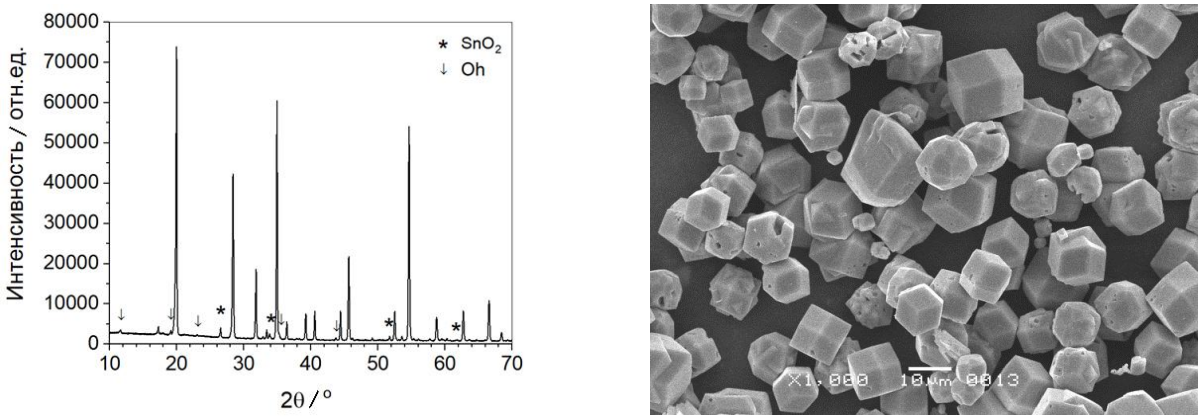


Рис. 3. СЭМ изображение и дифрактограмма образца,
синтезированного при 332 °С с использованием лейкосапфира [2].
Стрелкой показана примесь оксигидроксида станната кальция.

Образцы 1 и 2 получены при двухступенчатом нагреве. На первой ступени нагрева при 300 °С взаимная диффузия компонентов создаёт условия для быстрого образования зародышей, которое происходит после повышения температуры до 400 °С.

В работе [2] образец был синтезирован при медленном повышении температуры (30 °С/ч) и длительной выдержке при 332 °С (80 ч). Источником алюминия служила пластинка лейкосапфира (α-Al_2O_3), а соотношение CaO/SnO_2 составляло 3.85. В этих условиях синтеза происходило медленное образование малого числа зародышей и их медленный рост. Кристаллы получили более совершенную огранку, чем на рис. 1. О механизме формирования кристаллов в виде роста их периферической стенки свидетельствуют относительно редкие дефекты огранки в виде отверстий, указывающих на существование внутренних полостей.

Литература

1. Ивакин Ю.Д., Смирнов А.В., Кормилицин М.Н., Холодкова А.А., Васин А.А., Корнюшин М.В., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. Влияние механического давления на рекристаллизацию оксида цинка в водной среде при холодном спекании // СКФ-ТП. 2021. Т. 16. N 1. С. 17-51.

2. Ивакин Ю.Д., Алексеева А.М. Синтез в водной среде низкой плотности алюмостанната кальция со структурой гидроксиграната. Подготовлена к печати.

3. Ivakin Y. D., Danchevskaya M. N. , Muravieva G. P. , Kreisberg V. A. Synthesis of Eu-doped gahnite in water and water-ammoniac fluids // J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 42. N 3. P. 425-429.

4. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Маряшкин А.В., Муравьева Г.П. Ступенчатый синтез мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, в водной среде в докритических и сверхкритических условиях. // СКФ-ТП. 2010. Т. 5. N 4. С. 90-106.

5. Годовиков А.А. Минералогия. Москва: Недра, 1983. 588 с.

УДК 544.653.3 544.653.1 631.841.7

Совместное восстановление углекислого газа и нитрата в электрохимической реакции в водных средах при нормальных условиях

Сюрин А.О.,[1] Кузнецова И.И.,[1] Культин Д.Ю.,[1] Лебедева О.К.,[1] Дунаев С.Ф.,[1] Кустов Л.М.[1,2]
Студент, 1 курс магистратуры
[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
E-mail: aleksei.siurin@chemistry.msu.ru

Совместное восстановление CO_2 и NO_3^- в электрохимических реакциях представляет собой перспективный подход для решения ряда задач экологической химии и развития современного химического производства. Данный процесс является электрокаталитическим. В настоящем исследовании будет проведена сравнительная характеристика различных нанесенных металлических материалов электродов и будут определены оптимальные параметры проведения процесса совместного восстановления углекислого газа и нитрата как электрокаталитической реакции для синтеза карбамида в водных средах при нормальных условиях.

Ключевые слова: улавливание углекислого газа, восстановление нитрата, экологически чистый способ получения карбамида, электрокаталитические реакции.

В последние десятилетия проблема изменения климата и загрязнения окружающей среды стала одной из самых актуальных для человечества. Углекислый газ (CO_2) и нитраты (NO_3^-) представляют собой два ключевых компонента, которые оказывают значительное влияние на экосистемы и климат Земли. Углекислый газ, являясь основным парниковым газом, способствует глобальному потеплению, в то время как избыток нитратов в водоемах приводит к эвтрофикации и ухудшению качества воды [1, 2].

Совместное восстановление CO_2 и NO_3^- в электрохимических реакциях представляет собой перспективный подход для решения этих проблем. Этот процесс не только позволяет утилизировать углекислый газ, но и способствует снижению концентрации нитратов в водной среде.

Общее уравнение суммарного электрохимического процесса совместного восстановления углекислого газа и нитрата можно представить в виде:

$$CO_2 + 2NO_3^- + 3H_2O \rightarrow CO(NH_2)_2 + 4O_2 + 2OH^- \quad (1)$$

Параллельно целевому процессу – совместному восстановлению CO_2 и NO_3^- на рабочем электроде протекают побочная реакция – восстановление воды с образованием водорода и восстановление нитрата до аммиака, а также до молекулярного азота, которые в свою очередь снижают Фарадеевскую эффективность (выход по току) реакции совместного восстановления.

Целью настоящей исследовательской работы является:

- изучение реакции совместного восстановления углекислого газа и нитрата,

- нахождение способов повышения Фарадеевской эффективности данного процесса путем подбора оптимального состава рабочего электрода-катализатора,
- первичное проведение реакции с целью апробации установки и получение навыков исследовательской работы.

Раствор электролита готовился путем точного взвешивания навесок гидрокарбоната калия (m[$KHCO_3$] = 20,023 г) и нитрата калия (m[KNO_3] = 2,022 г) на аналитических весах и растворения полученных навесок в мерной колбе на 2000 мл.

Для проведения электрохимических измерений использовалась термостатированная стеклянная трехэлектродная ячейка ($V_{ячейки}$ = 60 мл) с рубашкой. Рабочим электродом являлся кристаллический Co (чистота 99,9%). Хлоридсеребрянный электрод сравнения (Ag/AgCl) контактировал с раствором электролита через капилляр Луггина. Вспомогательный электрод, Pt-пластина, через стеклянную полупроницаемую мембрану.

Все электрохимические измерения проводились при помощи потенциостатов PS-20 (Россия) и Autolab PGSTAT302N (Methron, Нидерланды), их последующая обработка при помощи програмного обеспечения NOVA 2.17 и SmartSoft 5.154.

Содержание аммиака в системе определялось спектрофотометрическим методом (индофенольный метод) на установке Shimadzu 3600 Plus spectrophotometer (Shimadzu, Япония) [2].

Расчет Фарадеевской эффективеости процессов прозводился по формуле:

$$FE(i) = \frac{n \times 96500 \times m(i)}{Q(\text{сумм})}, \quad (2)$$

где n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции; m – масса образовавовшегося целевого компонента; $Q(сумм)$ – суммарное количество электричества, прошедшее через систему.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы исследуемой системы, полученные до продувания CO_2 (кривая 1), после продувания углекислого газа через раствор электролита в течение 30 минут (кривая 2) и после вторичного продувания CO_2 через раствор в течение 30 минут.

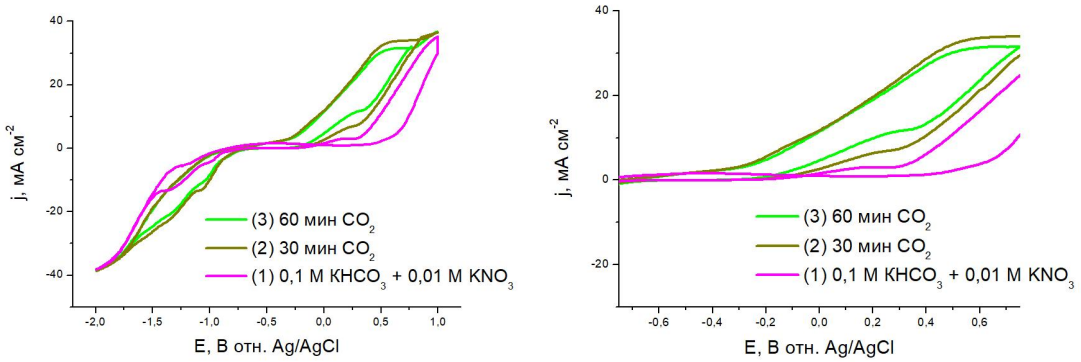


Рис. 1. ЦВА для рабочего Co-кристаллического электрода в электролите состава 0,1 М $KHCO_3$ и 0,01 М KNO_3 при различном содержании углекислого газа; скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Согласно [4], пики, находящиеся на кривой при изменении потенциала в интервале от +0,30 В до +0,15 В (отн. Ag/AgCl), отвечают электрохимической активности растворенного в системе углекислого газа (восстановлению), причем чем больше концентрация CO_2 в системе, тем процессы электрохимического восстановления идут интенсивнее, с большей плотностью тока.

При изменении потенциала в интервале от -0,7 В до -2,0 В (отн. Ag/AgCl) протекают процессы, связанные с востановлением нитрат-иона [3].

При проведении процесса при силе тока -0,2 мА в течение 60 мин потенциал системы изменялся, становясь более отрицательным относительно равновесного потенциала (E^p(отн. Ag/AgCl)= – 0,50 В). В этом случае Фарадеевская эффективность по аммиаку составила 87%. Следовательно, материал рабочего электрода (кристаллический Co) является более селективным к восстановлению нитрат-иона, чем к реакции совместного восстановления углекислого газа и нитрата. В [4] использовали рабочий электрод NiO/c-ESM, который обладает фарадеевской эфективностью 46,2 % по отношению к реакции совместного восстановления углекислого газа и нитрата. Существуют так же газопроницаемые электроды Zn/Cu, обладающие фарадеевской эфективностью 37 % по отношению к этой же электрохимической реакции [5].

Выводы:

- Кобальтовый электрод имеет высокую селективность по отношению к электрохимической реакции восстановления нитрат-иона до аммиака. Это может быть использовано в создании новых электродов, так как образующийся аммиак может выступать в качестве промежуточного агента в процессе электрохимического восстановления диоксида углерода до карбамида.
- Существует необходимость в поиске компонента материала электрода, обладающего селективностью и активностью по отношению к электровосстановлению диоксида углерода и осуществления целевой реакции синтеза карбамида с высоким выходом.
- Была апробирована установка и подобраны методики и методы для проведения целевой реакции и получены первые результаты.

В последующем исследовании будет проведена сравнительная характеристика по эффективности и селективности по отношению к процессу совместного восстановления углекислого газа и нитрата различных металлических и композиционных материалов для электродов и будут определены оптимальные параметры проведения данного процесса в водных средах при нормальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта-госзадания №. АААА-А21-121011590083-9.

Литература

1. Ревич Б. А. Изменения климата и здоровье населения России: анализ ситуации и прогнозные оценки. Москва: Издательство «ЛЕЛАНД», 2023. 150 с.
2. Акимов В. А., Владимиров В. А., Измалков В. И. Глобальное изменение климата и его последствия // Вестник МГИМО-Университета. 2018. N 2. С. 84-93.
3. Kuznetsova I., Lebedeva O., Kultin D., Mashkin M., Kalmykov K., Kustov L. Enhancing Efficiency of Nitrate Reduction to Ammonia by Fe and Co Nanoparticle-Based Bimetallic Electrocatalyst // Int. J. Mol. Sci. 2024. Vol. 25. P. 7089-7106.
4. Lu S., Gu Z., Hummel M., Zhou Y. et al. Nickel Oxide Immobilized on the Carbonized Eggshell Membrane for Electrochemical Detection of Urea // J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 10. P. 167-174
5. Shibata M., Yoshida K., Furuyat N. // Electrochemical Synthesis of Urea at Gas-Diffusion Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 2348-2353

УДК 541.8

Молекулярное моделирование в исследовании строения и стабильности супрамолекулярных комплексов

Терехина Е.Н.,[1] Одинцова Е.Г. ,[2] Антипова М.Л.,[2] Петренко В.Е.[2]
Студентка, 4 курс бакалавриата
[1]Ивановский государственный университет, Иваново
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
E-mail: lena.aleksandrovskaya.lena@mail.ru

Методы молекулярного моделирования: молекулярная стыковка, молекулярно-динамическое моделирование и квантовохимические расчеты, – стали популярными в качестве инструментов исследований, поскольку они могут визуально отображать детали взаимодействия, которые невозможно получить в эксперименте. В исследовании используется расширенное моделирование методом классической молекулярной динамики для описания структуры и поведения в явном растворителе (воде) комплексов включения хелидоновой кислоты и хелидоната кальция, связанных с вторичным гидроксильным ободом гидрофобной полости β-циклодекстрина.

Ключевые слова: циклодекстрины, хелидоновая кислота, хелидонат кальция, комплексы включения циклодекстринов

Комплекс включения представляет собой супрамолекулярную систему, состоящую из двух компонент: молекулы-«хозяина», макромолекулы, обладающей полостью, и молекулы-«гостя», лиганда, находящегося внутри полости. Образование комплекса включения почти всегда происходит за счет нековалентных межмолекулярных взаимодействий.

Супрамолекулярные системы на основе циклодекстринов (ЦД) – одни из наиболее часто используемых для создания лекарственных форм с контролируемой инкапсуляцией и высвобождением активного вещества [1]. ЦД представляют собой циклические олигосахариды с гидрофобными внутренними полостями и гидрофильными поверхностями. С 1953 года ЦД являются одними из известных агентов для инкапсуляции биологически активных соединений. Для простоты их обычно описывают как усеченные конусы с ободами, состоящими из первичных (узкий обод) и вторичных (широкий обод) гидроксильных групп соответственно. Комплексы включения с ЦД обеспечивают более высокую термостабильность, более медленную скорость высвобождения и устойчивость различных активных соединений.

В настоящее время особый интерес представляют исследования фармацевтической активности и определение спектра применения в медицине препаратов хелидоновой кислоты (ХК) и её дериватов, например, хелидоната кальция (ХСа) [2]. ХК представляет собой гетероциклическую органическую кислоту, содержащуюся в более чем 688 видах растений. ХК обладает различными видами биологической активности: обезболивающей, противомикробной, противовоспалительной, онкостатической и седативной. ХСа является перспективным лекарственным кандидатом, который планируется применять в ускорении процессов регенерации и в инженерии костной ткани [3].

Методы молекулярного моделирования успешно используются в физической химии и фармакологии. Результаты таких исследований помогают объяснить различные межмолекулярные взаимодействия и подробно описать механизмы, управляющие процессами, когда экспериментальных методов недостаточно. Совершенствование численных методов: квантовохимических, молекулярной стыковки (докинга), молекулярной динамики (МД), – и увеличение вычислительных ресурсов позволяют проводить

моделирование комплексов на микросекундных интервалах, на которых эффективно исследуются конформационные изменения и связывание ЦД с лигандом с учетом гибкости и поляризуемости.

В данном исследовании были построены модели макромолекулы (β-ЦД) и лигандов в пакете GaussView 5.0, созданы входные файлы с молекулярными структурами ХК и ХСа (рис. 1). Затем в программном пакете Gaussian 09 методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисным набором 6-31G были рассчитаны геометрические параметры молекул (длины связей и валентные углы) и распределение зарядов на атомах, проведен сравнительный анализ конформаций ХК и ХСа с литературными данными [4].

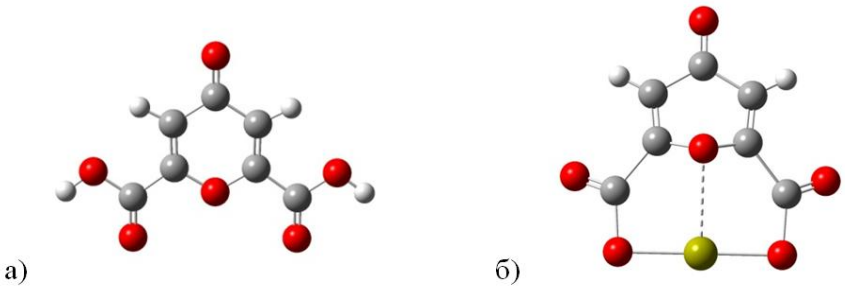


Рис.1 Структура молекул ХК (а) и ХСа (б).

Полученные оптимизированные структуры были использованы в молекулярном докинге в качестве стартовых состояний. Построение комплексов включения было проведено в программе AutoDock 4.2.6. [5], затем произведен поиск оптимального положения лиганда как «гостя» в полости β-ЦД – «хозяина» и рассчитана энергия связывания между ними. При выполнении докинга макромолекула фиксируется в пространстве, а молекула лиганда пристыковывается к ней в разных ориентациях. Для каждой конформации полученного комплекса производились расчеты оценочной функции, основанной на комплементарности свойств поверхности, электростатических взаимодействиях, ван-дер-ваальсовом отталкивании, энергии десольватации, энергии водородных связей и других взаимодействий.

На основе данных о комплексах включения, полученных из молекулярного докинга, был проведен анализ основных вкладов в энергию связывания:

$$E_{связ}=E_{м}+E_{вн}+E_{вр}-E_{св},$$

где $E_{м}$ – межмолекулярная энергия, $E_{вн}$ – внутренняя энергия, $E_{св}$ – свободная энергия, $E_{вр}$ – энергия вращения.

В данной работе выполнено МД моделирование для исследования структурно-динамического поведения в водной среде при температуре 298К комплексов включения β-ЦД с ХСа и ХК с использованием пакета программ GROMACS 2019.6. Параметры силового поля для всех молекул были сгенерированы с помощью LigParGenServer [6]. Комплексы включения были сольватированы в периодическом усеченном октаэдрическом ящике со случайно распределенными 5832 молекулами воды (модель TIP4P) и буферным расстоянием между комплексом включения и стенкой периодического ящика 6 Å. Полученные МД траектории использованы для расчета структурных, динамических и термодинамических свойств комплексов включения. Для представления движения ХК и ХСа внутри смоделированного пространства построены графики изменения расстояний между центрами масс β-ЦД и лигандов на интервале 1 мкс. График для расстояния ХК – β-ЦД приведен на рис. 2 в качестве примера.

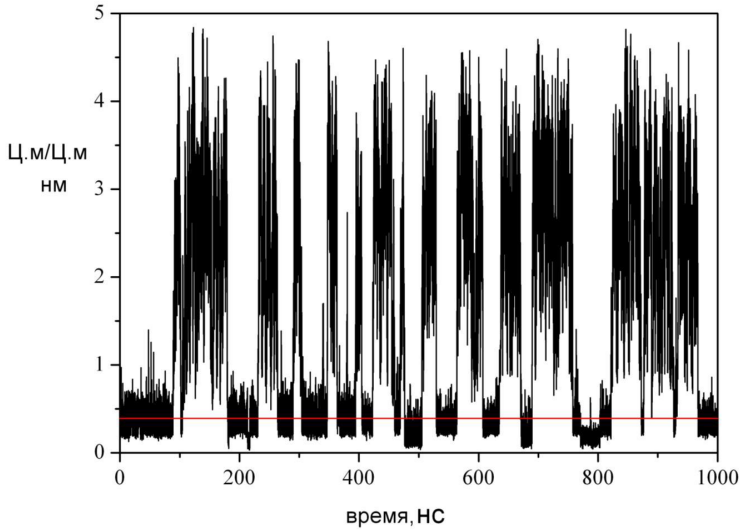


Рис.2. Изменение расстояния между центрами масс β-ЦД и ХК в течение 1 мкс наблюдения в МД эксперименте. Красной линией обозначена полувысота полости β-ЦД (0.39 нм)

Эпизоды инкапсуляции и высвобождения ХК из полости β-ЦД чередовались в течение всего наблюдения. Длительность этих эпизодов составляла до нескольких десятков наносекунд. На рис. 3 приведены несколько снимков, сделанных в отдельные моменты наблюдения. Молекула ХК, находясь внутри полости, все время меняла свое положение, кроме того, она на достаточно длительное время (до нескольких десятков наносекунд) выходила в объем флюида, после чего возвращалась в полость ЦД, т.е. в водной среде комплекс включения разрушался и затем вновь образовывался.

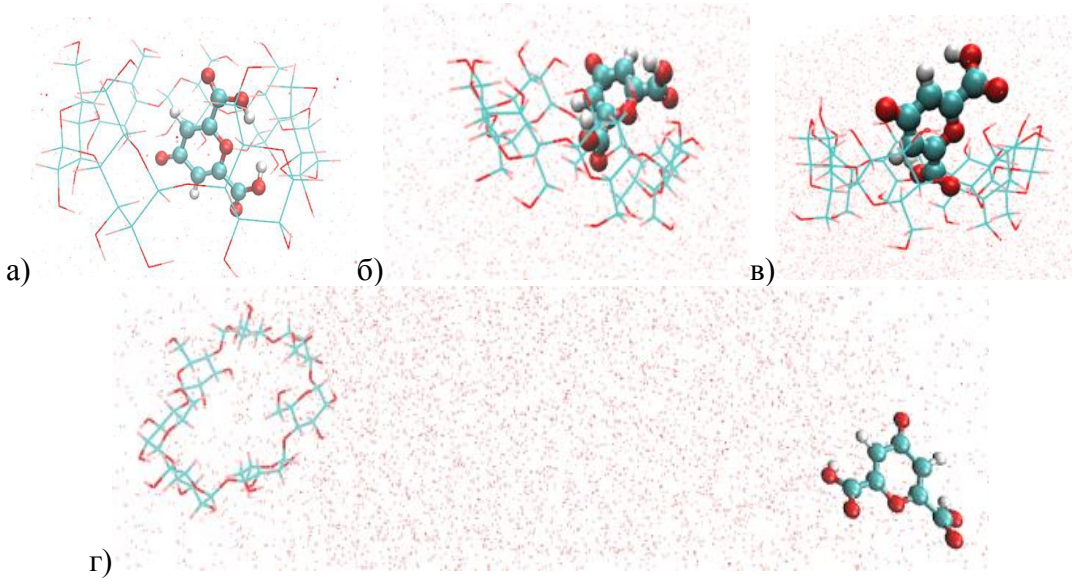


Рис. 3. Мгновенные снимки комплекса включения β-ЦД и ХК на протяжении МД моделирования в водной среде: а) 50, 200, 490, 800, 955 нс; б) 72, 280, 510, 840 нс, в) 88, 293, 516, 849 нс; г) 90, 300, 540, 860 нс.

Проведенное МД моделирование показало, что существование комплекса включения β-ЦД с ХК в водной среде не является постоянным. В течение всего времени наблюдения наблюдались эпизоды инкапсуляции и высвобождения молекулы ХК из полости ЦД, длительность тех и других эпизодов достигала от нескольких десятков до сотни наносекунд.

Стабильность комплексов включения была тщательно проанализирована на основе структурных отклонений молекул β-ЦД и лиганда с использованием профилей RMSD. Показано, что комплексы включения β-ЦД с ХК и ХСа имеют один сайт связывания и динамически устойчивы.

Литература

1. Haimhoffer A., Rusznyak A., Reti-Nagy K., et al. Cyclodextrins in drug delivery systems and their effects on biological barriers // Scien. Pharmaceutica. 2019. Vol. 87. P. 33-39.
2. Avdeeva E. Yu., Shults E., Rybalova T., Reshetov Ya., Porokhova E., Sukhodolo I., Litvinova L., Shupletsova V., Khaziakhmatova O., Khlusov I. A., Guryev A., Belousov M. V. Chelidonic Acid and Its Derivatives from Saussurea Controversa: Isolation, Structural Elucidation and Influence on the Osteogenic Differentiation of Multipotent Mesenchymal Stromal Cells In Vitro // Biomolecules. 2019. Vol. 9. P. 189.
3. Avdeeva E. Yu., Igidov N. M., Gein V. L., Krivoshchekov S. V., Khlusov I. A., Belousov M. V., Dozmorova N. V., Luzhanin V. G. Synthesis and quality control of calcium chelidonate substance with osteogenic activity // Drug development & registration. 2023. Vol. 12. P.47–52.
4. Malaganvi S. S., Tonannavar J., Tonannavar J. Experimental, DFT dimeric modeling and AIM study of H-bond-mediated composite vibrational structure of Chelidonic acid // Heliyon. 2019. Vol. 5. P. 01586.
5. Morris G. M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M. F., Belew R. K., Goodsell D. S., Olson A. J. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility // J. computational chemistry. 2009. Vol. 30. P. 2785-2791.
6. Dodda L. S., Cabeza de Vaca I., Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands // Nucleic acids research. 2017. Vol. 45. P. W331-W336.

УДК 544.05.32-145.2

Расчетное и экспериментальное определение критических параметров водно-этанольных растворов

Федосеев Т.В.[1,2], Богдан Т.В.[1,3], Богородский С.Э.[1,3], Богдан В.И.[1,3]
Студент, 4 курс бакалавриата
[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,, Москва, Россия
[2]Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», факультет экспериментальной и теоретической физики, Москва, Россия
[3] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vfkbuyec@gmail.com

Представлены результаты экспериментального и расчетного определения критических параметров воды, этанола и водно-этанольной смеси. Расчеты выполнены по уравнению состояния Пенг-Робинсона, с помощью программного пакета COCO-simulator. Экспериментальное определение сверхкритической области основано на том, что в сверхкритическом состоянии плотность среды меняется плавно, без резких скачков, которые характерны для фазового перехода первого рода. Эксперимент проведен в оригинальной проточной установке. Получено согласие расчетных и экспериментальных данных: для растворов концентрации 0.55 м.д. этанола переход в сверхкритическое состояние происходит при температуре выше 300 ºС и давлении 12 МПа.

Ключевые слова: водно-этанольные растворы, уравнение состояния Пенга-Робинсона, COCO-simulator, критические параметры, сверхкритическая область, эксперимент, автоклав.

Разработка эффективных и экологически чистых технологий переработки биомассы является актуальной задачей. Экстракция лигнина из гидролизатов – ключевой этап в переработке лигнина для получения ценных химических продуктов и биотоплива. Использование водно-органических растворителей для этих целей имеет преимущества перед чисто водными или органическими, поскольку при использовании последних сольватируются только гидрофильные или гидрофобные группы лигнолов, а их нерастворенные части агрегируют [1]. Водно-этанольные смеси в качестве экстрагентов при переработке лигнина представляет значительный интерес из-за их доступности, биоразлагаемости и – благодаря наличию как гидрофобных, так и гидрофильных групп – способности растворять лигнин [2]. Оптимизация процессов извлечения лигнина требует глубокого понимания термодинамических свойств используемых растворителей. Известно, что переход в сверхкритическое состояние характеризуется значительным изменением плотности и растворяющей способности флюида, что может быть использовано для повышения эффективности экстракции [3]. В литературе имеются противоречивые данные об оптимальных условиях деполимеризации лигнина в водно-спиртовых растворах, поэтому для оптимизации процесса экстракции необходимо детальное понимание термодинамических свойств этих смесей, в частности, их поведения вблизи критической точки.

Критические параметры для воды и спиртов известны (дл воды: T_c = 374ºC, p_c = 22 МПа; для этанола: T_c = 243 ºC, p_c = 6.3 МПа [4]), однако для водно-спиртовых смесей область перехода в сверхкритическое состояние не определена. В данной работе представлены результаты определения критических параметров водно-этанольных смесей с содержанием этанола 0.55 м.д. с помощью расчетных и экспериментальных методов. Для определения

критических параметров водно-этанольных смесей использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона [5], реализованное в программном пакете COCO-simulator [6]. Экспериментальное определение критической точки основано на том, что при переходе в сверхкритическое состояние плотность среды меняется плавно, без резких скачков, которые характерны для фазового перехода первого рода.

Уравнение состояния Пенга-Робинсона позволяет достаточно точно описывать поведение реальных флюидов в широком диапазоне температур и давлений [7]. Расчетные зависимости плотности воды, этанола и их смеси от температуры и давления представлены на рис. 1. Анализ расчетных данных показал, что для воды при давлениях 24 МПа и выше при температуре выше 325°С наблюдается исчезновение скачкообразного изменения плотности, характерного для фазового перехода первого рода. В этих условиях зависимость плотности от температуры и давления приобретает плавный монотонный характер, что свидетельствует о переходе в сверхкритическое состояние (фазовый переход второго рода). При сравнении со справочными данными [4], для критического давления наблюдается хорошее совпадение с расчетом, а значение критической температуры оказывается немного занижено.

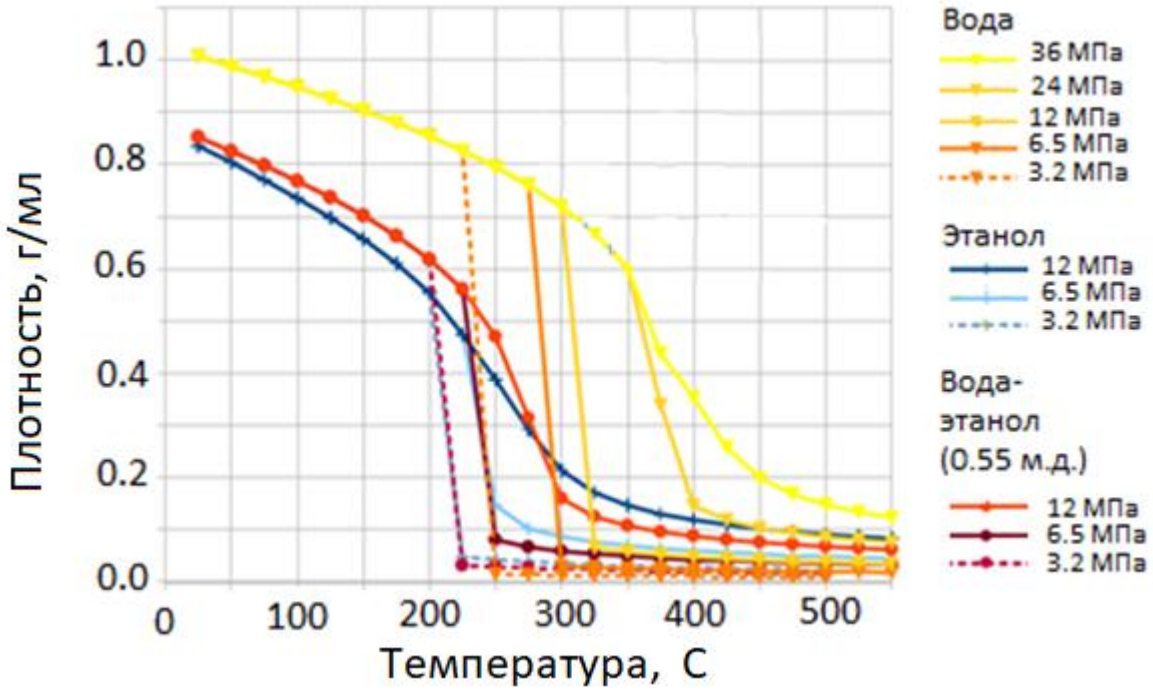


Рис. 1. Изобары температура-плотность, рассчитанные по уравнению состояния Пенга-Робинсона, для воды, этанола и их смеси.

Для этанола и водно-этанольных смесей при давлении 6.5 МПа и ниже наблюдается резкий скачок плотности, характерный для фазового перехода первого рода, что подтверждает существование различных фазовых областей. Переход в сверхкритическое состояние достигается при давлении 12 МПа – что значительно меньше, по сравнению с водой. Таким образом, по сравнению со справочными данными [4], для этанола значение критической температуры хорошо воспроизводится, а расчетное критическое давление оказывается выше.

Существенное изменение плотности флюида при переходе от жидких в сверхкритические условия легло в основу разработанной экспериментальной методики определения критических параметров водно-этанольных смесей. Согласно расчетам, переход в сверхкритическое состояние происходит при плотности ниже 0.65 г/мл. Соответственно, эксперимент проводили при параметрах, при которых плотность системы менее 0.65 г/мл.

Схема экспериментальной проточной установки изображена на рисунке 2. Было приготовлено 300 мл смеси этанола (95%) с водой в соотношении 1:1 объемных процентов, что соответствовало раствору этанола концентрацией 0.55 м.д. Скорость подачи раствора составила 0.3 мл/мин, давление входной смеси 13.4 МПа, давление в реакторе 12 МПа, приток тепла 5^{o}C/мин. Запирающая мембрана была предварительно прогрета до 150 ^{o}C. Сначала в эксперименте достигнуто необходимое давление 12 МПа, после чего плавно повышалась температура. Пробы отбирались каждые 10 минут, измерялись их масса и объём.

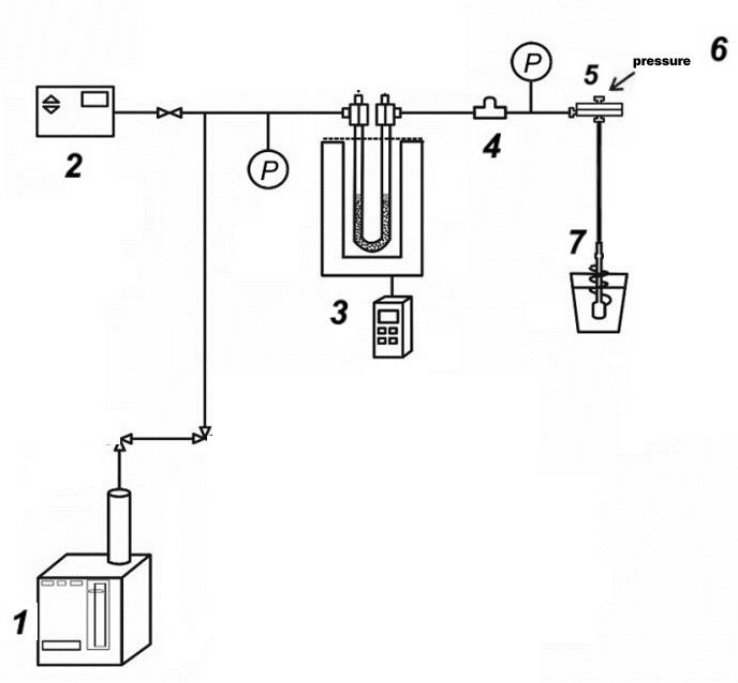


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – жидкостной насос;
2 – блок регулировки подачи; 3 – U-образная трубка реактора; 4 – трехходовой клапан;
5 – запирающая мембрана; 6 – устройство для подачи давления
(пейнтбольный баллончик и насос); 7 – сборник продуктов.

Расчёт относительной плотности для водно-этанольной смеси (0.55 м.д. этанола) и экспериментальная кривая объёма элюента представлены на рисунке 3. Объём элюента плавно увеличивается по мере нагрева смеси и одновременно с увеличением объёма смеси в реакторе. Соответственно, плавно уменьшается плотность.

Расчетная (см. рис. 1) и экспериментальная (см. рис.3) кривые для плотности при давлении 12 МПа носят плавный монотонный характер, что свидетельствует о фазовом переходе второго рода – в сверхкритическую область.

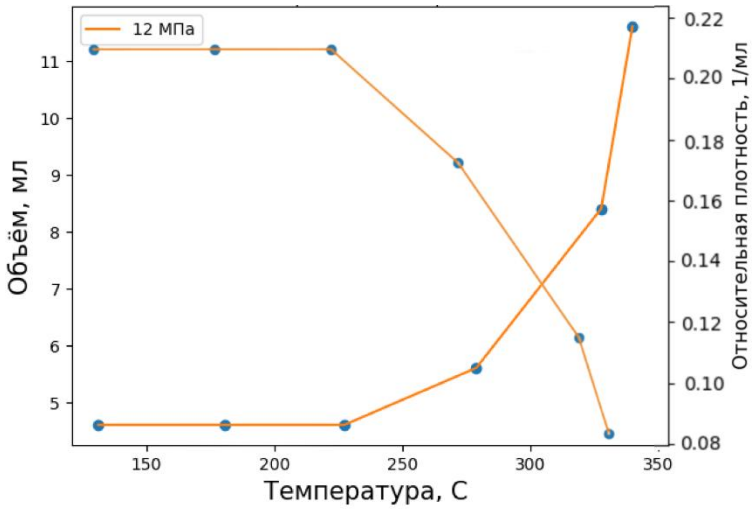


Рис. 3. Экспериментальные данные для определения критической области: зависимость объема пробы и плотности от температуры для 12 МПа.

Таким образом, с помощью эксперимента мы определили, что переход в сверхкритическое состояние для водно-этанольной смеси (0.55 м.д. этанола) происходит при давлении 12 МПа и температуре выше 300 ºС. Расчеты по уравнению Пенга-Робинсона дают близкие значения.

Полученные результаты можно ипользовать для повышения эффективности использования водно-этанольных смесей в процессе переработки лигнина и при первичной экстракции.

Литература

1. Wang J., Qian Y., Li L., Qiu X. Atomic Force Microscopy and Molecular Dynamics Simulations for Study of Lignin Solution Self-Assembly Mechanisms in Organic–Aqueous Solvent Mixtures // ChemSusChem. 2020. Vol. 13. P. 4420-4427.

2. Cheng S., Wilks I., Yuan Z., Leitch M., Xu C. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water–ethanol co-solvent // Polymer Degradation and Stability. 2020. Vol. 97. N 6. P. 839-848.

3. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Бажанов И.А., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Капомба Б.С., Киселев М.Г., Кононевич Ю.Н., Курьянова А.С., Лажко А.Э., Липина М.М., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартьянов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.П., Паренаго О.О., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С.. Сверхкритические флюиды в химии // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1337-1427.

4. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102nd Ed. / ed. Rumble J.R. Boca Raton, FL: CRC Press, 2021.

5. Peng D.Y., Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 1976. Vol. 15. P. 59-64.

6. COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN) simulation environment. https://www.cocosimulator.org/index.html.

7. Tsai J.-C., Chen Y.-P. Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations // Fluid Phase Equilib. 1998. Vol. 145. P. 193-215.

УДК 546

Стабилизация и магнетизм фрагментов сетки кагомэ в интерметаллиде $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$

Халания Р.А.,[1] Верченко В.Ю.,[1] Миронов А.В.,[1] Самарин А.Н.,[2] Богач А.В.,[1,2] Шевельков А.В.[1]

Инженер

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: khalaniya@inorg.chem.msu.ru

С использованием химических транспортных реакций было синтезировано новое интерметаллическое соединение $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$. Кристаллическая структура $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ построена из блоков структурных типов $MgFe_6Ge_6$ и Co_2Al_5 и содержит фрагменты сеток кагомэ из атомов Fe. Проведенные измерения магнитных свойств показали антиферромагнитное упорядочение с $T_N \sim 160$ К.

Ключевые слова: интерметаллиды, сетки кагомэ, магнетизм, структуры срастания, магнитная фрустрация.

За счет нетривиальных магнитных и проводниковых свойств соединения, содержащие сетки кагомэ, привлекают большое внимание в качестве материалов для создания новых устройств микроэлектроники [1,2]. Интерметаллические соединения, содержащие сетки кагомэ, в данном случае представляют особый интерес, так как они могут позволить объединить магнитные и транспортные свойства в рамках одного материала [2].

В системах Fe-Ge-As и Fe-Ge-P нами ранее были обнаружены и подробно охарактеризованы фазы общего состава $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$ (E = As, P) [3–5]. Кристаллическая структура данных фаз построена из блоков двух структурных типов – $MgFe_6Ge_6$ и Co_2Al_5. В данных соединениях сетки кагомэ разбиты на фрагменты в виде гексаграмм, при этом сохраняется высокая степень магнитной фрустрации $|\theta_W|/T_N > 3$. Формирование данных фаз происходит благодаря искажению блоков типа $MgFe_6Ge_6$ за счет замещения германия на элемент 15 группы.

В настоящей работе с использованием химических транспортных реакций получили аналог данных фаз в системе Fe-Ge-Si – $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$. Рост монокристаллов проводили методом химических транспортных реакций из простых веществ с использованием иода в качестве транспортного агента. Отжиг исходных веществ проводили в кварцевой ампуле в температурном градиенте 800-700°C. Уточнение кристаллической структуры показало, что полученная фаза $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ является изоструктурной фазам $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}E_x$ (E = As, P), при этом замещение Ge на Si ограничено только одной из кристаллографических позиций внутри блока типа $MgFe_6Ge_6$ (рис 1). Исследование магнитных свойств $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$ показало, что полученная фаза проявляет антиферромагнитное упорядочение при температуре около 160 К. При этом при низкой температуре наблюдается нехарактерный для антиферромагнетика рост магнитной восприимчивости с понижением температуры. Особенности строения и магнитного поведения данной фазы будут обсуждены в докладе.

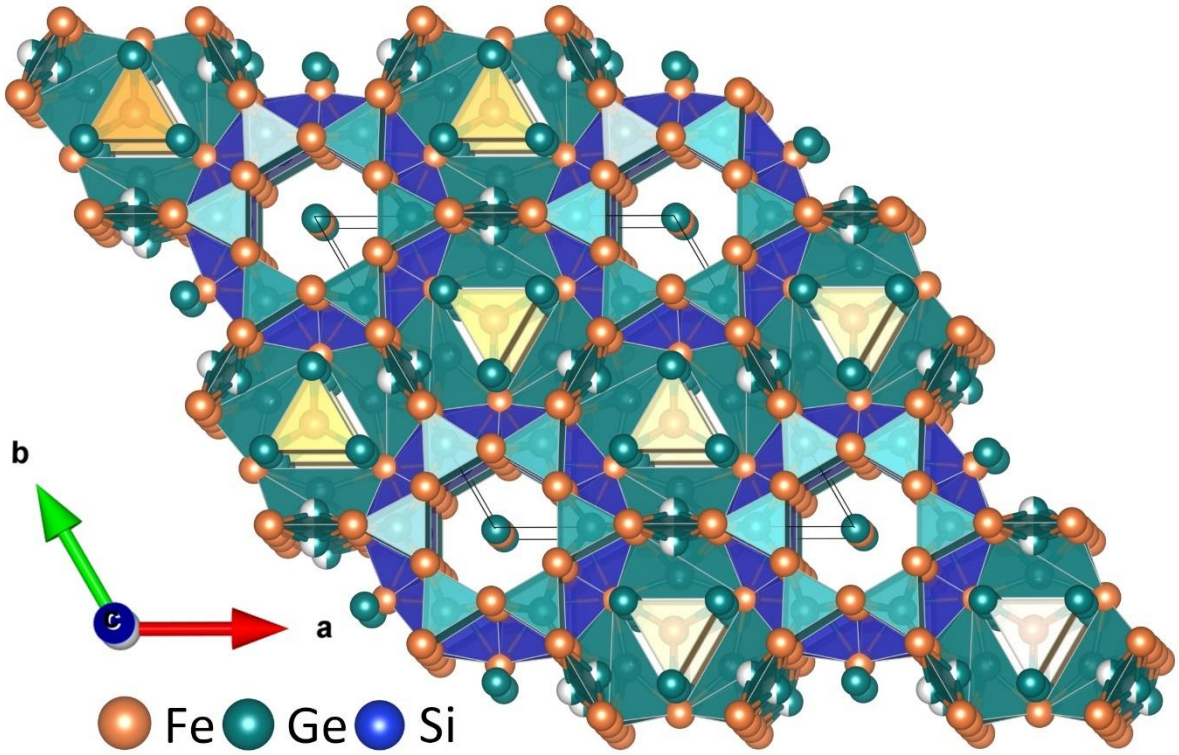


Рис. 1. Полиэдрическое представление кристаллической структуры $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$. Полиэдры, содержащие атомы кремния, выделены синим цветом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-73-00024.

Литература

1. Greedan J. E. Geometrically frustrated magnetic materials // Funct. Oxides. 2010. Vol. 11. P. 41-117.

2. Yin J. X., Lian B., Hasan M. Z. Topological kagome magnets and superconductors // Nature. 2022. Vol. 612. N. 7941. P. 647-657.

3. Khalaniya R. A. Mironov A. V., Verchenko V. Y., Jesche A., Tsirlin A. A., Shevelkov A. V. Nontrivial recurrent intergrowth structure and unusual magnetic behavior of intermetallic compound $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N. 24. P. 12953-12961.

4. Khalaniya R. A., Verchenko V. Y., Wei Z., Dikarev E. V., Heinmaa I., Stern, R., Jesche A., Tsirlin A. A., Shevelkov A. V. From $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}P_x$ to $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x-y}P_xAs_y$: Fine geometry optimization in new intergrowth structures // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 779. P. 229-236.

5. Khalaniya R. A., Sobolev A. V., Verchenko V. Y., Tsirlin A. A., Senyshyn A., Damay F., Presniakov I. A., Shevelkov A. V. Magnetic structures of $Fe_{32+\delta}Ge_{33}As_2$ and $Fe_{32+\delta'}Ge_{35-x}P_x$ intermetallic compounds: a neutron diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study // Dalton Trans. 2021. Vol. 50, №. 6. P. 2210-2220.

УДК 541.135

Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах

Хотов А.А., Кушхов Х.Б.
Ассистент кафедры неорганической и физической химии
Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова,
г. Нальчик, Россия
E-mail: astemir.xotov@mail.ru

Определены кинетические закономерности электровосстановления иона Ni^{2+}, Dy^{3+}, а также их совместного электровосстановления в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К. Были получены интерметаллические соединения $DyNi_3$ и $DyNi_2$.

Ключевые слова: циклическая вольтамперметрия, квадратно-волновая вольтамперметрия, хронопотенциометрия, электровосстановление, интерметаллиды.

Для получения сплавов и интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов широкие перспективы открываются при использовании высокотемпературного электрохимического синтеза (ВЭС) в ионных расплавах [1]. Так, авторами в работе [2] показано, что образование и фазовый состав интерметаллических соединений Dy_xNi_y возможно путем регулирования потенциала электролиза в расплаве LiCl – KCl – $DyCl_3$ при 700 К. В настоящей работе в эквимольном расплаве KCl – NaCl – CsCl исследован механизм процесса совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} и показана принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллических соединений Dy_xNi_y.

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод Ag | KCl – NaCl – CsCl (эвтектика) – AgCl (2.5 моль. %), помещенный в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила вольфрамовая проволока диаметром 1.0 мм. Подготовка и сборка ячейки осуществлялась в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия) в атмосфере очищенного аргона. Циклические хроновольтамперограммы, квадратно-волновые вольтамперограммы, хронопотенциограммы разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF – 030.

Для приготовления эвтектического расплава| KCl (24.5 мол. %) – NaCl (30.0 мол. %) – CsCl (45.5 мол. %) использовали KCl, NaCl-CsCl марки ос.ч. В качестве источника ионов диспрозия и никеля, использовали ультрасухие соли марки ос.ч. $DyCl_3$, $NiCI_2$, компания «Химкрафт» (Россия, Калининград).

На циклических вольтамперограммах наблюдается ярко выраженная волна восстановления ионов Dy^{3+} (Рис. 1). Представленная на рисунке 2 зависимость соотношения $I_p/\upsilon^{1/2}$ от $\upsilon^{1/2}$ для свидетельствует о диффузионном контроле и обратимом характере электровсстановления ионов диспрозия до скоростей поляризации 0.1 В/с. При скоростях больше 0.1 В/с происходит переход к квазиобратимому характеру электровосстановления ионов Dy^{3+}, а выше 0.5 В/с процесс электровосстановления контролируется скоростью переноса заряда.

В таблице 1 представлены результаты анализа вольтамперных зависимостей по диагностическим критериям [3] и рассчитанные значения параметров электровосстановления ионов Dy^{3+} в эвтектическом расплаве KCl – NaCl – CsCl.

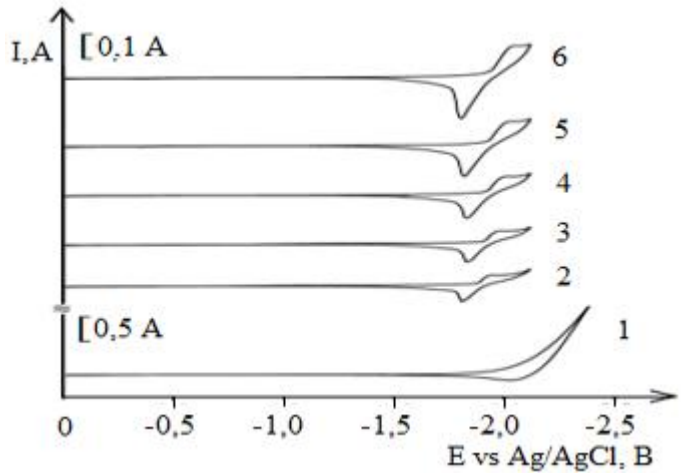


Рис. 1. Циклические вольтамперные зависимости на вольфрамовом электроде эвтектического расплава KCl – NaCl – CsCl содержащего 3.0×10^{-4} моль/см^3 $DyCl_3$ при различных скоростях поляризации, В/с: 1 – 0.2 (фоновый электролит); 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.1; 6 – 0.2; Т = 823 К.

Таблица 1. Значение некоторых параметров электровосстановления ионов Dy^{3+} в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при температуре 823К. С(С($DyCl_3$)=2.0×10^{-4} моль/см^3

υ, V/s	Ip, мА/cm^2	ip/υ ½ mA·s1/2/cm2V1/2	$E^{к}p$ V	$E^{к}p/2$ V	ΔE V	n (αnα)
0.01	43.8	438.7	–2.221	–2.167	0.054	2.9
0.02	61.4	434.3	–2.262	–2.210	0.052	3.0
0.05	95.95	429.11	–2.274	–2.221	0.053	2.9
0.1	131.6	416.1	–2.295	–2.242	0.053	2.9
0.2	172.1	384.4	–2.304	–2.241	0.063	2.5
0.5	260.5	368.4	–2.292	–2.220	0.072	2.2
1.0	354.1	354.1	–2.378	–2.294	0.084	1.8

Одностадийный характер электровосстановления ионов Dy^{3+} подтверждает квадратно – волновая вольтамперограмма расплава KCl – NaCl – CsCl - $DyCl_3$ (2×10^{-4} моль/см^3). На кривых выключения хронопотенциограммы разомкнутой цепи наблюдается только одна задержка потенциала – (2.098-2.130) В различной длительности соответствующая равновесному потенциалу Dy^{3+}/Dy.

При совместном содержании ионов диспрозия и никеля в расплаве KCl-NaCl-CsCl на вольтамперограммах наблюдаются волны восстановления ионов никеля (*волна А*) при –(0.22 - 0.28) В, а также ионов диспрозия (*волна Д*) при –(2.175-2.250) В. Помимо этих волн имеются две волны восстановления (*волна С*) при –(2.05-2.1) В и *волна В* при –(1.9-1.95) В. *Волна Д* соответствует процессу выделения металлического диспрозия. Появление *волн С* и *В* на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического никеля. На этих волнах происходит образование интерметаллических фаз диспрозия и никеля, различного состава Dy_xNi_y. На *волне Е* происходит выделение щелочного металла. Соответствие катодных волн восстановления и анодных волн электроокисления продуктов катодного цикла нами подтверждены снятием вольтамперных кривых до различных значений потенциалов возврата (рис. 2, кривые 2-4).

На Е – t зависимости (рис. 3), помимо задержки потенциала растворения металлического диспрозия при –(2.063 ± 0.02) В, при выключении гальваностатического импульса тока наблюдается еще до четырех задержек потенциала, находящихся в более положительной области, чем равновесный потенциал $Dy^{3+}/Dy0$. Первая задержка при –1.854 В, вторая задержка при –1.733 В, третья задержка при –1.612 В и четвертая задержка при –(0.30–0.25) В. Первые три задержки потенциала соответствуют растворению интерметаллических фаз Dy_xNi_y различного состава.

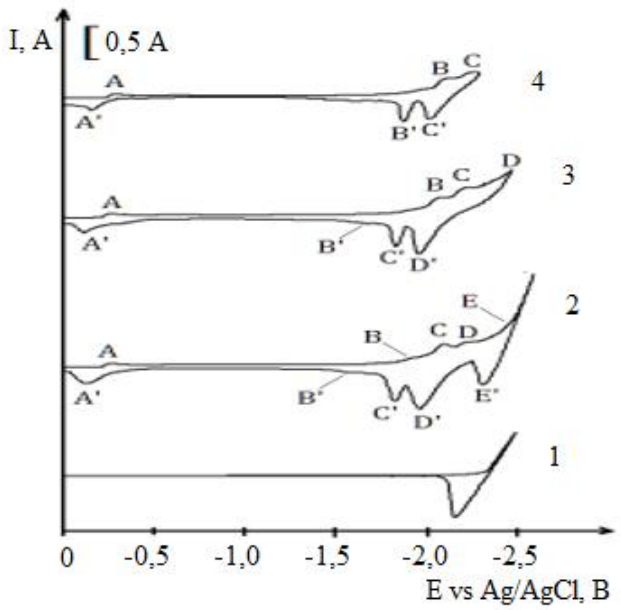


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} и Ni^{2+} на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl – NaCl – CsCl при 823 K при различных потенциалах возврата: 1 – (- 2.5 В); 2 – (- 2.6 В); 3 – (-2.5В); 4 – (- 2.3 В). Скорость поляризации (υ) = 0.2 В/с, S катода = 0.54 $см^2$, C ($DyCl_3$) = 5.0×10^{-4} моль/$см^3$, C ($NiCl_2$) = 0.5×10^{-4} моль/$см^3$.

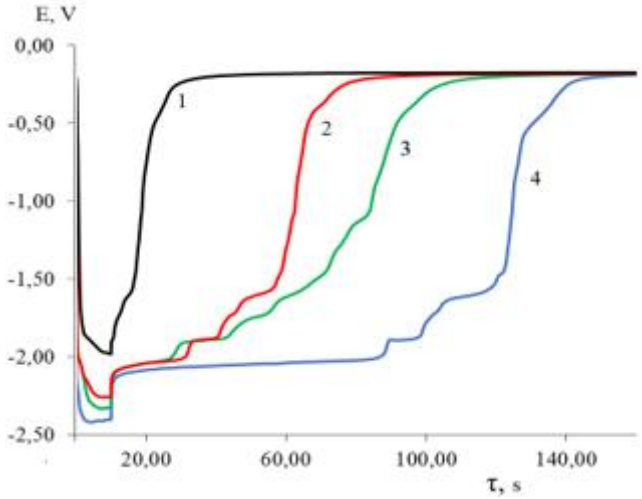


Рис. 3. Хронопотенциометрия разомкнутой цепи на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl – NaCl – CsCl – $DyCl_3$ – $NiCl_2$ при 823 K. Ток поляризации, А: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.15; 4 – 0.2 А. Время гальваностатического импульса – 10 с, S катода = 0.54 $см^2$, C ($DyCl_3$) = $5{,}0\times10^{-4}$ моль/$см^3$, C ($NiCl_2$) = 0.5×10^{-4} моль/$см^3$

При потенциостатическом электролизе при потенциалах до -0.8 В в течение 2 часов на вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl – NaCl – CsCI – $NiCl_2$ и KCl – NaCl – CsCI – $DyCl_3$ – $NiCl_2$ по данным рентгенофазового анализа осаждался металлический никель. Продукт электролиза при -1.7 В, расплава KCl–NaCl–CsCI–$DyCl_3$(3.0×10^{-4}моль/$см^3$)–$NiCl_2$($(0.3\div0.5)\times10^{-4}$моль/$см^3$) по данным рентгенофазового анализа состоял в основном из фазы $DyNi_5$ и небольшого количества металлического никеля и фазы $DyNi_3$ (рис.4, а). Анализ картины катодного осадка методами СЭМ и РЭДС показал, что элемент Dy хорошо диспергирован в фазе интерметаллида. Катодный осадок при потенциале -1.9 В состоял преимущественно из фазы $DyNi_3$ и $DyNi_2$ (рис. 4, б). Электролиз при потенциале -2.1 В приводил к образованию фазы более богатой по содержанию диспрозия фазу $DyNi_2$ (рис. 4, в). Были получены интерметаллические

соединения $DyNi_3$ и $DyNi_2$ как с кубической гранецентрированной решеткой Fd-3m, так и с гексагональной (PDF: 65-5536).

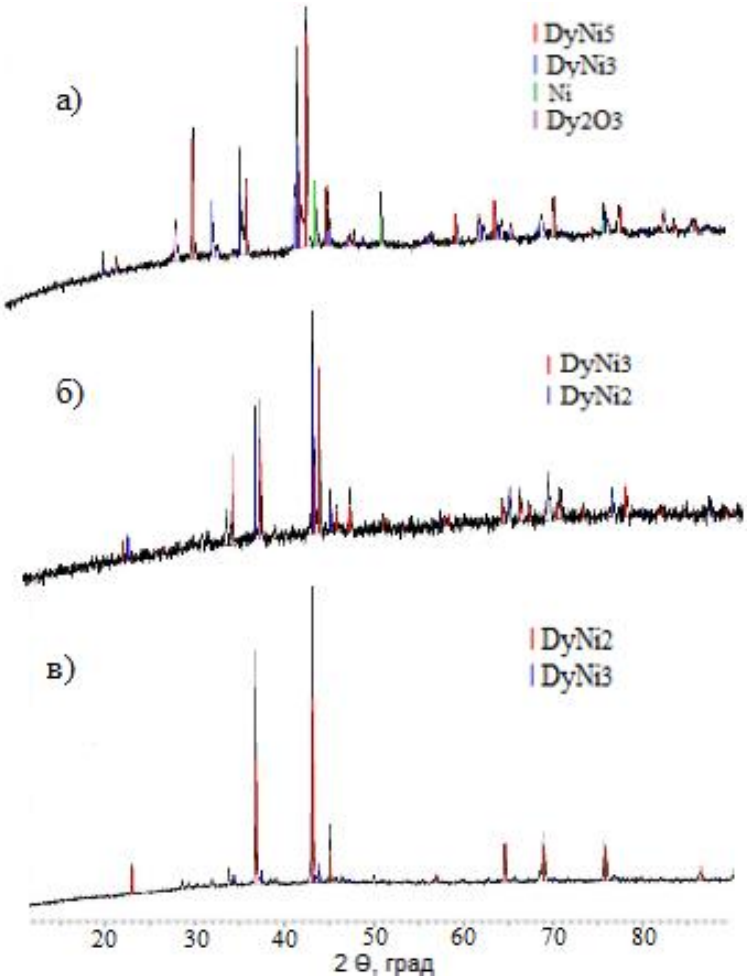


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов потенциостатического электролиза расплавленной системы KCl–NaCl–CsCl–$DyCl_3$ –$NiCl_2$. C($DyCl_3$) = 3.0 ×10^{-4} моль/см^3, C ($NiCl_2$)= 0.5 ×10^{-4} моль/см^3. T= 973К. Продолжительность электролиза 2 часа. Потенциал электролиза: -1.7 В (а); -1.9 (б); -2.1 (в).

Измерены ЭДС для интерметаллических соединений Dy_xNi_y в двухфазных сосуществующих состояниях, относительно равновесного потенциала Dy^{3+}/Dy^0 при температуре 823 К. Из значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные моли свободной энергии Гиббса и активности диспрозия в интерметаллических соединениях Dy_xNi_y.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта КБГУ им. Х.М. Бербекова, договор № 10 от 09.07.24.

Литература

1. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы // Журнал общей химии. 2021. Т. 91. N2. С. 301–325.
2. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Formation and phase control of Dy alloy films by electrochemical implantation and displantation // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. N 7. P. 506.
3. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods, 2nd edn. New York: Wiley,. 2000.

УДК 544.18+539.196.3

Исследование строения молекулярных кластеров ацетонитрила и воды $(CH_3CN)_n \cdot (H_2O)_m$ методом теории функционала плотности

Черткова В.П., Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И.
Студент, 5 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: vch10122002@gmail.com

Методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP/cc-pvdz с учетом дисперсионной поправки Гримме D3 рассчитаны геометрия и энергии образования кластеров $(CH_3CN)_n \cdot (H_2O)_m$ (n = 1, 2; m = 5, 10). Полученные данные о взаимном расположении молекул воды и ацетонитрила в кластерах могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и построения модели водных растворов ацетонитрила в области малых и средних концентраций ацетонитрила.

Ключевые слова: водные кластеры, ацетонитрил, водородные связи, метод теории функционала плотности, функционал B3LYP, дисперсионная поправка Гримме D3.

Водные растворы ацетонитрила (АЦН) широко используются в электрохимии, жидкостной хроматографии, экстракции. Установлено, что при малых концентрациях АЦН эти растворы имеют особенности, общие для других растворов неэлектролитов [1, 2]. Так, в области концентраций 0 < 0.1 м. д. АЦН наблюдаются нулевой температурный градиент адиабатической сжимаемости при 20 – 40 °C, минимум коэффициента самодиффузии воды, минимум адиабатической сжимаемости, максимум динамической вязкости и максимум скорости ультразвука [1]. Эти характеристики говорят о том, что в данной области концентраций реализуется особая упрочненная структура растворов.

Для объяснения наблюдаемых аномалий в растворах в последние десятилетия стали активно привлекать исследования строения кластеров, поскольку межмолекулярные взаимодействия, существующие в кластерах, проанализировать проще, чем взаимодействия большого числа молекул в конденсированных средах [3]. Данный подход к описанию строения водных растворов представляется перспективным для описания межмолекулярных взаимодействий и структуры растворов различного состава. Это дает основу для выявления связи наблюдаемых макроскопических характеристик с межмолекулярными взаимодействиями. Следует отметить, что подобный подход был использован для описания структуры водных растворов электролитов [4].

Ранее мы исследовали моногидратные кластеры из молекул АЦН [5]. Смешанные кластеры $(CH_3CN)_n \cdot H_2O$ энергетически более выгодны, чем кластеры только из молекул АЦН. Начиная с n = 6 молекула воды находится внутри клетки, составленной из молекул АЦН, а не на поверхности кластера. Состав кластера $(CH_3CN)_6 \cdot H_2O$ соответствует концентрации 0.86 м.д. АЦН. Сопоставляя с экспериментальными данными по поведению системы в области концентраций 0.8–0.9 м.д. АЦН [1], это можно интерпретировать как переход от двухфазной системы, сохраняющей структурные особенности каждой фазы (воды и ацетонитрила), к формированию структуры на основе АЦН, в которой молекулы воды размещены в пустотах.

В настоящей работе исследованы водные кластеры с малым числом молекул ацетонитрила. Данные об их строении можно использовать для интерпретации свойств водных растворов ацетонитрила в области малых и средних концентраций АЦН.

Начальные геометрические конфигурации кластеров были построены в программном пакете BIOVIA Discovery Studio Visualizer 2021 [6]. В качестве исходной геометрической конфигурации был выбран кластер $(H_2O)_5$ (рис. 1), в процессе оптимизации геометрии кластер приобрел циклическую конфигурацию, в которой все молекулы воды связаны водородными связями (ВС). Наложением двух кластеров $(H_2O)_5$ с оптимизированной геометрией был построен кластер $(H_2O)_{10}$, в процессе оптимизации геометрии кластер приобрел форму клетки, в которой все молекул связаны ВС (см. рис. 1). Для построения кластеров $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_5$ и $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_{10}$ к оптимизированным водным кластерам $(H_2O)_5$ и $(H_2O)_{10}$ вручную добавлялась молекула АЦН с расположением над пятичленным циклом, и далее проводилась грубая оптимизация геометрии инструментом «Clean Geometry». Для построения кластеров $(CH_3CN)_2\cdot(H_2O)_5$ и $(CH_3CN)_2\cdot(H_2O)_{10}$ вторая молекула АЦН была добавлена к оптимизированным кластерам $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_5$ и $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_{10}$ в антипараллельной ориентации к первой молекуле АЦН, поскольку данная конфигурация их двух молекул АЦН обладает минимумом энергии, по сравнению с конфигурацией «голова к хвосту» [4]. Последующую оптимизацию геометрии и расчёт энергий кластеров проводили в программном пакете GAMESS-US [7] методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP в базисе *cc-pvdz*, с использованием дисперсионной поправки Гримме D3.

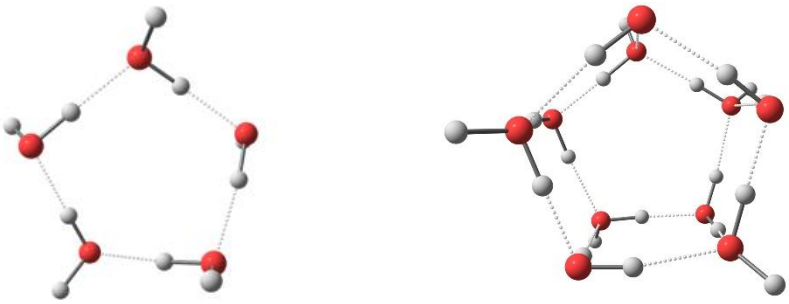


Рис. 1. Структура кластеров $(H_2O)_5$ и $(H_2O)_{10}$

На рис. 2 показана структура кластера $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_{10}$. В результате оптимизации геометрия водного кластера изменилась, молекулы воды образовали подобную клетке конфигурацию, внутри которой находится молекула АЦН. При этом молекула АЦН не образует ВС с молекулами воды. Данное соотношение числа молекул в кластере соответствует концентрации 0.09 м.д. АЦН, то есть, при таком соотношении компонентов сохраняется непрерывная сетка водородных связей в воде и молекулы АЦН находятся в клетке из молекул воды.

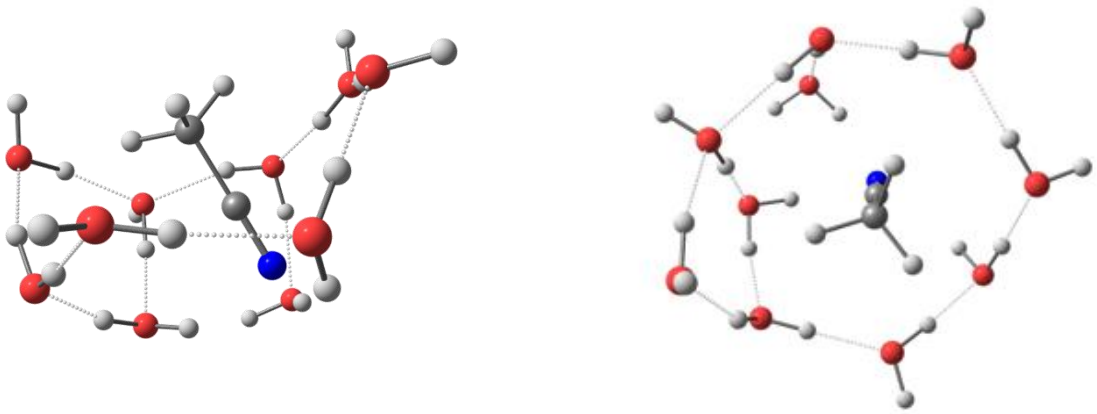


Рис. 2. Структура кластера $(CH_3CN)_1\cdot(H_2O)_{10}$

На рис. 3 показана структура кластера $(CH_3CN)_2 \cdot (H_2O)_{10}$. Данное соотношение числа молекул соответствует концентрации ацетонитрила 0.16 м. д. Также, как и в кластере $(CH_3CN)_1 \cdot (H_2O)_{10}$, (см. рис. 2) все молекулы воды связаны ВС, однако увеличение числа молекул АЦН приводит к раскрытию «клетки» и появлению водородной связи АЦН−вода с молекулой АЦН, находящейся на поверхности кластера. Таким образом, при данном соотношении компонентов непрерывная сетка водородных связей разрушается за счет «встраивания» в нее молекул АЦН. Также отметим, что в данном случае две молекулы АЦН находятся в разном окружении: одна из них не образует ВС с молекулами воды и находится в окружении молекул воды и ацетонитрила, а вторая, находясь на поверхности кластера, встроена в систему водородных связей.

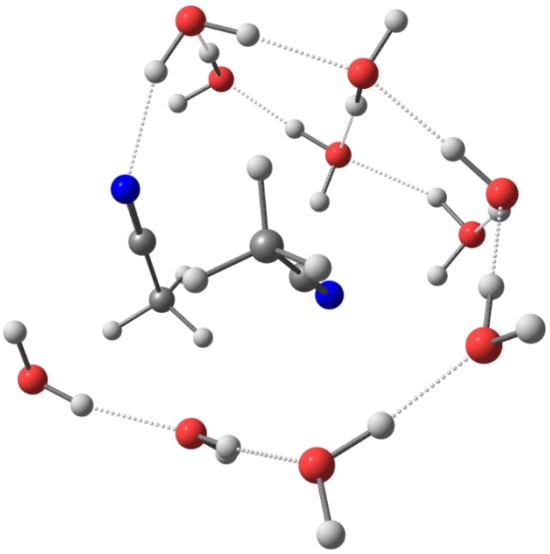


Рис. 3. Структура кластера $(CH_3CN)_2 \cdot (H_2O)_{10}$

На рис. 4 показана структура кластера $(CH_3CN)_2 \cdot (H_2O)_5$. Как и для ранее рассмотренных кластеров (см. рис. 2-3), все молекулы воды связаны ВС. Уменьшение числа молекул воды способствует тому, что вокруг центральной молекулы АЦН клетка не образуется. В данном случае молекулы воды связаны посредством водородных связей в неразветвленную цепь. Центральная молекула АЦН в кластере образует водородную связь с молекулой воды, а молекула АЦН на периферии кластера взаимодействует с центральной молекулой АЦН, располагаясь к ней антипараллельно.

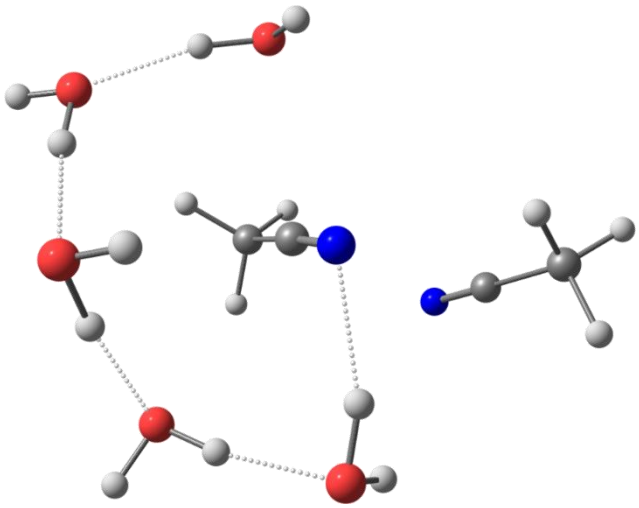


Рис. 4. Структура кластера $(CH_3CN)_2 \cdot (H_2O)_5$

Соотношение числа молекул в кластере $(CH_3CN)_2 \cdot (H_2O)_5$ соответствует концентрации ацетонитрила 0.29 м. д., и при данном соотношении компонентов мы можем выделить два вида кластеров: цепочечный водный и ацетонитрильный с антипараллельным расположением молекул. Таким образом, при увеличении концентрации АЦН наблюдается тенденция к фазовому разделению. Отметим, что при концентрации 0.38 м. д. АЦН при понижении температуры происходит расслаивание системы вода – ацетонитрил [8]. Сосуществование двух жидких фаз в водно-ацетонитрильных растворах также подтверждается результатами измерения температуры замерзания, которая практически не изменяется в области концентраций 0.2–0.7 м. д. АЦН [9].

Таким образом, полученные данные о взаимном расположении молекул воды и АЦН в водно-ацетонитрильных кластерах могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных и построения модели водных растворов ацетонитрила в различных областях концентраций.

Работа выполнена в рамках темы «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

Литература

1. Абрамович А. И., Ланшина Л. В. Анализ структуры водных растворов ацетонитрила на основе изучения объемно-упругих свойств // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. С. 815- 821.
2. Абрамович А. И., Ланшина Л. В. Анализ структуры водных растворов изопропанола на основе изучения оптических и объемно-упругих свойств // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. N 7. С. 1209–1213.
3. Tang H., Cai J., Zhu C.Y., Chen G.J., Wang X.H., Sun C.Y. Review on the clustering behavior in aqueous solutions. // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 367. 120382.
4. Лященко А.К., Засецкий А.Ю. Изменения структурного состояния, динамики молекул воды и свойств растворов при переходе к электролитно-водному растворителю // Журнал структурной химии. 1998. Т. 39. N 5. С. 851-863.
5. Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Черткова В.П., Абрамович А.И. Расчет строения кластеров $(CH_3CN)_n$ и $(CH_3CN)_{n-1} \cdot H_2O$ методом теории функционала плотности // Журнал структурной химии. 2024. Т. 65. N 11. 134865.
6. Dassault Systèmes BIOVIA, Discovery Studio Modeling Environment, Release 2017. 2016. http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-discovery-studio/
7. Barca G. M. J., Bertoni C., Carrington L., Datta D., Silva N., et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. N 15. 154102.
8. Takamuku T., Tabala M., Yamaguchi A. at el. Liquid structure of acetonitrile−water mixtures by X-ray diffraction and infrared spectroscopy // J. Phys. Chem. B 1998. Vol. 102. P. 8880-8888.
9. Zarzycki H.K., Wlodarczyk E., Lou D.W., Jinno K. et al. Evaluation of Methanol-Water and Acetonitrile-Water Binary Mixtures as Eluents for Temperature-dependent Inclusion Chromatography. // Anal. Sci. 2006. Vol. 22. N3. P. 453-456.

УДК 621.6

Исследование влияния легирующих, раскисляющих и металл-углеродных каталитических добавок на водородсорбционные свойства сплавов на основе интерметаллида TiFe

Шамов И.Д.
Аспирант, 2 год обучения
ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: shamovid@icp.ac.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния раскисляющих (Mm), легирующих (Mn, V) и каталитических железо-графеновых (Fe/ГПМ) добавок, и методов плавки на фазовый состав и водородсорбционные свойства сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe.

Ключевые слова: TiFe, водородсорбционные характеристики, модификации сплавов.

Сплавы на основе интерметаллического соединения TiFe изготавливались методами дуговой (ДП) и индукционной (ИП) плавки с добавлением мишметалла, марганца или ванадия в различных соотношениях в атмосфере Ar. Химический состав образцов после плавки был определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии (для основных элементов) и ИК-спектроскопии после восстановительного плавления в токе инертного газа (для кислорода) (таблица 1).

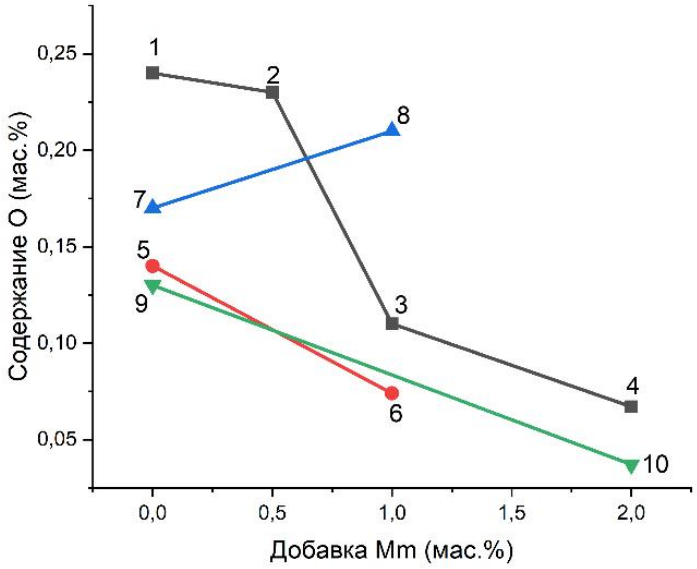
Таблица 1. Химический анализ сплавов TiFe

№ образца/метод плавки/атмосфера плавки	Добавка Mm, мас.%	Отношение Ti/Fe	Результаты химического анализа, мас.%					
			Основные компоненты				Примеси	
			Ti	Fe	Mn	V	La+Ce	O
1/ДП/Ar	0	1.19	50.6	49.4	0	0	0	0.24
2/ДП/Ar	0.5	0.93	44.1	55.4	0	0	0.53	0.23
3/ДП/Ar	1	0.93	43.8	55.2	0	0	1.04	0.11
4/ДП/Ar	2	1.19	50.3	49.1	0	0	0.576	0.067
5/ДП/Ar	0	1.12	48.9	40.9	9.9	0	0	0.14
6/ДП/Ar	1	1.10	47.9	40.8	9.9	0	0.25	0.074
7/ДП/Ar	0	1.07	48.4	44	0	7.8	0	0.17
8/ДП/Ar	1	0.95	44.8	43.5	0	10.7	0.304	0.21
9/ИП/Ar	0	0.98	45.6	54.4	0	0	0	0.13
10/ИП/Ar	2	1.11	48.2	50.6	0	0	1.21	0.037

По результатам элементного анализа установлено, что атомное отношение Ti:Fe составляет от 0.98 до 1.19. Также во всех образцах обнаружен кислород, количество которого обратно пропорционально количеству введенного в шихту мишметалла (образцы 1–4, 5–6 и 9–10). Исключением являются сплавы, легированные ванадием (образцы 7–8), что, скорее всего, связано с захватом кислорода примесными фазами (рис. 1). Наиболее существенное снижение содержания кислорода в сплавах, выплавленных дуговым методом (образцы 1–4), было достигнуто при увеличении количества мишметалла с 0.5 до 1 мас. % при плавке. Содержание кислорода в образцах, выплавленных ИП, оказалось примерно в 2 раза ниже, чем в сплавах, выплавленных ДП, что, вероятно, связано с более эффективным выводом кислородсодержащих соединений из расплава в шлак при плавке.

Фазовый состав исследованных сплавов был определен с помощью рентгенофазового анализа, а максимальные водородоёмкости измерены с помощью волюметрического метода (таблица 2).

Содержание основной фазы TiFe, или Ti(Fe,M) (M = Mn или V), в большинстве сплавов составляет > 75 мас. %, кроме сплавов, содержащих ванадий (образцы 7 и 8), в которых содержание этой фазы составляет около 55 мас. %. Основными примесными фазами являются кислородсодержащий интерметаллид $Ti_4(Fe,M)_2O_{1-x}$ (η-фаза) и фазы Лавеса $TiFe_2$



или $Ti(Fe,M)_2$.

Рис. 1. Влияние добавки мишметалла на содержание кислорода в сплаве TiFe, номера точек обозначают номер сплава

Таблица 2. Фазовый состав сплавов TiFe

№ образца	Содержание основной фазы Ti(Fe,M) мас. %	Примесные фазы, мас. % * R – редкоземельные металлы	Максимальная водородоемкость, $см^3/г$
1	77.9	η-$Ti_4Fe_2O_{1-x}$: 17.0; $TiFe_2$: 5.0;	189
2	78.9	$TiFe_2$: 12.4; η -$Ti_4Fe_2O_{1-x}$: 6.5; $R^*_{2-x}Ti_xO_3$: 2.1;	141
3	79.0	$TiFe_2$: 10.0; η -$Ti_4Fe_2O_{1-x}$: 4.7; $R^*_{2-x}Ti_xO_3$: 6.3;	121
4	57.9	$TiFe_2$: 38.1; $R^*_{2-x}Ti_xO_3$: 4.0;	118
5	84.6	η -$Ti_4(Fe.Mn)_2O_{1-x}$: 13.8; $Ti(Fe.Mn)_2$: 1.6;	140
6	90.3	η -$Ti_4(Fe.Mn)_2O_{1-x}$: 3.3; $Ti(Fe.Mn)_2$: 6.4;	138
7	55.0	ОЦК-(Ti.V.Fe): 28.9; η -$Ti_4(Fe.V)_2O_{1-x}$: 16.0;	228
8	53.6	$Ti(Fe.V)_2$: 17.0; ОЦК-(Ti.V.Fe): 16.9; η -$Ti_4(Fe.V)_2O_{1-x}$: 12.4;	200
9	86.8	η -$Ti_4Fe_2O_{1-x}$: 9.8; $TiFe_2$: 3.4;	126
10	96.3	$TiFe_2$: 2.5; η -$Ti_4Fe_2O_{1-x}$: 1.1	171

Образцы 2, 3 и 4, приготовленные дуговой плавкой, также содержали смешанный оксид редкоземельных металлов с Ti – $R_{2-x}Ti_xO_3$, который не был обнаружен в образце №10 (индукционная плавка с добавлением мишметалла). Добавление мишметалла не привело к значительному увеличению основной фазы, в сравнении с немодифицированным образцом №1, однако с увеличением добавления мишметалла снижалось содержание η-фазы, до полного исчезновения в образце №4, в котором количество мишметалла было максимальным. Ожидаемого эффекта увеличения основной фазы TiFe при добавлении мишметалла удалось добиться при индукционной плавке, предполагается, что это связано с более эффективным удалением связанного кислорода из расплава в шлак.

Ванадийсодержащие сплавы содержат твердый раствор ОЦК и значительное количество $\eta\text{-}Ti_4Fe_2O_{1-x}$, что приводит к значительному увеличению полной водородоемкости, но обратимая емкость сплава снижается.

Определение максимальной водородоёмкости сплавов проводилось экспресс-методом реактивного помола в атмосфере водорода (при начальном давлении 30–35 атм) в планетарной шаровой мельнице при частоте вращения 450 об/мин. Соотношение массы размольных шаров к исследуемому образцу составило 40:1, Фракция образца до 5 мм. Помол проводился в стальном размольном стакане объемом 89.5 $см^3$, снабженном датчиком давления. Поглощение водорода определялось путем периодического измерения давления между помолами после охлаждения стакана до комнатной температуры. После помола образцы выдерживались в атмосфере водорода в течение 12 часов.

Наибольшую достигаемую водородоемкость при активации достигли сплавы, легированные ванадием (образцы 7 и 8), что напрямую связано с образованием стабильных гидридов фазы $\eta\text{-}Ti_4(Fe,V)_2O_{1-x}$ и ОЦК-сплава (Ti,V,Fe).

Активация образцов помолом показала, что ожидаемое улучшение показателей активации при добавлении мишметалла достигается только при индукционной плавке (образцы 9–10), тогда как при дуговой плавке наблюдается обратный эффект. Предполагается, что это обусловлено снижением содержания η-фазы, являющейся активным катализатором гидрирования [1].

Fe/ГПМ катализатор был получен одновременным восстановление оксида графита и Fe^{3+} аналогично методике, описанной в [2]. По данным термогравиметрического анализа (рис 2а), остаточное содержание железа составило 21.4 %. По результатам сканирующей электронной микроскопии полученный Fe-графеновый материал представляет собой наночастицы железа, равномерно распределённые на графеновых листах.

Данные электронной микроскопии (рис. 2 б) и элементного анализа поверхности показали, что элементный состав поверхности: C – 60.2; O – 17.5; Fe – 21.0 мас.%. размер железосодержащих наночастиц 5–10 нм.

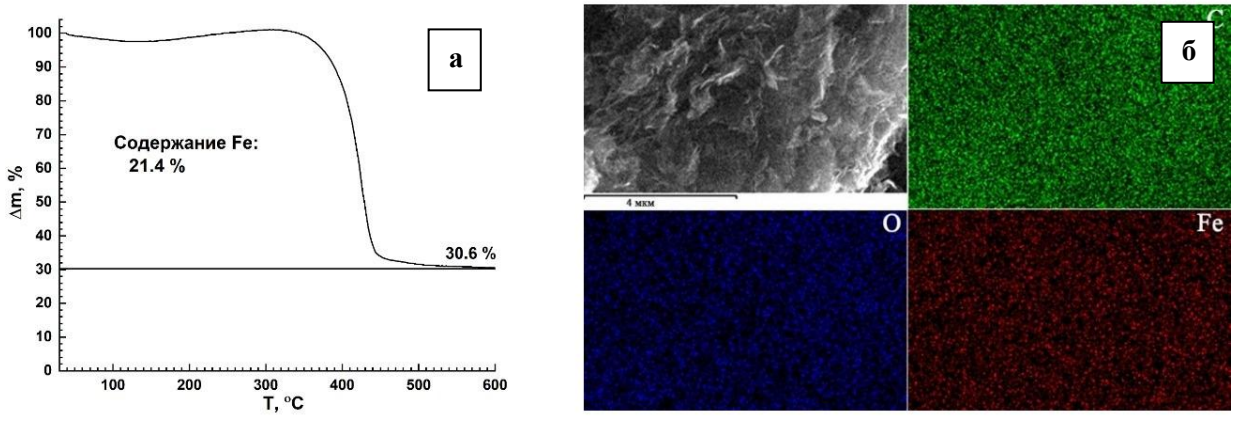


Рис. 2. а) Термограмма образца Fe/ГПМ; б) Микрофотография СЭМ элементная карта поверхности Fe/ГПМ катализатора

Композит TiFe с Fe/ГПМ добавкой получен механохимической обработкой в планетарной шаровой мельнице. В размольный стакан помещалась навеска образца фракцией ≤ 1 мм, порошок катализатора 2 мас. % от навески и 40 стальных шаров диаметром 10 мм. Массовое соотношение навески с добавкой и шаров было 1:40. Герметичный стакан вакуумировался, затем производился помол в атмосфере водорода (давление 30–35 атм) в течение 3 часов при частоте вращения стакана 100 об/мин.

Для оценки изменений активационных параметров, была проведена серия экспериментов по определению скорости поглощения водорода после активации при различных температурах вакуумной откачки немодифицированного и модифицированного образца TiFe (исходный образец №10 из табл. 1).

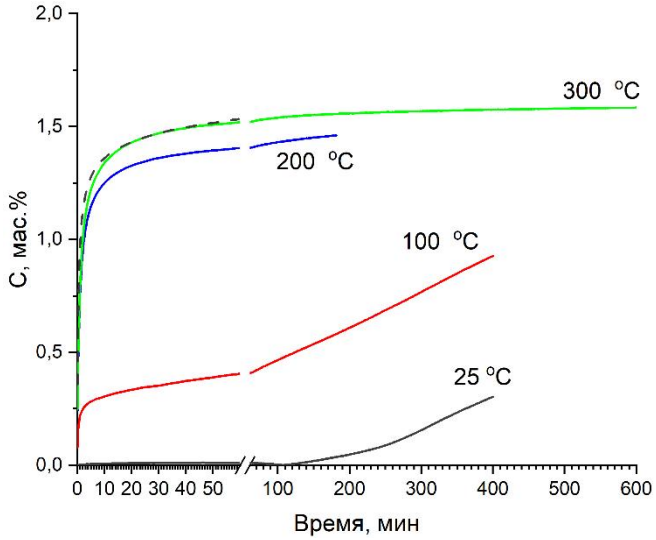


Рис. 3. Поглощение водорода образцом TiFe после активации вакуумным нагревом. Серая пунктирная линия – сорбция водорода образцом с Fe/ГПМ катализатором после вакуумной откачки при температуре 25 °C. На графике указаны температуры, при которых вакуумировались образцы

Согласно полученной зависимости (рис. 3) видно, что модифицированный Fe/ГПМ катализатором образец после вакуумной откачки при комнатной температуре показывает сопоставимые сорбционные характеристики с кривой поглощения водорода для немодифицированного образца TiFe, вакуумированного при 300 °C. Предположительно, это связано с формированием композита методом шарового помола в атмосфере водорода.

Таким образом, обнаружена прямая зависимость активационных характеристик исследуемых сплавов от атомного соотношения Ti:Fe (увеличение соотношения улучшает активацию). Также улучшает активацию присутствие гидридообразующей η–фазы, являющейся катализатором гидрирования. Добавление мишметалла снижает содержание кислорода в сплавах, но положительный эффект на активацию оказывается только при индукционной плавке. Добавление Fe/ГПМ катализатора положительно сказывается на активационных характеристиках сплава TiFe.

Работа выполнена при поддержке РНФ № 23–13-00418.

Литература

1. Лотоцкий М.В., Дэвидс М.В., Фокин В.Н. и др. Водород-аккумулирующие материалы на основе сплавов титана с железом (обзор) // Теплоэнергетика. 2024. N 3. С. 85–101.
2. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А. и др. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения. // Патент РФ 266023. 2018. Бюл. N 19.

УДК 544.478.02

Строение и каталитическая активность композитов металл-углерод, полученных пиролизом рисовой шелухи

Шишковская К.И., Голубина Е.В.
Студентка, 6 курс специалитета
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
E-mail: shelestova.41@gmail.com

Пиролизом сырой и предварительно обработанной кислотой рисовой шелухи, пропитанной водными растворами нитратов палладия и никеля, были синтезированы моно- и биметаллические катализаторы гидродехлорирования. Методами спектроскопии КР, низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 и РФЭС показано, что носители в полученных системах схожи по структуре с углями низкой степени активации. По данным РФЭС, ПЭМ и ТПВ никель на поверхности катализаторов присутствует преимущественно в окисленном виде (Ni^{2+}), тогда как палладий – в виде частиц Pd^0. Композиты проявляют активность в реакции парофазного ГДХ хлорбензола; введение добавки палладия позволяет улучшить конверсию и стабильность никелевых катализаторов, а предварительная обработка шелухи кислотой повышает селективность палладиевых систем по отношению к циклогексану.

Ключевые слова: хлорорганические соединения, каталитическое гидродехлорирование, рисовая шелуха, палладий, никель.

Хлорированные органические соединения (ХОС) представляют собой класс органических соединений, содержащих один или несколько атомов хлора. Они нашли широкое применение в промышленности в качестве растворителей, инсектицидов, компонентов лекарственных препаратов и сырья для производства различных полимеров. Однако ХОС оказывают токсическое воздействие на организм животных и человека, а также пагубно влияют на окружающую среду. Одним из перспективных и ресурсосберегающих методов утилизации ХОС является каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) [1].

Ранее был предложен малостадийный способ синтеза композитов металл-углерод на основе березовых опилок, показавших высокую эффективность в парофазном ГДХ хлорбензола [2]. В данной работе в качестве сырья для получения носителя предлагается использовать рисовую шелуху. Рисовая шелуха является отходом промышленного производства, но из-за высокого содержания кремния она сложно подвергается биоразложению. В настоящее время рисовая шелуха используется для получения активированных углей или извлечения диоксида кремния, которые являются распространенными носителями в каталитических системах [3].

Композиты металл-углерод получены пиролизом рисовой шелухи, предварительно пропитанной водными растворами нитратов палладия и/или никеля, в атмосфере азота в течение 4 ч при 500 ºС. Для получения второй серии образцов рисовую шелуху перед пропиткой обрабатывали 5М азотной кислотой в течение 5 ч при 40 ºС. Согласно результатам ААС содержание металлов в катализаторах не превышает 4 масс.%.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составляет около 140-270 м^2/г для всех образцов; отношение интенсивностей D- и G-линий в спектрах КР (I_D/I_G) попадает в диапазон 0.5–1.0, характерный для активированных углей.

Методом РФЭС и ТПВ установлено, что в композитах, полученных пиролизом необработанной шелухи, палладий находится преимущественно в виде частиц Pd^0 (92%), а никель — в виде оксида NiO (91%); содержание металлов на поверхности также различается. Для систем, полученных из рисовой шелухи после кислотной обработки, доля палладия в окисленном состоянии возрастает до 28%. Средний размер частиц в катализаторах, рассчитанный на основе снимков ПЭМ, составляет 4,8 нм.

Каталитическую активность полученных композитов исследовали в реакции парофазного ГДХ хлорбензола (Рис. 1) в проточной системе с неподвижным слоем катализатора: навеска катализатора $m_{кат}$ = 10 мг, поток водорода $v(H_2)$ = 12 мл/мин. Все палладий-содержащие катализаторы показали конверсию выше 80%, причем для систем, для которых шелуху предварительно обрабатывали кислотой, удалось добиться более высоких значений конверсии и селективности по циклогексану при низких температурах (130–200 ºС). Монометаллический никелевый катализатор был подвержен сильной дезактивации из-за окисления активной фазы; добавка палладия позволила повысить стабильность его работы и конверсию с сохранением 100% селективности по бензолу.

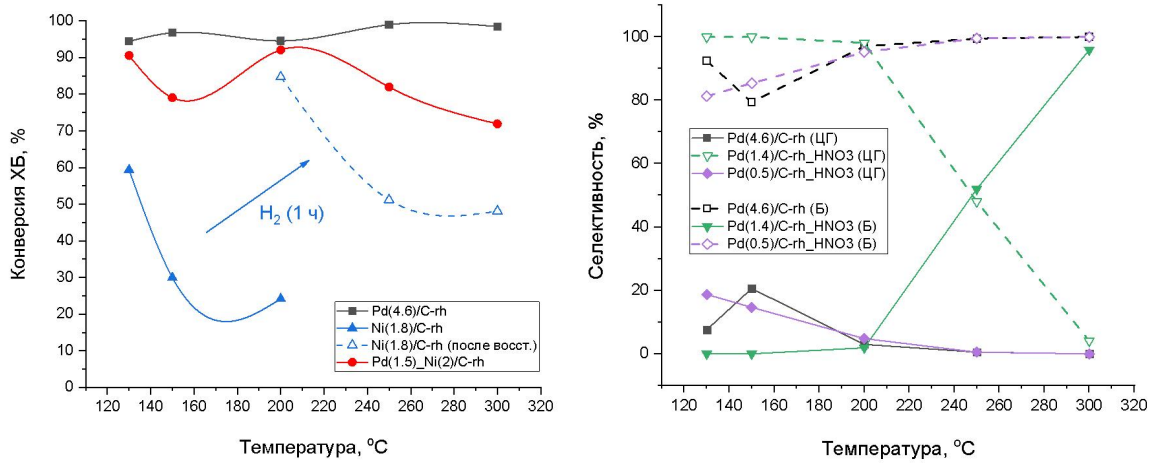


Рис. 1. Конверсия хлорбензола и селективности образования бензола и циклогексана для палладиевых и никелевых композитов на основе рисовой шелухи в реакции парофазного ГДХ хлорбензола.

Работа выполнена в рамках государственного задания (ЦИТИС: АААА-А21-121011990019-4).

Литература

1. Huang B. et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies // Environ. Int. 2014. Vol. 71. P. 118–138.

2. Локтева Е. С. и др. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. N. 6. С. 753-753.

3. Goodman B. A. Utilization of waste straw and husks from rice production: A review // Journal of Bioresources and Bioproducts. 2020. Т. 5. N. 3. С. 143-162.

УДК 544.643.076.2

Изучение электрохимических и водородсорбционных характеристик интерметаллидов $La(Ni,Al)_5$, полученных методом индукционной плавки

Шмалий С.В.[1], Горячева Е.А.[1,2], Володин А.А.[1]
Аспирант, 2 год обучения
[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: shmalysv@icp.ac.ru

Проведено исследование интерметаллических соединений состава $La(Ni,Al)_5$ с различным содержанием алюминия, изучены закономерности изменения водородсорбционных и электрохимических свойств.

Ключевые слова: никель-металлогидридные источники тока, анодные материалы, интерметаллические соединения, сорбция водорода.

Соединения AB_5-типа (т.н. фазы Хоке) характеризуются относительно высокими водородсорбционными и электрохимическими характеристиками [1, 2]. Многие исследования соединений данного типа посвящены замене компонентов, таких как La и Ni, на различные элементы (Mm, Nd, Pr, Al, Co, Mn, и пр.) [3]. Электрохимические и водородсорбционные характеристики соединений с различным содержанием заместителей (в т.ч. Al) изучены недостаточно системно, и лишь отдельные статьи посвящены рассмотрению обоих типов характеристик [4, 5]. Системность в изучении свойств интерметаллических соединений (ИМС) необходима для понимания возможных корреляций между характеристиками и более полного понимания фундаментальных свойств соединений.

ИМС состава $La(Ni,Al)_5$ были выплавлены методом индукционной плавки, что позволило получить соединения состава максимально близкого к целевому, благодаря высокой воспроизводимости результатов процесса. Фазовый состав соединений устанавливался методом рентгенофазового анализа (РФА) с Cu Kα излучением. Дополнительная поверка состава ИМС проводилась с применением метода лазерно-абляционной атомно-эмиссионной спетроскопии (АЭС). Водородсорбционные характеристики изучались на установке типа Сивертса в широком диапазоне температур при различном давлении водорода в системе. Электрохимические характеристики изучались с использованием потенциостата Elins P-20X8 в различных режимах. Полученные данные сверялись с литературными данными и дополнялись по необходимости.

По данным РФА большая часть полученных образцов соответствует структуре AB_5-типа (рис. 1). Один из образцов, не соответствующий требованиям по однородности фазового состава (образец N5), также представлен в выборке, однако отмечен отдельно.

По результатам АЭС были получены данные о массовом содержании компонентов образцов, которые позволили установить стехиометрический состав. Образцы N1-9 (за исключением N5) отвечают составам $LaNi_{5-x}Al_x$, где x = 0.13; 0.25; 0.29; 0.31; 0.50; 0.62; 0.68 и 0.73 соответственно. Образец N5 отвечает составу смеси фаз $LaNi_{4.58}Al_{0.42}$*$Ni_{0.19}$. Данные для образцов N1 и N9 далее приводиться не будут ввиду низкой сходимости полученных результатов.

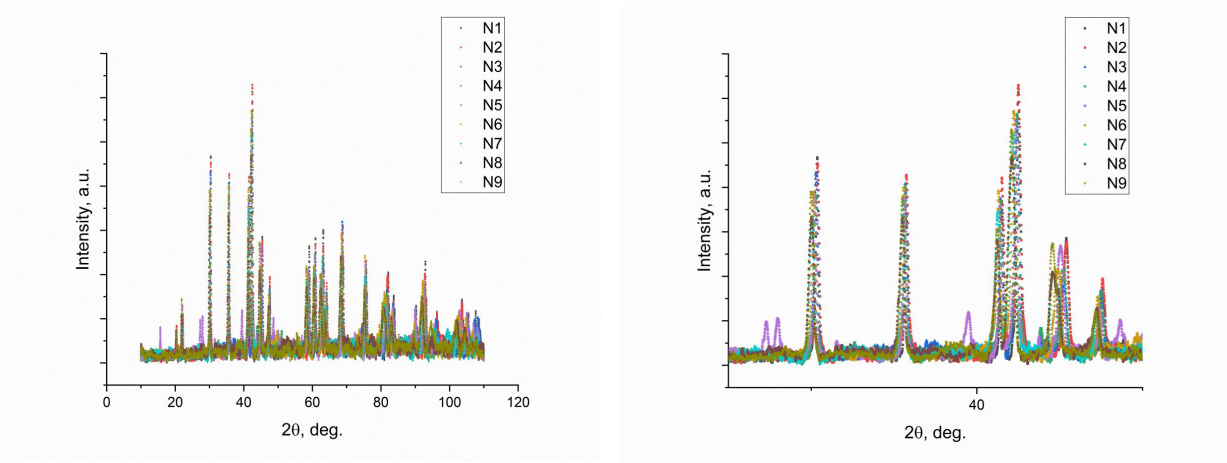


Рис. 1. **A** Результаты РФА образцов $La(Ni,Al)_5$ в диапазоне 10-100 град.; **B** Результаты в диапазоне 32-45 град.

Результаты водородсорбционных измерений (рис. 2A), дополненные литературными данными [1, 6] показали квадратичную зависимость от содержания алюминия в образце, что раньше упоминалось в литературе [4]. Однако, в отличие от более ранних исследований, корреляции между водородсорбционной и электрохимической емкостью образцов (рис. 2B) выявлено не было. Тем не менее, сходная динамика распределения значений была выявлена при изучении разрядной емкости высокими плотностями тока (HRD) (рис. 3A) и циклической стабильности (рис. 3B) образцов.

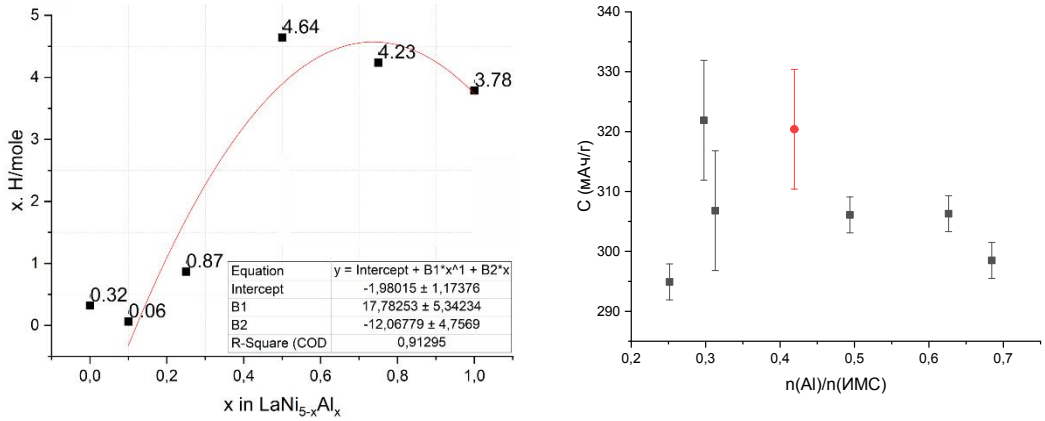


Рис. 2. **A** Водород-десорбционная емкость образцов $La(Ni,Al)_5$; **B** Электрохимическая разрядная емкость образцов

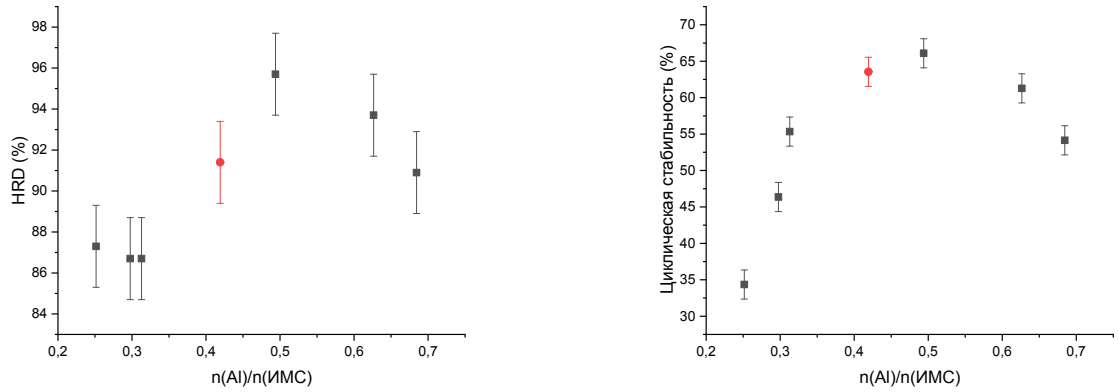


Рис. 3. **A** Значения HRD образцов $La(Ni,Al)_5$; **B** Циклическая стабильность образцов

Таким образом, можно заключить, что водородсорбционные и электрохимические свойства ИМС необходимо изучать вкупе, поскольку обнаруженная корреляция между характеристиками указывает на сходство характера факторов, влияющих на упомянутые свойства. Полученные результаты согласуются с литературными данными, указывающими на разнонаправленный характер влияния замещения никеля на алюминий в $LaNi_5$.

Работа выполнена в рамках Госзадания (Гос. рег. № 124013000692-4).

Литература

1. Tarasov B., Arbuzov A., Mozhzhukhin S., Volodin A., Fursikov P., Davids M.W., Adeniran J., Lototskyy M. Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed H_2 // Inorganics. 2023. Vol. 11. Art. ID 290.
2. Volodin A.A., Lapshin A.N., Yakushin I.O., Tarasov B.P. Advanced Materials for Metal Hydride Power Sources // High Energy Chemistry. 2023. Vol. 57. P. S370–S374.
3. Kazakov A.N., Blinov D.V., Bodikov V.Y., Mitrokhin S.V., Volodin A.A. Hydrogen storage and electrochemical properties of annealed low-Co AB5-type intermetallic compounds // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 13622-13631.
4. Shmalii S. V., Goryacheva E. A., Akhremenkov B. V., Mozhzhukhin S. A., Klyuev M. V., Viryus A. A., Arbuzov A. A., and Volodin A. A. Al-Substituted AB5-Type Intermetallics for Reversible Hydrogen Storage and Electrochemical Applications, High Energy Chemistry, 2024, Vol. 58. Suppl. 4. P. S503-S507.
5. Volodin A. A., Lapshin A. N., Shmalii S. V., Tarasov B. P., and Lototskyy M. V. La-Mg-Ni Intermetallics for Hydrogen Storage and Electrochemical Power Sources // High Energy Chemistry, 2024. Vol. 58. Suppl. 4. P. S559-S564.
6. Diaz H., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Chatillon C., Mathieu J.C. Thermodynamic and structural properties of LaNi5-yAly compounds and their related hydrides // International Journal of Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. P. 445-454.

УДК 544.643.076.2+546.3-19

Композитные катодные материалы на основе кобальт-замещенного $Ni(OH)_2$ для никель-металлогидридных источников тока

Якушин И.О.,[1] Нестерова А.А.[1,2]
Аспирант, 1 год обучения
[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
E-mail: panther.2000@mail.ru

Проведено исследование композитных катодных материалов Ni-MH источников тока состава $NiCo(OH)_n$-УНТ с различным содержанием кобальта и исследованы их емкостные характеристики и циклическая стабильность.

Ключевые слова: никель-металлогидридные источники тока, катодные материалы, гидроксид никеля, композитные материалы, углеродные наноструктуры.

Никель-металлогидридные (Ni-MH) источники тока получили широкое распространение и используются в различных областях. Они обладают высокой энергоэффективностью и низкой себестоимостью [1]. Гидроксид никеля используется в качестве катода благодаря хорошему окислительно-восстановительному напряжению, работоспособности при высоких токах разряда и удельной емкости, которая составляет 289 мАч/г. При обычных условиях синтеза образуется β-$Ni(OH)_2$, имеющая упорядоченную слоистую структуру и меньшую удельную емкость. В α-фазе $Ni(OH)_2$ за счет разупорядоченной структуры коэффициент диффузии протонов несколько выше, что ускоряет электрохимические процессы, а также увеличивает емкость катода, но эта фаза нестабильна [2]. Для ее стабилизации используются добавки других металлов, например Al, Co, Zn [3,4,5]. Кроме того, гидроксид никеля имеет крайне низкую электропроводность. Для преодоления этого недостатка можно использовать добавки углеродных наноматериалов в связи с комплексом их свойств (протяженная структура, хорошие тепло- и электропроводность, устойчивость к окислению) [6].

Композиты синтезировали согласно следующей методике: к смеси $Ni(NO_3)_2*6H_2O$ и $Co(NO_3)_2*6H_2O$ приливали рассчитанное количество дистиллированной воды. Углеродные нанотрубки ($D_{ср}$ = 1–5 нм, $S_{уд}$ = 550 м^2/г), полученные каталитическим пиролизом метана, суспензировали в рассчитанном количестве NH_3*H_2O, затем по каплям добавляли к раствору солей при нагревании и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Осадок сушили лиофильно, затем прокаливали на воздухе при 200 °С в течение 8 часов, промывали на фильтре Шотта дистиллированной водой до нейтральной среды. Высушивали на воздухе при 80 °С в течение 8 часов. Были получены композиты с содержанием Co – 3, 5, 7 и 10 масс.%. Содержание УНТ во всех образцах составляло 5 масс.%.

В качестве рабочего материала анода использовали ИМС AB_5-типа. В качестве рабочего материала катода использовали смесь полученного композита (рабочий материал электрода) и 5%-ю водную суспензию ПТФЭ (связующее). Для формирования электродов к навескам рабочих материалов добавляли водную суспензию ПТФЭ и перемешивали до пастообразного состояния. Полученную пасту наносили между двумя пластинами из пеноникеля, высушивали при 80 °С в течение 1 часа и запрессовывали при 5 МПа в течение 2 минут. Готовые электроды помещали в электрохимическую ячейку и заливали электролитом (9М KOH). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате Ellins P-20X8 в режиме программатора. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод.

В таблице 1 показано, что содержание кобальта в полученных композитах близко к расчетному, что было подтверждено результатами рентгенофлуоресцентного анализа. Также приведены обозначения полученных композитов, которые будут использованы в дальнейшем обсуждении результатов.

Таблица 1. Содержание кобальта в полученных композитах

Композит	Расчетное содержание Co, масс.%	Содержание Co, масс.%	Шифр
$NiCo(OH)_n$-УНТ	3	3.12	Co-3
	5	4.95	Co-5
	7	6.89	Co-7
	10	10.15	Co-10

После синтеза на ИК-спектрах наблюдается узкая полоса поглощения 3629 $см^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию гидроксидной группы β-$Ni(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ (рис. 1А). В районе 516 $см^{-1}$ наблюдается полоса поглощения относящаяся к деформационному колебанию гидроксильных групп в β-$Ni(OH)_2$, полоса поглощения в районе 443 $см^{-1}$ относящаяся к деформационным колебаниям Co-O и Ni-O; в спектре также присутствуют колебания, характерные для нитрата аммония: $\delta(NH_4^+)$ и $\nu(NH_4^+)$ – 3232 $см^{-1}$, 3064 $см^{-1}$; $\nu(NO_3^-$– 1755 $см^{-1}$; $\delta(NO_3^-)$, $\nu(NO_3^-)$ и $\delta(NH_4^+)$ – 1413 $см^{-1}$; 1303 $см^{-1}$; $\nu(NO_3^-)$ – 1041 $см^{-1}$; $\delta(NO_3^-)$ – 827 $см^{-1}$; $\delta(NO_3^-)$ – 713 $см^{-1}$. Таким образом, после осаждения и лиофильной сушки в образце присутствуют β-фаза гидроксида никеля, гидроксид кобальта и примесь нитрата аммония, которая в дальнейшем удаляется. После прокалки образца наблюдается уширение полосы поглощения гидроксидов в области 3596 $см^{-1}$, что указывает на образование фазы α-$Ni(OH)_2$, и также подтверждается появлением полос поглощения 675 и 379 $см^{-1}$, также относящие к альфа-фазе гидроксида. После отмывки происходит смещение в длинноволновую область и еще большее уширение полосы поглощения 3591 $см^{-1}$, что указывает на полное превращение бета-фазы в альфа-фазу. После проведения прокалки наблюдается полное исчезновение полос поглощения, относящихся к нитрату аммония, при этом сохраняются полосы поглощения, относящиеся к $Ni(NO_3)_2$ (полосы поглощения 1517, 1308, 1284, 975 $см^{-1}$), интеркалированному в межслоевое пространство α-$Ni(OH)_2$ [7]. Для образцов Co-3, Co-5 и Co-10 ИК-спектры аналогичны. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают состав композита (рис. 1В). Присутствие в образце кобальта объясняется небольшим смещением пиков $Ni(OH)_2$ в сторону больших углов, происходящим из-за частичной замены ионов никеля на кобальт в кристаллической решетке.

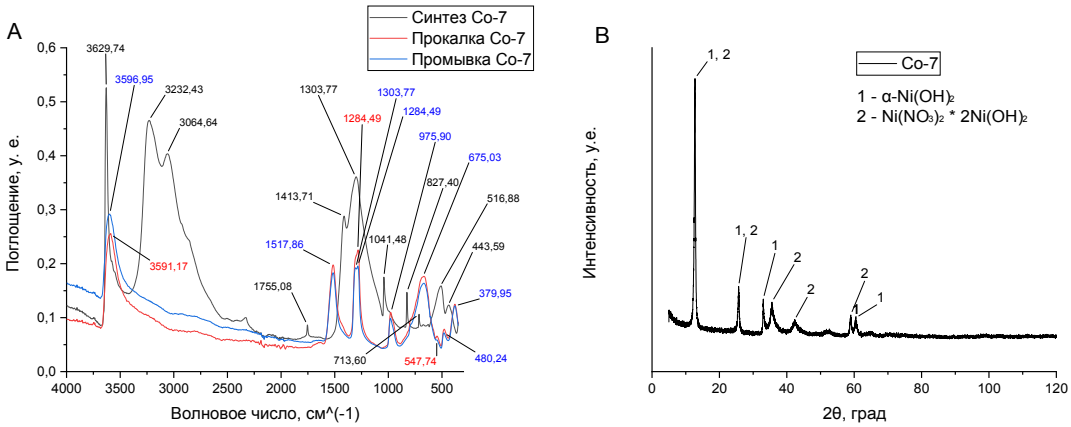


Рис. 1. **А –** ИК-спектры композита Co-7;
В – Рентгеновский спектр композита Co-7 после отмывки.

В ряду Co-3, Co-5, Co-7 наблюдается последовательный рост удельной емкости композитного катода (141,9±0,3 мАч/г, 160,1±0,3 мАч/г и 173,8±0,3 мАч/г), что можно объяснить стабилизацией образующейся α-фазы гидроксида никеля. При добавлении 10 масс.% Co происходит резкое уменьшение удельной емкости до 143,5±0,3 мАч/г (рис. 2А). Это связано с уменьшением массовой доли гидроксида никеля в композите и более сильным замещением никеля на кобальт в кристаллической решетке, что приводит к такому эффекту. Удельные емкости композитов в процессе активации представлены на рисунке 2В. Для контрольного образца композита, полученного по предложенной методике без добавления кобальта удельная емкость составила 127,9±0,3 мАч/г.

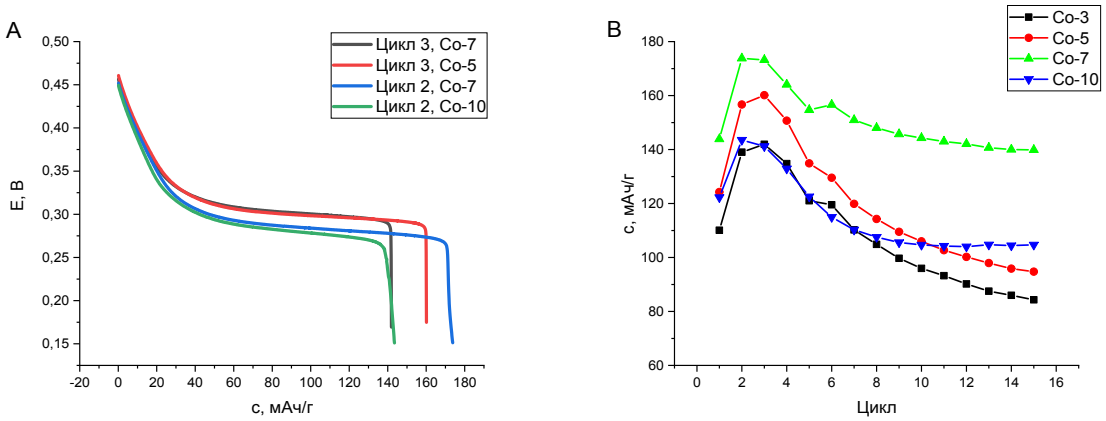


Рис. 2. **А –** Типичные разрядные кривые композитов на примере цикла с наибольшей удельной емкостью, 50 мА/г;
В – Активация композитных электродов $NiCo(OH)_n$-УНТ, 50 мА/г.

Было проведено исследование циклической стабильности композита Co-7 показавшего наибольшее значение удельной емкости (рис. 3). Первые 20 циклов происходит активация композита, затем он выходит на рабочий режим и наблюдается тенденция на небольшое увеличение удельной емкости. На сотом цикле заряда-разряда падение удельной емкости относительно максимально полученной составило 12,7 %.

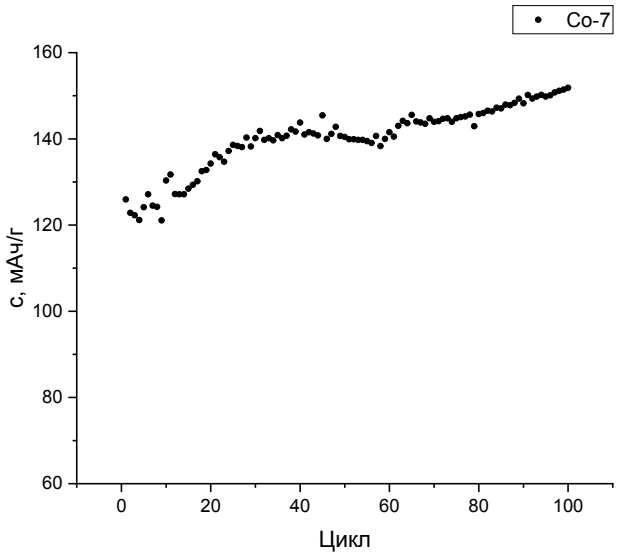


Рис. 3. Циклическая стабильность композита Co-7, 50 мА/г.

Таким образом, добавление кобальта к гидроксиду никеля приводит к увеличению удельной емкости композитного катода по сравнению с образцом, не содержащим добавки другого металла. Максимум удельной емкости достигается при добавлении 7 масс.% Co. Кроме того, добавление кобальта значительно увеличивает циклическую стабильность композита. Кобальт является перспективным допантом при создании композитов на основе тройных гидроксидов, в которых один из добавляемых металлов способствует образованию альфа-фазы гидроксида никеля, а кобальт позволяет стабилизировать ее при проведении циклического заряда-разряда.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ госрегистрации 124013000692-4).

Литература

1. Volodin A.A., Arbuzov A.A., Tarasov B.P. et al. Nickel-graphene nanostructures: Synthesis, study and applications // MHC. 2021. Vol.14. P.180-184.
2. Young Kwo-Hsiung et al. Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni$(OH)_2$ // Batteries. 2017. Vol. 3. P. 6.
3. Yao Q. R. et al. Electrochemical properties of the $LaNi_{4.5}Co_{0.25}Al_{0.25}$ hydrogen storage alloy in wide temperature // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 606. P. 81–85.
4. Zheng Y. et al. Electrodeposition of Zn-doped *a*-nickel hydroxide with flower-like nanostructure for supercapacitors // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258. P. 8117– 8123.
5. Xue J. et al. Construction of cobalt substituted α-Ni$(OH)_2$ hierarchical nanostructure from nanofibers on nickel foam and its electrochemical performance // Solid State Ionics. 2015. Vol. 281. P. 38–42.
6. Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Графен и композитные материалы на его основе // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография / Под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. Гл.1. С. 5-27.
7. Hall D. S. et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties // Proc. R. Soc. A. 2014. Vol. 471. N 2. P. 1-65.

Авторский указатель

Абарина В.А. 33
Абрамович А.И. 97, 155, 172, 231
Аверин А.Д. 170
Аетов А.У. 140
Азаревич А.Н. 146
Азаров К. В. 37, 41
Антипова М.Л. 217
Архипова Е.А. 129
Асланов Л.А. 188, 198
Ассанова Е.А. 45
Ахременков Б.В. 48
Ашарчук Н.М. 81
Баева Г.Н. 194
Баткин А.М. 144
Белецан О.Б. 52, 122
Белецкая И.П. 170
Белов В.В. 127
Белоусова В.Д. 55
Бердоносова Е.А. 7, 105, 177
Береснев К.А. 91
Боброва Н.А. 57
Богатова Т.В. 131
Богач А.В. 146, 225
Богдан В. И. 33, 37, 41, 57, 73, 84, 109, 160, 164, 206, 221
Богдан Л. В. 61
Богдан Т. В. 33, 37, 41, 57, 73, 84, 109, 156, 160, 164, 206, 221, 231
Богородский С.Э. 41, 206, 221
Боченков В.Е. 192
Боченкова А. В. 52, 122, 127, 192
Брит И. В. 65
Бурлуцкий Р.О. 69
Бухтияров А.В. 13
Бухтияров В.И. 13
Валеев К.Р. 21
Васькова Д.В. 73
Вербецкий В.Н. 116
Верченко В.Ю. 225
Володин А.А. 241
Гаранин Д.К. 77
Гарматина А.А. 81
Голубина Е.В. 124, 239
Горячева Е.А. 241
Гринченко А.Е. 150
Грицюк Я.А. 167
Гук Д.А. 69
Деменин А.К. 84
Докучиц Е.В. 21
Долженко В.Д. 202
Дубов В.В. 55
Дунаев С. Ф. 214
Епифанов Е.О. 81
Журавлева В.С. 89
Задорожный В.Ю. 7, 45, 105, 177
Задорожный М.Ю. 105, 177
Зайцев В.Б. 198
Засурская Л.А. 77
Захаров В.Н. 188, 198
Захарова Е.Ю. 10, 134, 146
Землянский П.В. 91
Зефирова О.Н. 131
Зорина А.А. 94
Ивакин Ю.Д. 43, 210
Иванов А.С. 129

Исматуллоев А.А. 97
Казаков С.М. 134, 146
Каленчук А. Н. 37
Каплин И.Ю. 94
Карманов А.Д. 202
Карпушкин Е.А. 61
Карпюк П.В. 55
Клямкин С.Н. 7, 45, 105, 177
Коклин А.Е. 33, 41, 57, 73, 84, 206
Коляденков А.Р. 101, 194
Комендо И.Ю. 55
Корнеева Е.Ю. 183
Королёв В.В. 192
Король А.А 7, 45, 105, 177
Коротаев Т.С.-Х. 167
Коротаева А.М. 109
Коряковцева А.А. 113
Кравченко В. Д. 52
Кривицкая А.В. 120
Крот П.А. 116
Кудрявцев И.К. 198
Кузнецов А.Н. 10, 134, 145
Кузнецов М.Е. 120
Кузнецова И.И. 188, 214
Кузнецова Н.Н. 73, 160
Кулиев Р.Г. 122
Культин Д.Ю. 188, 214
Кульчу А.Н. 28
Курманова М.Д. 124
Кусочек П.А. 127
Кустов А.Л. 144
Кустов Л. М. 144, 188, 214
Кушхов Х.Б. 227
Лагов П.Б. 198
Лебедева О.К. 188, 214
Левин М.М. 129
Лобанов Н.В. 131
Логвиненко Ю.В. 202
Локтева Е.С. 94, 185
Ломакина М. А. 65
Лукачева С.М. 134
Лукьянов П. С. 137
Лунин Б.С. 25
Лысенко К.А. 10, 146
Мазанов С.В. 140
Макова А.С. 144
Мареев Е.И. 81
Марков П. В. 13, 194
Марченко Е.И. 154
Маханёва А.Ю. 10, 134, 146
Машковский И.С. 13
Мащенко Н. В. 33, 41, 57, 84, 109, 164, 206
Мельник О.Е. 150
Минаев Н.В. 81
Минюкова Т.П. 21
Миронов А.В. 225
Мирошниченко К.Д. 154
Мисатюк Ф.С. 156
Мишаков Г.В. 81
Мишанин И. И. 37, 57, 160, 164
Мишина В.А. 167
Монахов И.И. 140

Мулашкина Т.И. 154
Мурашкина А.В. 170
Муртазалиев Е.А. 172
Нестеренко С.Н. 134, 146
Нестерова А.А. 244
Никонова Д.И. 177
Новиков А.А. 180
Новикова Е.А. 202
Новоселов А.С. 183
Одинцова Е.Г. 217
Панкратов Д.А. 160
Панкратов Н.Ю. 116
Песоцкий М.Д. 185
Петренко В.Е. 217
Пичугина Д.А. 101
Поляков И.В. 154
Попов Ф.А. 188
Радзиковицкий П.М. 192
Рассолов А.В. 194
Ретивов В.М. 55
Романтеева Е.П. 198
Рыбалтовский А.О. 81
Саварец А.Р. 41, 202
Саввотин И.М. 7, 105
Самарин А.Н. 225
Семенов Т.А. 81
Сенявин В.М. 198
Скиба М.А. 109, 206
Скрипин Р.А. 210
Статник Е.С. 45
Стахеев А.Ю. 13, 101, 194
Столбов Д. Н. 137
Сюрин А.О. 214
Тарасов Б.П. 17
Тер-Акопян М.Н. 144
Терехина Е.Н. 217
Терёшина И.С. 116
Тихов С.Ф. 21
Трофимов И.В. 81
Тюльков И.А. 167
Федосеев Т.В. 41, 164, 221
Фирсов Д.А. 156, 192, 231
Фоменко В.И. 170
Халания Р.А. 28, 225
Харланов А.Н. 94
Хмеленин Д.Н. 81
Хотов А.А. 227
Хренова М.Г. 120
Чаркин Д.О. 188
Чернавский П. А. 25, 37, 137, 160
Чернышев В.В. 188
Чернышихин С.В. 177
Черткова В.П. 231
Чистиков Д.Н. 192
Шамов И.Д. 235
Шевельков А.В. 28, 225
Шестеркина А.А. 89
Шишковская К.И. 239
Школин А.В. 150
Шмалий С.В. 241
Якушин И.О. 244

Предметный указатель

Интерметаллические соединения
Высокоэнтропийные сплавы 7
- калориметрия Тиана-Кальве 8
- синтез 8
- поглощение водорода 9, 107
Гидриды 24
- сорбция и десорбция водорода 25, 48, 126,136
- хранение водорода 7, 17, 45, 104, 176, 241
- в реакциях гидрирования 13, 73, 90, 100, 193
Кристаллическая структура 7, 10, 28, 29, 45, 106, 133, 136, 145, 176, 224
-твердые растворы 37
-внутренние напряжения 7, 45, 104, 176
Кристаллохимическая классификация 77
Люминесцентные свойства 55
Магнитные свойства 28, 29, 38, 146, 225, 224
Среднеэнтропийные сплавы 116
-магнитные свойства 116, 118, 119
-синтез электродуговая плавка 117
Синтез
- в водной среде низкой плотности 209
- дуговая плавка 134, 235
- из раствора в расплаве с использованием металлических флюсов 146
- искровое спекание 134
- индукционная плавка 235, 241
- лазерное плавление 81, 177
- методом химических транспортных реакций 225
- спекание 55
- термопаровая обработка 41
- электрохимический 227
Термодинамические свойства 7, 45, 104, 176

Каталитические реакции
Гидрирование
- CO_2 73, 91, 144
- ацетилена 14
- дифенилацетилена 14
- лигнина 57
- метиловых эфиров жирных кислот 89
Гидроизомеризация 15
Гидродехлорирование 124, 185, 239
Дегидрирование 38, 164
Клик-реакция азид-алкинового циклоприсоединения 69
Конденсация ацетона 41, 206
Риформинг этана 160
Синтез Фишера-Тропша 21, 23, 137
Синтез метанола из CO_2 194
Углекислотная конверсия метана 94

Кластеры
Молекулярные
-ацетонитрил-хлорбензол 156
-ацетонитрил – вода 231
Металлические

- золото, синтез 61
- Pd_nIn_{4-n} строение, расчет 101

Коллоидные системы
- эмульсии без ПАВ
---размеры частиц в растворах 84, 109
- эмульгаторы
--- синтез 65

Машинное обучение 154, 192

Мезопористые материалы
Аэрогели
- фотолюминесцентные свойства 113
Материалы с объемными пористыми структурами
-на основе гидридов интерметаллидов 177
Цеолиты 144

Металл-органические соединения
- структура 201
- каркасы
--- для получения углеродного материала 182
--- для хранения водорода 150

Наночастицы
Металлические
- золота 61, 81
синтез 61
лазерная абляция 81
- меди 170
- биметаллические 15, 91
Неметаллические
--углеродные 62
--кремниевые 197

Природное возобновляемое сырье
Лигнин
- деполимеризация 33, 57, 84, 109
- гидрирование 57
Рисовая шелуха 239
Рапсовое масло 140
- биодизельное топливо 140

Растворители
- Глубокие эвтектические растворители 33
- Ионные жидкости 128

Растворы
- ацетонитрил – о-дихлорбензол 97
- ацетонитрил – вода 231
- ацетонитрил – хлорбензол 156
- вода – ацетон – диметилформамид 172
- вода – этанол 109, 221

Расчетные методы
- комбинированный КМ/ММ метод 119, 153

- многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений 192
- молекулярная динамика 127, 217
- теория возмущений Меллера-Плессета 2 порядка 53
---поверхность потенциальной энергии 53, 123
---спектр поглощения 53
- теория функционала плотности 11, 155, 217, 231

Сверхкритические флюиды
- CO_2 69, 73, 81, 113
- ацетон 41, 206
- вода-этанол
---определение критической области 221
- этанол 140

Термодинамические расчеты 7, 45, 104, 176
- фазовая диаграмма 180

Электрохимические реакции 129, 188, 214, 241, 244

Фотохимические реакции 112, 197
- в биологических объектах 52, 128, 192

Хранение водорода
- металлогидридный способ 17, 177, 235, 241
- химически-связанный водород 37

Химическое образование
- курс истории химии на химфаке МГУ 131
- курс школьной химии 167

Указатель химических соединений

$(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$	13, 101, 194
$(La,Ce,Mm)Ni_{5-x}(Co,Cu,Al)_x$	18
$(La,Mg)(Ni,Co)_3$	18
(V,Ti)(Fe,Mn)	18
(V,Ti,Zr)(Fe,Mn,Cr)	18
$(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$	18
$(Y,Mg)(Ni,Co)_3$	18
$[Ln\{Ni(Val)_2\}_6][An]_3$	10
AgPd	11
Al_2O_3	21, 25, 134, 140
AlOOH	140
$AuCu_3$ структурный тип	10, 11
$BaSnO_3$	41
$BaTiO_3$	41
$CaBe_2Ge_2$	21
CaO/Al_2O_3	21, 25
CaO/AlOOH	25
$CaSnO_3$	29
$CeCo_3$	18
Co_2Zr	21
CoFe	30
CoZr	21, 37
$CoZr_2$	21
CoZrH	22
Cu	37
CuAAC	41
$CuFe_2O_4$	41
$CuFe_2O_4(20\%)/ZrO_2$-La	92
CuPd	45, 106, 178, 232
CuZr	48
$Dy_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$	31
$Dy_4MnGa_{10}Ge_2$	31
$DyCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$	31
$DyCr_{0.2}Ga_3$	31
$DyMn_{0.2}Ga_3$	31
$DyNi_2$	55
$DyNi_3$	57
$Eu_2Pt_3Pb_5$	61
$Eu_2Pt_7MnP_{2.98}$	69
$EuPt_5Ge_3$	69, 170
$Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$	73
$Gd_4MnGa_{10.2}Ge_{1.8}$	31
$Gd_4MnGa_{10.7}Ge_{1.3}$	31
$Gd_4MnGa_{8.6}$ $Ge_{3.4}$	31
$Gd_4MnGa_{8.8}Ge_{3.2}$	31
GdTbDyLaCe	73
GdTbDyY	86
$HAuCl_4$	91
K_2PtCl_6, структурный тип	29
$La(Ni,Al)_5$	92
$La_{1-x}(Mm,Ce)_xNi_{5-y}(Al,Co,Cu)_y$	94
$LaCoO_3$	92
$LaCoO_3(20\%)/ZrO_2$-La	92
$LaFeO_3$	92, 95
$LaNi_{4.45}Al_{0.55}$	48, 106
$LaNi_5$	18, 106
$LaNiO_3$	92
$Mg_6Cu_{16}Si_{71}$	17, 34
$MmNi_5$	18
$Nb_6Ni_{16}Ge_7$	136
$Nb_6Ni_{16}Ge_7Si$	136
Ni/CeO_2-SnO_2	94, 117
Ni/CeSn	118
$NiCo(OH)_n$-УНТ	118
NiCr	124
$Ni_xZn_{1-x}L*yH_2O$	124
Pd	126
Pd/Al_2O_3	134
PdIn	134
$PdIn/CeO_2$	134
$PdIn/ZrO_2$	134
Pt_5Mn_2Ge	134
Pt_5Mn_2Si	137, 160
PtCu	140
PtNiCr	140
$R(Ga,Ge)_3$ (R = Sm, Gd, Tb, Dy)	29
$R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ (R = Tb, Dy)	29
$R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$	30
RGa_3 (R = Sm, Gd, Tb, Dy)	28
$RT_x(Ga,Ge)_3$, R = Tb, Dy; T = Cr, Mn	29
Ru/C	140
SiO_2	90
$Sm_2Mn_{0.74}Ga_{5.1}Ge_{0.9}$	31, 141
$Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$	31
$SrPt_2Pb_4$	146
$T'_6Ni_{16}Ge_7$ (T' = Ti, Nb, Ta)	146
$T'_6Ni_{16}Ge_7Si$ (T' = Nb, Ta)	147
$Ta_6Ni_{16}Ge_7$	136
$Ta_6Ni_{16}Ge_7Si$	136
$Tb_4CrGa_{8.4}Ge_{3.6}$	31
$Tb_4Mn_{0.75}Ga_{10}Ge_2$	31
$TbCr_{0.2}Ga_{2.7}Ge_{0.3}$	31
$TbCr_{0.2}Ga_3$	31
$TbMn_{0.18}Ga_3$	29, 148
$TbMn_{0.2}Ga_3$	31
Th_6Mn_{23}	134, 148
$Ti_{0,25}Zr_{0,25}V_{0,15}Nb_{0,15}Ta_{0,2}$	148
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$	105, 151, 205
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$	105, 183
$Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$	18

$Ti_6Ni_{16}Ge_4Ga_3$ 136
$Ti_6Ni_{16}Ge_5Ga_2$ 136
$Ti_6Ni_{16}Ge_6Ga$ 136
$Ti_6Ni_{16}Ge_7$ 136
$Ti_6Ni_{16}Ge_7Ga$ 136
$Ti_6Ni_{16}Ge_{7-x}Ga_x$ 185
$Ti_6Ni_{16}Si_8$ 134
TiFe 18, 195
$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$ 18
$TiFe_{0.95}Mm_{0.05}$ 18
Ti-Zr-V-Nb-Ta-Hf 202
$U_6Fe_{16}Si_7C$ 134
Y_4PdGa_{12}, структурный тип 29
YGdTbDyHo 225
YGdTbDyLa 228
YNi_5Si_3 228
ZnAlCu 241
$ZrFe_{1.5}Cr_{0.5}$ 18
$ZrMn_2$ 18
ZrNi 245
ZrNiH 26

аскорбиновая кислота 61
ванилин 59
вода 57
гваякол 59
н-гексан 57
глицерина α-моностеарат 65
1,4-диоксан 57
изоаскорбиновая кислота 61
конифериловый спирт 59
лигносульфонат натрия 34
основание Шиффа 52
родопсин 52
хлорид холина 33
циклодекстрины 217
цитрат α-глицерилстеарата 65
этанол 140, 221

Содержание

Валерий Васильевич Лунин (1940–2020 гг.) 4

Программный комитет 5

Организационный комитет *5*

СТАТЬИ ПО МАТЕРИАЛАМ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ, ПОСВЯЩЕННЫХ СТРОЕНИЮ И СВОЙСТВАМ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ГИДРИДОВ 6

Гидридообразующие высокоэнтропийные сплавы как многофункциональные материалы для водородной энергетики
Клямкин С.Н., Саввотин И.М., Бердоносова Е.А., Король А.А., Задорожный В.Ю. 7

Дизайн новых сложных структур на основе интерметаллидов металлов 10-й группы
Кузнецов А.Н., Маханева А.Ю., Захарова Е.Ю., Лысенко К.А. 10

Катализаторы селективного гидрирования алкиновых соединений на основе биметаллических наночастиц палладия
Стахеев А. Ю., Марков П. В., Машковский И. С., Бухтияров А. В., Бухтияров В. И. 13

Металлогидридный способ хранения водорода: проблемы и перспективы
Тарасов Б.П. 17

Синтез нанокомпозитов на основе Co и Zr и их использование в качестве активного компонента в керамометаллической матрице Al_2O_3/Al для синтеза Фишера-Тропша
Тихов С.Ф., Валеев К.Р., Докучиц Е.В., Минюкова Т.П. 21

Нестационарные процессы в катализе на гидридах интерметаллидов
Чернавский П.А., Лунин Б.С. 25

Полярные интерметаллиды с 4f-3d взаимодействием магнитных подсистем
Шевельков А.В., Кульчу А.Н., Халания Р.А. 28

СТАТЬИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО МАТЕРИАЛАМ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ 32

Синтез глубокого эвтектического растворителя с использованием лигносульфоната натрия
Абарина В.А., Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. 33

Влияние образования Ni-Cr твердых растворов замещения на активность и селективность Pt-Ni-Cr/C катализаторов в реакции дегидрирования бициклогексила
Азаров К.В.,[,] Каленчук А.Н., Богдан Т.В., Мишанин И.И.,Чернавский П.А., Богдан В.И. 37

Каталитическая конверсия ацетона в сверхкритических условиях на станнате и титанате бария $BaMO_3$ (M = Sn, Ti) Азаров К.В.,[,] Саварец А.Р., Ивакин Ю.Д. Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богородский С.Э., Федосеев Т.В., Богдан В.И. 41

Исследование остаточных напряжений гидридообразующего сплава на основе TiFe с помощью FIB–SEM
Ассанова Е.А., Король А.А., Задорожный В.Ю., Статник Е.С., Клямкин С.Н. 45

Влияние никель-графеновой добавки на кинетику поглощения водорода интерметаллидом $LaNi_{4,45}Al_{0,55}$ в присутствии примеси воздуха
Ахременков Б.В.. 48

Влияние химической модификации хромофорной группы ретиналь-содержащих белков на электронно-колебательные спектры
Белецан О. Б., Кравченко В. Д., Боченкова А. В. 52

Получение и характеризация прозрачной керамики на основе гадолиний-иттрий алюминий-галлиевого граната, легированного Ce^{3+}, Tb^{3+} и Eu^{3+}
Белоусова В.Д., Ретивов В.М., Дубов В.В., Карпюк П.В., Комендо И.Ю. 55

Гидрирование лигнина на катализаторе Ru/C в водной и неводной среде
Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Мащенко Н.В., Богдан В.И. 57

Синтез наноразмерных кластеров золота и серебра в присутствии углеродных наночастиц, синтезированных из аскорбиновой и изо-аскорбиновой кислоты
Богдан Л.В., Карпушкин Е.А. 61

Синтез эмульгатора цитрата α-глицерилстеарата
Брит И.В., Ломакина М.А. 65

Клик-реакция азид-алкинового циклоприсоединения в сверхкритическом CO_2 на медной проволоке
Бурлуцкий Р.О., Гук Д.А. 69

Гидрирование CO_2 в метанол в сверхкритических условиях на гидриде интерметаллида $CuZrH_X$
Васькова Д.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Кузнецова Н.Н., Богдан В.И. 73

Классификация структур металлов и интерметаллических соединений
Гаранин Д.К., Засурская Л.А. 77

Время-разрешенная оптическая диагностика лазерной абляции золотых наночастиц в среде диоксида углерода
Гарматина А.А., Епифанов Е.О., Ашарчук Н.М., Хмеленин Д.Н., Трофимов И.В., Рыбалтовский А.О., Мишаков Г.В., Семенов Т.А., Минаев Н.В., Мареев Е.И. 81

Деполимеризация гидролизного лигнина в водно-бензольной смеси
Деменин А.К, Мащенко Н.В., Богдан Т.В., Коклин А.Е., Богдан В.И. 84

Разработка моно- и биметаллических каталитических систем на основе наночастиц меди для реакции гидрирования метиловых эфиров жирных кислот
Журавлева В.С., Шестеркина А.А. 89

Гетерогенно-каталитическое гидрирования CO_2 в присутствии перовскито- и шпинелеподобных смешанных оксидов
Береснев К.А., Землянский П.В. 91

Катализаторы Ni/CeO_2-SnO_2 в углекислотной конверсии метана: влияние способа введения Ni
Зорина А.А., Каплин И.Ю., Харланов А.Н., Локтева Е.С. 94

Ультразвуковое исследование молекулярных взаимодействий в жидких системах
Исматуллоев А.А., Абрамович А.И 97

Квантово-химическое исследование геометрических и энергетических характеристик малых кластеров Pd_nIn_{4-n}
Коляденков А.Р., Пичугина Д.А., Стахеев А.Ю. 101

Исследование термодинамических характеристик и структуры сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe, легированных Cr и S
Король А.А., Задорожный В.Ю., Бердоносова Е.А. Саввотин И.М. Задорожный М.Ю. Клямкин С.Н. 105

Закономерности экстракции лигнина в водно-этанольной среде в присутствии щелочных или кислотных добавок
Коротаева А.М., Богдан Т.В., Скиба М.А., Мащенко Н.В., Богдан В.И. 109

Синтез и модификация фотолюминесцентных аэрогелей на основе полисахаридов с ионами редкоземельных элементов в среде сверхкритического диоксида углерода
Коряковцева А.А. 113

Синтез и исследование новых среднеэнтропийных редкоземельных сплавов, перспективных для магнитного охлаждения
Крот П.А., Панкратов Н.Ю., Вербецкий В.Н., Терёшина И.С. 116

Активация карбапенемов в активном центре OXA-48
Кузнецов М.Е., Кривицкая А.В., Хренова М.Г. 120

Моделирование процесса безызлучательной релаксации возбужденных состояний анионного хромофора зеленого флуоресцентного белка
Кулиев Р.Г., Белецан О.Б., Боченкова А.В. 122

Зависимость активности биметаллических катализаторов на основе палладия от природы второго металла в реакции гидродехлорирования диклофенака
Курманова М.Д., Голубина Е.В. 124

Исследование влияния pH среды на конформацию активного центра родопсина ESR с помощью методов молекулярного моделирования
Кусочек П.А., Белов В.В., Боченкова А.В. 127

Изучение коэффициентов диффузии, термической и электрохимической стабильности ряда новых редокс-активных ферроценсодержащих ионных жидкостей
Левин М.М., Архипова Е.А., Иванов А.С. 129

Валерий Васильевич Лунин и историко-химические исследования на Химическом факультете МГУ
Лобанов Н.В., Зефирова О.Н., Богатова Т.В. 131

Многокомпонентные германиды со структурой Th_6Mn_{23}
Лукачева С.М., Захарова Е.Ю., Маханёва А.Ю., Нестеренко С.Н., Казаков С.М., Кузнецов А.Н. 134

Построение функции распределения ионов металла на поверхности носителя на основании данных сканирующей электронной микроскопии
Лукьянов П. С., Столбов Д. Н., Чернавский П. А. 137

Разделение биодизельного топлива из рапсового масла, полученного в сверхкритических флюидных условиях в присутствии гетерогенных катализаторов
Мазанов С.В., Аетов А.У., Монахов И.И. 140

Применение цеолита FER в каталитическом гидрировании CO_2 с получением диметилового эфира: влияние источника алюминия на свойства материалов
Макова А.С., Баткин А.М., Кустов А.Л., Кустов Л.М., Тер-Акопян М.Н. 144

Новые тройные тетрелиды на основе платины: синтез, кристаллическая и электронная структура, магнитные свойства
Маханёва А.Ю., Захарова Е.Ю., Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Казаков С.М., Богач А.В., Азаревич А.Н., Кузнецов А.Н. 146

Разработка основ технологии синтеза и функционализации металлорганического координационного полимера Y-BTC для аккумулирования водорода
Мельник О.Е., Школин А.В., Гринченко А.Е. 150

Предсказание значения лапласиана электронной плотности в критической точке разрываемой связи кислород-фосфор при ферментативном фосфатном гидролизе с использованием методов машинного обучениия
Мирошниченко К.Д., Поляков И.В., Марченко Е.И., Мулашкина Т.И. 154

Исследование строения кластеров из молекул ацетонитрила и хлорбензола $(MeCN)_n \cdot (PhCl)$ методом теории функционала плотности
Мисатюк Ф.С., Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И. 156

Образование сплава FeCo на нанесенном на углерод катализаторе в процессе сухого риформинга этана
Мишанин И.И., Богдан Т.В., Панкратов Д.А., Чернавский П.А., Богдан В.И. 160

Сравнение прямого и окислительного вариантов дегидрирования этана на катализаторе станнате кальция
Мишанин И.И., Богдан Т.В., Мащенко Н.В., Федосеев Т.В., Богдан В.И. 164

Взгляд на разделы «Химия и окружающая среда» и «Химия и жизнь» в школьной химии с точки зрения энергетики и химической технологии
Мишина В.А., Коротаев Т.С.-Х., Грицюк Я.А. , Тюльков И.А. 167

Катализ наночастицами меди в образовании связей углерод-гетероатом
Мурашкина А.В., Фоменко В.И., Аверин А.Д., Белецкая И.П. 170

Объёмные и упругие свойства в богатой водой области тройных растворов
вода – ацетон – диметилформамид
Муртазалиев Е.А., Абрамович А.И. 172

Разработка пористых объемных материалов из гидридообразующих сплавов с использованием селективного лазерного плавления
Никонова Д.И., Задорожный В.Ю., Король А.А., Бердоносова Е.А.,Чернышихин С.В., Задорожный М.Ю., Клямкин С.Н. 177

Термодинамическое моделирование системы H_2O – H_3PO_4 в широком диапазоне температур
Новиков А.А. 180

Углеродный материал, полученный из биметаллических металл-органических координационных соединений на основе Zn и Ni
Новоселов А.С., Корнеева Е.Ю. 183

Палладиевые катализаторы гидродехлорирования диклофенака: влияние природы носителя и содержания Pd
Песоцкий М.Д., Локтева Е.С. 185

Синтез гибридного материала на основе CTF-1 и его применение в электрокаталитическом способе получения аммиака

Попов Ф.А., Кузнецова И.И., Захаров В.Н., Культин Д.Ю., Чаркин Д.О., Лебедева О.К., Чернышев В.В., Асланов Л.А., Кустов Л.М. 188

Неадиабатическая динамика возбужденных состояний с использованием высокоточных квантово-химических методов и нейросетевых потенциалов
Радзиковицкий П.М., Чистиков Д.Н., Королёв В.В., Фирсов Д.А., Боченков В.Е., Боченкова А.В. 192

Перспективы использования смешанного Ce-Zr оксида в качестве носителя для катализатора синтеза метанола из CO_2
Рассолов А.В., Марков П.В., Баева Г.Н., Коляденков А.Р., Стахеев А.Ю. 194

Нанокремний, стабилизированный лигандами: влияние пучка высокоэнергетических протонов на люминесцентные свойства
Романтеева Е.П. Лагов П.Б., Асланов Л.А., Зайцев В.Б., Захаров В.Н., Кудрявцев И.К., Сенявин В.М. 198

Инкапсуляция ионов лантаноидов структурно жесткими металлокриптатами Ni(II) с L-валином
Саварец А.Р., Карманов А.Д., Логвиненко Ю.В., Новикова Е.А., Долженко В.Д. 202

Физико-химические характеристики и каталитические свойства аморфного и кристаллического метастанната кальция
Скиба М.А., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Богородский С.Э., Богдан В.И. 206

Синтез алюмостанната кальция в водной среде низкой плотности
Скрипин Р.А., Ивакин Ю.Д. 210

Совместное восстановление углекислого газа и нитрата в электрохимической реакции в водных средах при нормальных условиях
Сюрин А.О., Кузнецова И.И., Культин Д.Ю., Лебедева О.К., Дунаев С.Ф., Кустов Л.М. 214

Молекулярное моделирование в исследовании строения и стабильности супрамолекулярных комплексов
Терехина Е.Н., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Петренко В.Е. 217

Расчетное и экспериментальное определение критических параметров водно-этанольных растворов
Федосеев Т.В., Богдан Т.В., Богородский С.Э., Богдан В.И. 221

Стабилизация и магнетизм фрагментов сетки кагомэ в интерметаллиде $Fe_{32+\delta}Ge_{35-x}Si_x$
Халания Р.А., Верченко В.Ю., Миронов А.В., Самарин А.Н., Богач А.В., Шевельков А.В. 225

Электрохимический синтез интерметаллических соединений диспрозия и никеля в хлоридных расплавах
Хотов А.А., Кушхов Х.Б. 227

Исследование строения молекулярных кластеров ацетонитрила и воды $(CH_3CN)_n \cdot (H_2O)_m$ методом теории Функционала плотности
Черткова В.П., Богдан Т.В., Фирсов Д.А., Абрамович А.И. 231

Исследование влияния легирующих, раскисляющих и металл-углеродных каталитических добавок на водородсорбционные свойства сплавов на основе интерметаллида TiFe
Шамов И.Д. 235

Строение и каталитическая активность композитов металл-углерод, полученных пиролизом рисовой шелухи
Шишковская К.И., Голубина Е.В. 239

Изучение электрохимических и водородсорбционных характеристик интерметаллидов $La(Ni,Al)_5$, полученных методом индукционной плавки
Шмалий С.В., Горячева Е.А., Володин А.А. 241

Композитные катодные материалы на основе кобальт-замещенного $Ni(OH)_2$ для никель-металлогидридных источников тока
Якушин И.О., Нестерова А.А. 244

Авторский указатель 248
Предметный указатель 251
Указатель химических соединений 254
Содержание 256

Научное издание

НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА МГУ им.М.В. Ломоносова

Выпуск 1
ЛУНИНСКИЕ ЧТЕНИЯ
12 февраля 2025 г.

Сборник статей

Фотография на обложке Засурская Л.А.

Электронное издание сетевого распространения.

Публикуется в авторской редакции.

Адрес в сети Интернет https://bookonlime.ru/node/80234

Объем данных 13,8 Мб. Опубликовано 12.05.2025.

Издательство «КДУ»: 8(495) 638-57-34. www.kdu.ru

www. bookonlime.ru