

# НОВЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.611

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ О СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СВЯЗЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Д.Ю. ПАВЛОВ, А.М. ТРУБАЧЕВА, О.С. СИРОТКИН, Р.О. СИРОТКИН

Казанский государственный энергетический университет

*Обобщены основные практические результаты кандидатской диссертации, посвященной связи микроструктуры веществ и технологий их применения.*

*Ключевые слова: химическая связь, микроструктура, неорганическое вещество, материал, оксид, свойства, область применения.*

### Введение

Оксиды и материалы на их основе (стекла, керамика, ситаллы, неорганические связующие, вяжущие и т.д.) имеют огромное значение в энергетике, например стеклянные и фарфоровые электрические изоляторы, электрохимические топливные элементы и электрохимические генераторы на основе оксида циркония, магнитные керамические материалы, терморезисторы и т.д. Футеровка топок печей ТЭЦ (шамотный кирпич и т.д.), связующие и теплоизоляционные материалы и т.д. также применяются в теплоэнергетике.

Целью работы является исследование влияния химической микроструктуры неорганических веществ со связями Э-О и материалов на их некоторые свойства и области применения, включая:

- оценку общего характера изменения соотношения компонент химической связи Э-О (т.е. степеней ковалентности ( $C_K$ ), металличности ( $C_M$ ) и ионности ( $C_I$ )) в периодах Периодической системы (ПС), включая влияние на них стехиометрии оксидных соединений;

- оценку влияния компонент связи на электропроводность (ЭПр), температуру плавления ( $T_{пл}$ ), кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства и тепловой эффект реакций;

- определение наиболее перспективных областей практического применения полученных данных в химии и технологии неорганических веществ и материалов.

В качестве объекта исследования настоящей работы обоснован выбор оксидов элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, так как этот класс неорганических веществ является наиболее распространенным типом химических соединений, имеющим первостепенное значение в производстве наиболее крупнотоннажных продуктов неорганического синтеза и технологий неорганических веществ и материалов: это удобрения, соли, катализаторы, стекла, металлургия и т.д. [1].

На основании данных о соотношении компонент гетероядерных химических связей Э-О с учетом их  $C_M$  проведена оценка влияния характеристик химической связи на структуру и некоторые свойства соединений Э-О. Основные результаты работы приведены ниже.

© Д.Ю. Павлов, А.М. Трубачева, О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин

*Проблемы энергетики, 2013, № 7-8*

В работе [2] диссертации, посвященной общей характеристике микроструктуры неорганических веществ со связью Э-О в зависимости от соотношения ковалентной, металлической и ионной компонент ее составляющих:

- проведено уточнение соотношений компонент связи ( $C_K$ ,  $C_M$ ,  $C_{II}$ ) Э-О (где Э – *p*-элемент ПС) с учетом стехиометрии. В результате проведена количественная классификация оксидов *p*-элементов на группы: *координационно-ионные*, лежащие на границе между преимущественно ковалентными и ионными соединениями  $C_K \leq 61\%$  ( $Bi_2O_3$ :60,94 %) [без учета стехиометрии  $C_K \leq 49\%$  ( $BiO$ :49,00 %)]; *координационно-ковалентные*  $C_K \approx 61-70\%$  ( $Sb_2O_3$ :62,64 %;  $SiO_2$ :64,29 %;  $Sb_2O_5$ :69,45 %) [без учета стехиометрии  $C_K \approx 49-57\%$  ( $SnO$ :49,39 %;  $TeO$ :56,19 %)]; *плоскосетчатые слоистые ковалентные*, типа  $V_2O_3$   $C_K = 63,38\%$  [без учета стехиометрии  $C_K = 52,43\%$ ]; *молекулярные ковалентные*  $C_K \geq 70\%$  ( $CO$ :70,61 %) за исключением  $P_4O_6$  ( $C_K = 68,97\%$ ) и  $As_2O_3$  ( $C_K = 65,47\%$ ) [без учета стехиометрии  $C_K \geq 55\%$  ( $As-O$ :55,56 %)] [2];

- выделены два подуровня микроструктуры (электронно-ядерный и тип кристаллической решетки) оксидов *s*-, *p*- и *d*-элементов, совокупный вклад которых и определяет их конечные характеристические свойства (температуру плавления, тип электропроводности и т.д.) [2].

При рассмотрении некоторых свойств оксидов, таких как функции  $C_K$ ,  $C_M$  и  $C_{II}$  связи Э-О, как ЭПр,  $T_{пл}$ , кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, тепловой эффект, катализ, тепловой эффект реакции горения некоторых неорганических веществ, получены следующие результаты [2-6].

Показано, что свойства проводимости гомоядерных связей связаны как зонной теорией, так и с соотношением  $C_K$  и  $C_M$  как характеристиками, определяющими локализацию – делокализацию обобществленных электронов (ОЭ). Значение  $C_K = 50\%$  (с небольшим разбросом в обе стороны) определяет появление направленности химической связи [3] и является необходимым условием для существования запрещенной зоны.

Образование диэлектриков на основе оксидов *s*-элементов и некоторых *d*-элементов (1 – 4 групп) связано с приблизительным равенством  $C_K$  и  $C_{II}$  (т.е. их совокупным вкладом) или преобладанием  $C_{II}$  над  $C_K$ . Таким образом, появление диэлектриков в оксидных материалах можно объяснить значением  $C_{II}$  больше 37 % (исключением является оксид бериллия – 33 %). Как только ее вклад начинает уменьшаться, материалы переходят от диэлектриков через полупроводники в проводники. Оксиды *p*-элементов (13 – 17 групп) являются диэлектриками (исключение составляют материалы на основе связей кислорода с оловом, галлием, индием, таллием свинцом и висмутом), т.к. их  $C_K$  преобладает над остальными компонентами химической связи. При переходе к центру ПС (7 – 9 группы) происходит образование полупроводниковых материалов. Далее в середине ПС образуются проводники (типа соединений на основе связей кислорода с рутением, рением, осмием, иридием и таллием). Сверху вниз в группах ПС растет вероятность образования проводниковых и полупроводниковых материалов, что объясняется возрастающим вкладом элементов с большей  $C_M$ . В тоже время внутри 5 и 6-го периодов налицо максимум роста электропроводности в середине периода [3].

Показано, что различие между тугоплавкими ( $T_{пл} > 800\text{ }^\circ\text{C}$ ), оксидами средней плавкости ( $T_{пл}$  от  $100\text{ }^\circ\text{C}$  до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) и легкоплавкими ( $T_{пл} < 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) оксидами *s*-, *p*- и *d*-элементов связано с определенным соотношением  $C_K$ ,  $C_M$  и  $C_{II}$  [4].

Далее показано, что:

- восстановительные свойства гомоядерных соединений определяются преобладанием  $C_M$ , а окислительные –  $C_K$  химической связи [5];

- переход от сильноосновных оксидов к сильнокислотным определяется ростом  $C_K$  и падением  $C_M$  и  $C_{II}$  связи, а в амфотерном оксиде сумма  $C_{II}$  и  $C_M$  приблизительно равна или немного превышает  $C_K$  [5].

Показано, что число Льюисовских центров связано с соотношением  $C_K$ ,  $C_M$  и  $C_{II}$  в оксидах, определяя их каталитические свойства. Сравнение  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  свидетельствует, что с уменьшением  $C_K$  (и ростом  $C_M$  и  $C_{II}$ ) уменьшается число кислотных центров по Льюису и следовательно понижается каталитическая активность оксида. Что подтверждается из сравнения катализаторов реакции получения этилового эфира из бензойной кислоты. Здесь катализатор  $TiO_2$  на  $Al_2O_3$  даёт лучший выход реакции, чем катализатор  $ZrO_2$  на  $Al_2O_3$  [7].

В статье [6] нами показано влияние на энергию Гиббса образования оксидов и их окислительно-восстановительные свойства типа химической связи исходных гомоядерных соединений (простых веществ) и гетероядерных соединений. Выяснилось, что чем меньше разница в  $C_K$  и  $C_M$  исходных гомоядерных веществ и кислорода и чем меньше  $C_{II}$  образующейся связи Э-О, тем больше энергия образования соответствующих оксидов [6]; с ростом  $C_K$  и уменьшением  $C_M$  растёт энергия Гиббса и уменьшаются восстановительные свойства (и растут окислительные) окисляющихся веществ. Металлы, оксиды которых образуют более металлическую и ионную связи в гетеросоединении являются более сильными восстановителями и восстанавливают металлы из оксидов, имеющих большую  $C_K$  связи [6]. Так при огневом рафинировании меди в расплаве вначале окисляется медь, ввиду наибольшего содержания, однако при перемешивании происходит реакция восстановления меди из оксида металлами железа, алюминия, олова и цинка [8], имеющими большую  $C_M$  связи Э-О [2,3].

Также впервые показана возможность оценки (через  $C_K$ ,  $C_M$  и  $C_{II}$ ) влияния химической природы неорганических веществ на их энергетические характеристики, в частности на изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) и теплового эффекта ( $Q$ ) реакции, определяющих возможность образования новых веществ, их реакционную способность и экзо- и эндотермичность реакций их получения в целом. На примере горения метана и аммиака показаны принципиальные отличия протекания этих реакций с позиций единой природы химической связи в неорганических веществах.

В экзотермических реакциях реакционная способность исходного гетеросоединения ( $CH_4$  и  $NH_3$ ) растёт с увеличением его  $C_M$  ( $CH_4 > NH_3$ ) с симбатным ростом  $Q$  реакции.

В случае реакций горения (окисления) гетеросоединения с меньшей  $C_{II}$  и с большей  $C_M$  образуют более ионные соединения, с более сильным окислителем или восстановителем. Причём чем больше разность  $\Delta C_K$  и  $\Delta C_M$  реагирующих веществ между собой, тем меньше  $\Delta G$  реакции и больше  $Q_{гор}$ , определяющий рост температуры жаропроизводительности –  $t_{ж}$ . Большое  $C_K$ ,  $C_{II}$  и меньшее  $C_M$  даёт большую локализацию электронов химической связи и, следовательно, повышает ее энергию. А это в итоге увеличивает энергии диссоциации и «поджига» вещества и температуру его самовоспламенения.

Данные подходы имеют очевидные перспективы в совершенствовании технологий производства тепловой и электрической энергии и оптимизации реакций их получения, а также в окислительно-восстановительных процессах, лежащих в основе металлургических технологий и каталитических реакций.

Обобщение полученных результатов о «соотношениях значений компонент химической гетероядерной связи Э-О микроструктуры некоторых неорганических веществ и материалов» впервые позволило определить области их практического применения (см. рисунок).

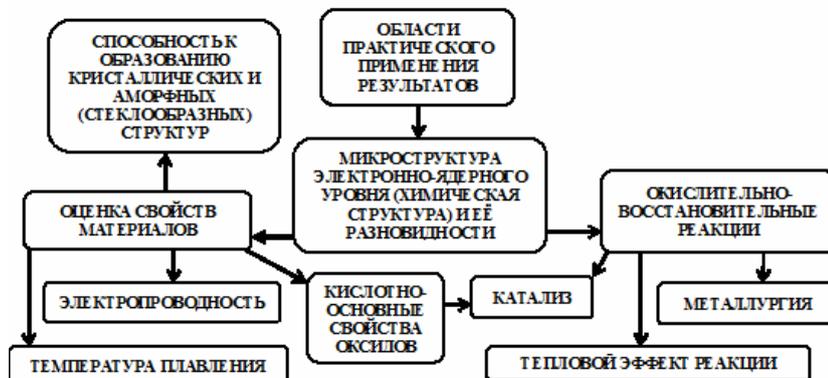


Рис. Схема практического применения результатов данной работы

### Summary

*Main practical results of candidate's dissertation devoted to relationship between substances' microstructure and technologies of its application have been generalised.*

*Key words: chemical bond, microstructure, inorganic substance, material, oxide, properties, area of application.*

### Литература

1. Сироткин, О.С. Безуглеродные полимерные элементооксаны и материалы на их основе (обзор) / О.С. Сироткин // Вестник Казанского технологического университета. 2001. № 1-2. С. 234–258.
2. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М. Оценка соотношения компонент химической связи оксидов с учётом их стехиометрии // Технология металлов. 2012. №2. С 14-19.
3. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Тип химической связи и электропроводящие свойства гомо- и гетероядерных (оксидных) неорганических веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 22-29.
4. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М. Влияние стехиометрии оксидных соединений на соотношение компонент химической связи элемент-кислород // Инновационное направление учебно-методической и научной деятельности кафедр материаловедения и технологий конструкционных материалов: Сборник материалов Всероссийского совещания (с международным участием) заведующих кафедрами материаловедения и технологий конструкционных материалов, посвященного 10-летию кафедры МВТМ. 21-23 сентября 2011 года. Казань: КГЭУ, 2011. С. 131-136.
5. Сироткин О.С., Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Природа химической связи гомоядерных (простых веществ) и гетероядерных соединений и их характеристические свойства (кислотно-основные и окислительно-восстановительные) // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 20. С. 27-31.
6. Павлов Д.Ю., Сироткин О.С., Трубачева А.М., Сироткин Р.О. Химическая природа гомоядерных (простых) неорганических веществ, их окислительно-восстановительные свойства и влияние на энергию Гиббса образования оксидов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 9. С. 35-38.

7. Каталитические свойства веществ. Справочник / под общей редакцией академика АН УССР В.А. Ройтера. Киев: Наукова думка, 1968. 1466 с.

8. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов / Учебник для техникумов. М.: Metallurgia, 1985. 440 с.

*Поступила в редакцию*

*17 июня 2013 г.*

**Сироткин Олег Семенович** – д-р техн. наук, профессор, академик РАН, заведующий кафедрой «Материаловедение и технология материалов» (МВТМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: (843) 519-43-22, 527-92-29. E-mail: Oleg\_Sirotkin@front.ru.

**Сироткин Ростислав Олегович** – канд. хим. наук, д-р философии (в области науки о полимерах), доцент кафедры «Химия» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: (843) 519-42- 65. E-mail: r\_sirotkin@mail333.com.

**Трубачева Алиса Максимовна** – канд. техн. наук, старший преподаватель кафедры «Материаловедение и технология материалов» (МВТМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: (843) 527-92-29. E-mail: lisatrub@mail.ru.

**Павлов Дмитрий Юрьевич** – аспирант кафедры «Материаловедение и технология материалов» (МВТМ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: (843) 527-92-29. E-mail: Dmi1549@yandex.ru