

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 , $C_{И}$) 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 $C_{И}$ 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 $C_{И}$ (т.е. их совокупным вкладом) или преобладанием $C_{И}$ над C_K . Таким образом, появление диэлектриков в оксидных материалах можно объяснить значением $C_{И}$ 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 $C_{И}$ [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 (ΔG), энтальпии (ΔH) 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 ΔC_K и ΔC_M реагирующих веществ между собой, тем меньше ΔG реакции и больше $Q_{гор}$, определяющий рост температуры жаропроизводительности – $t_{ж}$. Большее 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).

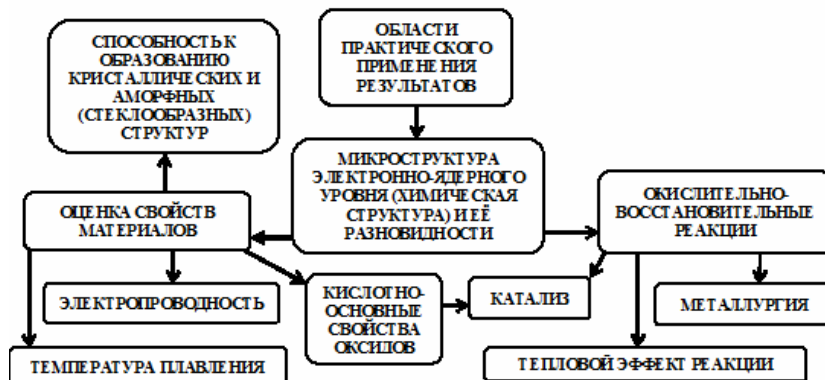


Рис. Схема практического применения результатов данной работы

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