

СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 5, 2021

Физико-химические процессы на межфазных границах

Адсорбция органосиланов на поверхности металлов и неорганических материалов.

1. Адсорбция на минеральных поверхностях

*М. А. Петрунин, Л. Б. Максеева, Н. А. Гладких,
Т. А. Юрасова, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе*

451

Термодинамика адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте на основе полимерной композиции

И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, А. В. Школин

469

2D углеродные наноматериалы как перспективные адсорбенты урана

*А. П. Карманов, А. П. Возняковский, Л. С. Кочева,
Н. Г. Рачкова, В. А. Демин, Н. И. Богданович*

477

Нанокompозиты на основе альгината кальция и углеродных нанотрубок для селективной адсорбции аргона из смеси с кислородом

А. О. Дудолодав, М. Б. Алехина, Ю. А. Решетникова, П. Ю. Цыганков

487

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Молекулярные машины в 3D и 2D системах: движение, механическая работа, переключения. Обзор

Д. С. Куцыбала, А. В. Шокуров, С. Л. Селектор

494

Влияние режима электрополимеризации пиррола на активированном угле на его физико-химические и биологические свойства

*И. В. Горончаровская, А. К. Евсеев, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин,
М. М. Гольдин, А. К. Шабанов, С. С. Петриков*

522

Исследования изменения структуры поверхностных слоев микрофильтрационных пленок ММПА, МПС и МФФК

*С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, С. В. Ковалев,
С. И. Котенев, А. А. Левин*

534

Новые вещества, материалы и покрытия

Исследование диффузионно-барьерных свойств, термической стабильности и жаростойкости покрытий TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlO_x и TiAlSiCN/SiBCN

*Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, К. А. Купцов, Н. Ю. Табачкова,
Н. В. Андреев, Т. Б. Сагалова, М. Golizadeh, А. В. Бондарев*

543

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 620.193.7

АДСОРБЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. АДСОРБЦИЯ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2021 г. М. А. Петрунин¹, *, Л. Б. Максаева¹, Н. А. Гладких¹, Т. А. Юрасова¹,
В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Органофункциональные силаны – соединения, способные адсорбироваться на поверхностях неорганических материалов и, полимеризуясь, образовывать поверхностные слои, которые способствуют усилению адгезионного взаимодействия между поверхностью неорганического материала и полимером (связующим в наполненных композитах или полимерным покрытием). Для понимания природы физико-химических процессов, протекающих при формировании поверхностных слоев на минеральных наполнителях в композиционных материалах и механизма действия органосиланов, предпринята попытка проанализировать имеющуюся информацию о взаимодействиях между молекулами органосиланов и поверхностью минеральных неорганических материалов в различных средах, об адсорбции органосиланов на поверхности неорганических материалов.

Ключевые слова: адсорбция, органосиланы, изотерма адсорбции, монослой, хемосорбция, полимолекулярная адсорбция, наполненные композиты, железо, сталь, алюминий, медь, цинк, пьезокварцевое нановзвешивание

DOI: 10.31857/S004418562105020X

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с внедрением в промышленность разных стран композиционных материалов (композитов), т.е. полимеров, армированных минеральными волокнами, успешно сочетающих полезные свойства пластика и минералов, вопросы увеличения и сохранения прочности адгезионных соединений неорганическая подложка-полимер играют важную роль в различных областях человеческой деятельности [1–3]. Создание композиционных материалов (композитов) стало объектом особого внимания исследователей только во второй половине 20-го столетия [3, 4], хотя идея применения двух или более исходных материалов в качестве компонентов, образующих композиционную среду, существует с тех пор, как люди стали иметь дело с материалами. Цель создания композитов состояла в том [4], чтобы достичь комбинации свойств, не присущей каждому из исходных материалов по отдельности. Исходя из этих представлений, композит можно изготавливать из компонентов, которые сами по себе не удовлетворяют всем предъявляемым к материалу требованиям, однако конечный материал полно-

стью им удовлетворяет, превосходя по характеристикам каждый из компонентов. Поскольку требования, предъявляемые к композитам, могут относиться к физическим, химическим, электрическим и магнитным свойствам, при создании композитов оказалось необходимым участие исследователей разных специальностей. Промышленное производство армированных пластиков началось после 1940 г. в США, когда в качестве упрочняющего наполнителя начали использовать стеклянное волокно. В 1941 г. получили армированные стекловолокном композиты на кремнийорганической основе, которые оказались прекрасным теплоустойчивым электроизоляционным материалом, но слишком дорогим для использования в конструктивных целях. В том же году были изготовлены первые полиэфирные стеклопластики из смолы на основе аллилдигликоля карбоната (торговая марка – CP-3) [4]. В 1942 г. стали доступны полиэфирные смолы на основе малеинатов, отверждаемые при низких давлениях. Уже в 1944 г. эти смолы применялись в военной промышленности США для производства защитных шлемов, при строительстве самолетов и подводных лодок. По-

явление эпоксидных смол в начале 50-х годов 20-го столетия вызвало бурное развитие стеклопластиков и до 1970 г. практически все конструкционные пластики армировались стекловолокном. Рост производства композитов во второй половине 20 века составлял 6.5% ежегодно [5], и к 1979 в промышленности было использовано количество смолы, наполнителя и армирующих волокон, достаточное для производства 4 млн т композитов, общая стоимость которых составила 6 млрд долларов [5]. Объем производства композитов продолжал увеличиваться и в 21 веке [6].

Одновременно с созданием композитов, на стыке различных областей знания возникла и наука о композитах [4, 5], которая почти сразу же стала давать практические результаты. Например, было определено, что одним из основных процессов, определяющих свойства наполненных и армированных систем, является адсорбция полимеров на поверхности наполнителя [7]. Структура формирующегося при адсорбции поверхностного слоя полимера определяет важнейшие физико-химические и механические свойства композиционных материалов [7]. Кроме этого, было установлено [4], что механические характеристики полимерных композитов, армированных волокнами, зависят главным образом от трех факторов: прочности и упругости волокна, прочности и химической стабильности смолы, прочности связи между смолой и волокном, от которой зависит эффективность передачи напряжения через поверхность раздела. Было показано, что каждый из перечисленных факторов может определять механические свойства композитов. Известно [4, 5], что максимальная реализация свойств полимерной матрицы и армирующего наполнителя в композитах возможна только при наличии оптимальной адгезии между полимером и поверхностью наполнителя. Условия же обеспечения высокой адгезии часто бывает трудно установить, поэтому в литературе этот вопрос отражен недостаточно подробно. Известно, что адгезия, обусловленная только плотным контактом между органическим полимером и гидрофильным минералом, не всегда обеспечивает образования водостойкого адгезионного соединения [8]. Такое соединение часто не может быть образовано и посредством прямых химических связей, так как органический полимер с устойчивыми ковалентными связями и минерал с ионными связями являются слишком разнородными материалами. Хорошая адгезия между такими разнородными материалами может быть получена в результате использования третьего материала в виде промежуточного слоя между матрицей и наполнителем [4, 8, 9]. Обычно в качестве промежуточного (аппретирующего) слоя на поверхности раздела полимер – минеральный наполнитель применяют смешанные органическо-неор-

ганические соединения (промоторы адгезии, аппреты), использование которых приводит к повышению адгезии на поверхности раздела и, тем самым, к улучшению механических свойств композитов и их стойкости к воздействию влаги [8]. В 70–90-е гг. 20-го века в качестве аппретирующих добавок (в случае композитов) или сцепляющих реагентов (“coupling agents”) (применяемых для увеличения прочности соединений металл-полимер) использовали органотитанаты, органоцирконаты, органофосфаты, β -дикетоны, малеаты и др. [8–11]. Однако, наиболее эффективными оказались аппреты и сцепляющие реагенты на основе органосиланов [8, 12–14] общей формулы $R_nSi(OR)_{4-n}$, способные направленно модифицировать свойства межфазных границ, улучшать адгезию, ингибировать химическую деградацию и коррозионное растворение неорганических материалов [15–20].

Для понимания природы физико-химических процессов, протекающих при формировании поверхностных слоев на минеральных наполнителях в композиционных материалах и механизма действия органосиланов, предпринята попытка проанализировать имеющуюся информацию о взаимодействиях между молекулами органосиланов и поверхностью неорганических материалов в различных средах.

2. АДСОРБЦИЯ ОРГАНОСИЛАНОВ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Органосиланы широко применяли для обработки поверхности минерального наполнителя в композитах [2, 4, 21], не только для увеличения адгезии полимерного связующего к поверхности минерального наполнителя, но и для улучшения механических характеристик композитов [8, 22, 23].

Считают [23–25], что при нанесении из водного раствора молекула силана взаимодействует с поверхностью неорганического субстрата, находясь в гидролизованном виде, т.е. в виде силантриола (реакция (1)).



На структуру образующегося слоя силана на поверхности и, соответственно, на механические и физические свойства композитов влияют следующие факторы: структура силана в обрабатываемом растворе, органофункциональность силанов, условия осушения, топология поверхности субстрата и ее химическое состояние [26]. Кроме того, варьироваться могут и такие свойства самой фазы силана на поверхности, как ориентация адсорбируемой молекулы, однородность и толщина силанового слоя, молекулярный вес и его распределение, степень и наличие органофункциональности для сополимеризации с полимерной матрицей, взаимодействия между поверхностью и органическим радикалом в молекуле си-

лана – R, структурный градиент и количество физически сорбированного силана во внешних слоях. При нанесении силанов на минеральные волокна, силаны адсорбируются на поверхности, образуя полислои [4]. Пленки, осажденные из 0.1–5% водных растворов, имеют толщину 50–200 Å при толщине монослоя 5–10 Å [27]. Амино-содержащий силан, адсорбированный на стекле из 1%-ного раствора в метилэтилкетоне, и винил-силан, адсорбированный на стекле из 1%-ного раствора в метилэтилкетоне, имеют толщину только 8–10 Å [4, 27]. Исследование физико-химических характеристик силанового слоя показало [28], что получаемый на поверхности стекловолокон слой аппрета является “толстым” (по сравнению с размером молекул), неоднородным и вызывает образование волоконных агломератов. После экстрагирования модифицированных волокон водой, около 80% нанесенного силанового аппрета удаляется, а остальная часть присутствует в виде островков. Электронно-микроскопически установили, что поверхностный слой аппрета значительно отличается от монослоя, для которого характерно правильное расположение молекул (согласно представлением о химическом связывании) [28]. В работе [4] на электронной микрофотографии стекловолокна, обработанного 0.1%-ным водным раствором силана, наблюдали большое количество гидролизованного силана в матрице между волокнами наполнителя. Промывание стекловолокон горячей водой приводило к разрушению большей части силановых мостиков, не ухудшая свойств композитов, армированных таким стекловолокном. На основании описываемых результатов, авторы [4] делают вывод, что для прочной связи волокна с полимером достаточно наличия на стеклянной поверхности мономолекулярного слоя аппрета.

В работе [29], для получения доказательств образования химической связи аminosиланового связующего агента, для изучения процессов, происходящих при проведении процедур экстракции и эпоксидирования авторы одновременно использовали методы РФЭС и вторичную-ионную масс-спектрографию (ВИМС). Адгезия к стекловолокну связана по мнению авторов с кислотно-основными взаимодействиями между участками на поверхности стекловолокна, силановым сцепляющим реагентом и полимером. Кислотность и основность поверхности, определенные с помощью микроулонометрии в сочетании с анализами РФЭС, послужили основой для предложения моделей механизмов адсорбции силана, а также связывания с матрицей. Эти результаты, в дополнение к микроскопическому исследованию образцов микро- и макрокомпозитов, помогли рационализировать свойства усиленных волокнами однонаправленных эпоксидных и полиэфирных композитов. Кроме того, при исследовании ад-

сорбции широкого ряда органосиланов (амино-, глицидокси-, метакрил- и меркаптосодержащих) на стекловолокнах из Е-стекла было показано [29], что толщина адсорбированных слоев находилась в пределах 1.5–3.0 нм и показано, что эти толщины коррелируют с длиной органической функциональной группы в каждом изученном силане.

В [4, 25, 30] исследована адсорбция фторсодержащего силана $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ на нержавеющей стали и стекле из разбавленных растворов в 1-хлорнафталине. Результаты определения смачиваемости этих поверхностей показали [25], что адсорбированная пленка представляет собой ориентированный монослой с хорошо воспроизводимыми свойствами поверхности. Полученные результаты указывали на то, что наружный слой адсорбированной пленки обогащен плотноупакованными $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6$ -группами. Тем не менее, согласно эллипсометрическим измерениям, осажденная пленка является полимерной и ее толщина приблизительно равна 400 Å. Даже после промывания этих пленок очищенным фреоном TF (формулы $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}_2$) оставшаяся адсорбированная пленка имеет толщину приблизительно 230 Å [4]. Исследование адсорбции двух хлорированных органосодержащих силанов на кремнии и нержавеющей стали показало наличие на поверхности хорошо ориентированных адсорбированных силанов [30]. После промывания обработанной поверхности ацетоном оказалось, что пленки полимолекулярны и имеют толщину 233 Å для $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и 50–65 Å для $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

Данные по эллипсометрии пленок осажденного силана согласуются с представлениями о химическом взаимодействии органосодержащих триалкоксисиланов в присутствии воды [14]. В слабокислой среде (pH 3–5) алкоксисиланы быстро гидролизуются с образованием мономерных силантриолов, а затем медленно конденсируются в полимерные органические силоксаны.

Скорость конденсации полисилоксанов в значительной степени зависит от pH среды, концентрации, наличия спиртов или ионов фтора, температуры и т.п. При pH 7–9 конденсация протекает очень быстро. Авторы [4] полагают, что по мере старения водных растворов нейтральных органосодержащих силанолов будет увеличиваться толщина силоксановой пленки, образующейся на поверхности, погруженной в раствор [4].

Таким образом, вид силоксановой пленки, адсорбированной на минеральной поверхности, зависит от природы органической функциональной группы органосилана, воздействия воды, pH среды, от интенсивности старения раствора силана и наличия специфического катализатора, например иона фтора. Результаты эллипсометриче-

ских измерений позволили предположить, что органосилановые аппреты осаждаются на минеральных поверхностях в виде полимерной пленки с определенной ориентацией органических функциональных групп при атоме кремния, а не в виде мономолекулярной пленки силанов [4].

Изучение адсорбции аминопропилсодержащего силана на стекле показало, что гидролизованый 3-аминопропилсиланол образует на стекле полимолекулярный слой [14]. После выдержки в воде при 25°C уже через 20 мин более 97% пленки подвергается гидролизу. После выдержки в воде при 100°C в течение 100 мин остается только небольшая часть органосиланового аппрета в виде пленки, в которой одна молекула силана приходится на площадь 125 Å². Но даже и такое незначительное покрытие поверхности стекла силанами является, по мнению авторов, эффективным для увеличения адгезии стекловолокна к смолам, применяемым в композитах [4]. Использование метода гравиметрической адсорбции показало [31], что на поверхности окиси кремния площадью 100 Å² может разместиться около 1.7 адсорбированных молекул силана. Хемосорбированный триметилхлорсилан занимает примерно такую же площадь (1.59 молекул на 100 Å²). Энергия активации процесса химического взаимодействия метилхлорсиланов с окисью кремния при 300°C составляет: для (СН₃)₃SiCl 37 ккал/моль, для (СН₃)₂SiCl₂ – 31 и для СН₃SiCl₃ – 30 ккал/моль. Хемосорбция с уменьшением количества зафиксированных ИК-спектроскопией поверхностных силанольных групп происходит также при кипячении окиси кремния с толуольными растворами органосодержащих триметоксисиланов и последующем высушивании ее при 150°C [30].

Методом комбинационного рассеяния с использованием в качестве источника возбуждения аргонного лазера [31] изучали взаимодействие силанового аппрета с поверхностью волокон из Е-стекла и окиси кремния. Результаты экспериментов показали, что после выдержки в 2–3%-ном водном растворе винилтриэтоксисилана с последующей сушкой, поверхность волокна, по-видимому, химически связывается с винилсилоксановым полимером. В процессе полимеризации метилметакрилата при условии контакта с обработанными волокнами 30–40% винилсилоксановых групп реагирует со стеклом. На волокнах из двуокиси кремния с метилметакрилатом сополимеризуется только около 5% винилсилоксанов. Не ясно, вызвано ли это некоторой каталитической активностью стекла или большей реакционной способностью винилсилоксанов вследствие повышенной плотности слоя силанов. В течение длительного времени высказывались лишь предположения о сополимеризации винилсилоксанов на поверхности стекла с ненасыщенными мономерами, од-

нако приведенный выше результат указывает на возможность протекания такой реакции на поверхности раздела смола – стекло [4].

С использованием ИК-спектromетрии и газовой хроматографии изучали взаимодействие тетраэтилортосилана с пылеобразной окисью кремния при различных температурах [32]. Было установлено, что при 25°C реакция по существу не идет, а при 100°C уже через небольшой промежуток времени наблюдаются следы побочных продуктов реакции. При нагреве до 165°C конденсация проходит как с гидратированной, так и с предварительно высушенной окисью кремния. Силанольные сита принимают участие в реакции, которая приводит к образованию этанола и новой силоксановой связи. Эти сита могут быть снова гидратированы после термического разрушения обработанных поверхностей в вакууме.

В работах [24, 33–35] было показано, что аминная группа триаминопропилтриэтоксисилана каталитически влияет на конденсацию силанолов, находящихся на поверхности окиси кремния с алкоксисиланами.

Авторы [4] считают, что пленка адсорбированного силана состоит из легко удаляемых наружных слоев и “плотно” связанного полимера вблизи поверхности раздела. По мнению авторов, для получения пленок органосиланового аппрета с оптимальными характеристиками следует наносить покрытие толщиной от 8 до 70 молекулярных слоев, что связано с неравномерным распределением аппрета на поверхности волокон.

В подтверждении вышесказанного, в работах [22, 24] было установлено, что силановые аппреты, как правило, адсорбируются на поверхности минеральных наполнителей композитов не в виде регулярно ориентированных мономолекулярных слоев, а в виде многослойных пленок различной ориентации, зависящей от условий осаждения. Большая часть такой пленки легко удаляется водой или органическими растворителями, однако небольшая часть (часто меньше одного мономолекулярного слоя) прочно удерживается поверхностью, при этом даже следы аппрета на стеклянном волокне улучшают свойства композитов [22].

Силанолы, алкокси- или хлорсиланы, нанесенные на поверхность стекла или двуокиси кремния, соединяются с силанольными группами поверхности водородными связями [24]. При воздействии температуры или в присутствии катализаторов силаны химически связываются с поверхностью, образуя силоксаны (реакция (2)) [24]. Силоксановые связи между молекулами силана и поверхностью устойчивы по отношению к воздействию воздуха или водяного пара. Так, выдерживание модифицированной органосиланом и термообработанной стеклоткани в условиях

нерального наполнителя. Особенно эффективны силановые аппреты в композитах, содержащих кислотные и нейтральные наполнители, такие, как двуокись кремния, стекло и окись алюминия. Значительно менее действенны они при контакте с щелочными поверхностями (магний, асбест, углекислый кальций). Аналогично этому и поверхности различных металлов, окислов и силикатов по-разному взаимодействуют с органическими адгезивами [22].

Поверхности неорганических материалов, таких как металлы, окислы, силикаты и стекло состоят из гидратированных гидроксильных групп, находящихся в равновесии с атмосферной влагой [39]. Во влажной среде на поверхности этих веществ возникает электрокинетический поверхностный потенциал (дзета-потенциал), величина которого определяется концентрацией ионов H^+ и OH^- . Значение рН, при котором дзета-потенциал поверхности равен нулю, называют изоэлектрической точкой поверхности (ИЭТП). Если рН поверхности в водной среде выше, чем ИЭТП, она заряжена отрицательно, если ниже – положительно [36–39].

Для стеклянных волокон, используемых в стеклопластиках, ИЭТП сложно определить. При изучении волокон из Е- и S-стекла методом Оже-спектроскопии обнаружили [12, 22], что состав их на поверхности и в глубине существенно различается. Поверхность стандартного Е-стекла по сравнению с его объемом бедна магнием, бором и кальцием, но богата фтором, кремнием и алюминием; на поверхности S-стекла больше магния и алюминия, чем во внутренних слоях. В результате термообработки и промывки состав поверхности волокон изменяется. Изоэлектрическая точка для двух изучаемых типов стекловолокон находилась между значениями, приведенными в литературе для порошков диоксида кремния и волокон Е-стекла лабораторного формования [12, 22, 36]. Хемосорбция метакрилсодержащего силана приводила к уменьшению значения ИЭТП на несколько единиц рН [36], указывая на то, что этот силан может обогащать межфазную поверхность только кислыми силанольными группами (имеющими $pK_a = 3$ [22, 38]), даже, учитывая нейтрализацию силанольных групп поверхности стекла при химическом взаимодействии молекул метакрилсодержащего силанола с поверхностными силанольными группами стекла [37]. Адсорбция аминоксодержащего силана приводила к увеличению ИЭТП на несколько единиц рН [37] за счет своей аминогруппы (являющейся основанием типа Бренстеда с $pK_a = 10$ [38]).

Силанолы ($Si-OH$, имеющие рК силанольной группы около 3 единиц [22, 38]) наиболее эффективны на поверхностях с ИЭТП, лежащих в пределах значений 2–9, и значительно менее эффек-

тивны при контакте с поверхностями, имеющими щелочную реакцию. Полиэфирные и эпоксидные композиты на основе обработанного силаном стеклянного волокна примерно в одинаковой степени сохраняют прочность после кипячения в водных средах с рН 2–10 [22, 38].

Несмотря на то, что в результате электростатического притяжения между полимерами, модифицированными силанами, и поверхностью минеральных наполнителей не возникает водостойких связей, электрокинетические силы весьма важны для ориентации полярных молекул, осаждающихся на поверхности из водной среды [22]. Так, при изучении флотационных агентов для минеральных окислов было обнаружено [40], что положительно заряженные агенты, например гидрохлориды алкиламины, эффективнее в растворах более щелочных, чем ИЭТП минерала. Отрицательно заряженные флотационные агенты, в частности алкилсульфонаты или алкилкарбоксилаты, более пригодны для кислых растворов. Аналогично этому можно ожидать, что алкилсиланолы с $pK_a = 3$ должны наиболее активно адсорбироваться на поверхности окислов из более кислых растворов, чем изоэлектрическая точка поверхности. Положительно заряженные силаны особенно чувствительны к изменению значений рН, близких к ИЭТП минеральных поверхностей. При нанесении из более щелочных растворов положительно заряженные группы силана притягиваются поверхностью, и аппрет легко осаждается. При использовании более кислых растворов для ориентации силанолов на поверхности необходимо очень сильное воздействие.

Для изготовления композитов с полиэфирной смолой в [41] использовали стеклянное и кремнеземное волокна, подвергнутые аппретированию водными растворами силанов в широком интервале значений рН и последующей сушке. Механические свойства полученных композитов зависели от обусловленной электрокинетическими эффектами ориентации силанов на поверхности наполнителя.

Положительно заряженные силаны очень чувствительны к изменению рН раствора при контакте с поверхностью кремнезема. Улучшение свойств композитов наблюдается с понижением рН от 12 до 2 [22]. Неионогенные силаны менее чувствительны к изменению рН среды, но тоже более эффективны при рН 2 [22]. Электрокинетические эффекты ориентации аппретов на поверхности стекла наблюдали и на примере микросфер из А- и Е-стекла [12]. В композициях с неионогенными силанами эти эффекты оптимальны при рН 2–3, а с положительно заряженными силанами – в интервале рН 4–10.

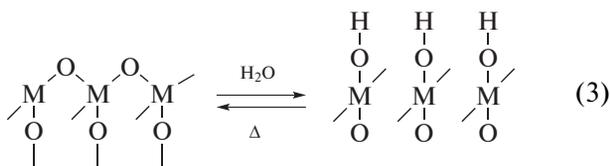
Было установлено [42–44], что при адсорбции силанов на поверхность важное значение имеет

ориентация молекул силана, поскольку кислотно-основные взаимодействия играют определяющую роль в адгезии. Для ионогенных полимерных покрытий считают [44], что наилучшая адгезия наблюдается в случае взаимодействий полимеров, несущих кислотные группы с поверхностями, имеющими основные свойства. Кислотность рассматривается в терминах кислот Льюиса и теории “жестких” и “мягких” кислот и оснований Пирсона. Этот подход может быть правомочен и в случае адсорбции силанов на поверхность. Для объяснения действия силанов, содержащих в своем радикале ионогенные группы (кроме силанольных), часто [37, 45] применяют теорию, предложенную в [46].

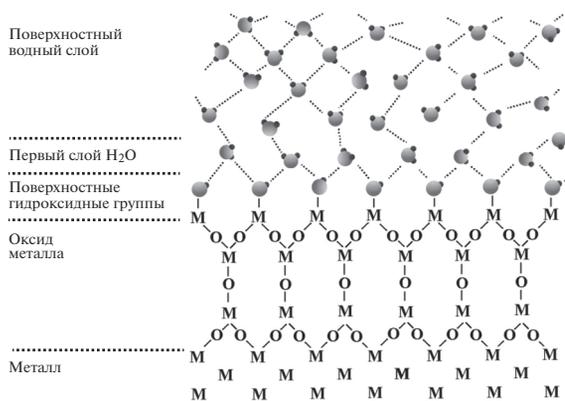
Авторы [46] полагают, что наиболее важное различие между оксидами связано с “кислотностью” или “основностью” гидроксильных групп, показанных на рис. 3. Идентичность атома металла М в поверхностной группе, обозначенная как МОН, влияет на активность –ОН группа точно так же, как масляный радикал влияет на ионизацию присоединенной –ОН группы (реакция (2))



Однако, строение гидратированной гидроксильной поверхности может быть различным для разных материалов. Частично эти различия связаны с геометрическими факторами, поскольку расстояние и регулярность поверхностных гидроксильных групп могут варьироваться от металла к металлу. Поверхности также могут изменяться в течение коротких периодов времени после воздействия повышенной температуры, поскольку гидроксильные группы могут конденсироваться и исчезать при достаточно высоких температурах. В то время, как металл окисляется почти сразу после воздействия кислорода, скорость образования гидроксила может быть существенно меньше (реакция (3)):



Скорость образования этих гидроксильных групп может быть измерена с помощью ИК-полосы поглощения от 2.6 до 2.9 мкм или при немного более длинных длинах волн [46], характерных для гидроксильных групп с водородными связями. Например, свежесформированный оксид алюминия в условиях окружающей среды гидратируется в течение нескольких часов с образованием поверхности, которая характеризуется, как $Al(OH)_3$, в то время как оксид железа Fe_2O_3 гидратируется, с образованием поверхности, покрытой слоем $FeOOH$ [46].



М – атом металла, О – кислород, – OH – H2O

Рис. 3. Схема строения поверхностного оксидного слоя и пленки воды на поверхности металла в соответствии с [46].

Адсорбция кислотных или основных соединений из водных растворов на оксидно-гидроксидные поверхности зависит от pH раствора, концентрации диссоциации кислотной или основной группы и от ИЭТП. Соединение адсорбируется лишь в том случае, когда pH обрабатываемого раствора лежит между pKa ионной группы и ИЭТП [46]. Эта теория была предложена для описания адсорбции органических кислот и оснований на минеральных поверхностях (в частности при флотации), однако ее можно применить для объяснения взаимодействия силанов с металлическими поверхностями.

В работах [45, 47–52] использовали эти представления при исследовании поведения аминифункционального силана (АПС) на различных субстратах (титан, железо, алюминий). Установлено, что в зависимости от pH раствора и природы субстрата меняется водостойкость эпоксидных адгезионных соединений. Показано, что свойства аминсилоксановых пленок на титане и железе отличаются несмотря на то, что они имеют близкую молекулярную структуру [45]. При уменьшении pH от 10.4 до 8 водостойкость системы железо-эпоксидная смола значительно увеличивается. На титане напротив, не наблюдали изменения устойчивости соединений при переходе pH от 10.4 до 8, однако водостойкость повышалась при уменьшении pH до 5. Значения ИЭТП титана и железа составляют 6.0 и 10.0 соответственно. Аминсилан имеет две группы, способные к кислотно-основным взаимодействиям: –Si–OH ($pK_a = 3.0$) и аминогруппа –NH₂ ($pK_a = 10$). Следовательно, адсорбция силанольной группы на железе возможно в интервале pH от 3 до 10, в противном случае молекула силанола ориентирована

к поверхности аминогруппой, что приводит к снижению водостойкости. Авторы [45] полагают, что аналогичные рассуждения применимы к титан-эпоксидным адгезионным соединениям.

Изучение прочности во влажном состоянии для полиэфирных композитов усиленных стекловолокном из Е-стекла, аппретированном водными растворами ряда силанов при разных значениях рН, показало, что отрицательно заряженный силан с малеатной группой, содержащей двойную связь: $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{—NHCO—CH=CHCOO}^-$ менее активен, чем винилобензил- и метакрилоксипропил-содержащие силаны.

При сравнении показателей прочности после увлажнения стеклопластиков, модифицированных разными силанами, было более наглядно видно влияние ориентации молекулы [22]. В случае ионогенных (положительно или отрицательно заряженных) силанов рассмотрены следующие закономерности [22]:

1) ионогенные силаны значительно менее чувствительны к изменению рН водных растворов, чем неионогенные;

2) для окислов металлов может быть установлено оптимальное значение рН растворов силанов, если известны их ИЭТП;

3) оптимальные условия нанесения силанов на стекловолокно следует подбирать экспериментально, учитывая состав стекла и условия его изготовления.

Роль электрокинетических эффектов уменьшается, если силаны вводятся в композит простым смешением со смолой или наносятся на поверхность наполнителя из растворов в неполярных органических растворителях. В работе [24] отмечено преимущество использования органических растворителей вместо воды при нанесении на стекло аминоалкилсилановых аппретов, однако, этот эффект мог быть результатом недостаточного контроля рН в водной системе. Электрокинетическое взаимодействие между ионогенными силанами и поверхностью минеральных наполнителей способствует оптимальной ориентации и регенерации аппретов, применяемых в водных растворах.

В [24] отмечали, что наиболее часто используемые промоторы адгезии для композитов на основе триалкоксиорганосилана гидролизуются при контакте с адсорбированной водой, покрывающей стекло, с образованием хемосорбированной пленки. Из-за тетраэдрического расположения кремниевых связей и того, что на 100 \AA^2 поверхности аморфного кварца расположено только от 5 до 8.5 силанольных групп [53], все три силанольные группы молекулы гидролизованного триалкоксисилана не могут реагировать с гидрок-

сильными группами поверхности из-за стехиометрических затруднений [24].

Авторы [24] делают заключение, что некоторые связи R—Si—O—Si образуются между органосиланом и силанольными группами стекла, а некоторые связи Si—O—Si должны образовываться между не адсорбированными группами SiOH соседних адсорбированных свилановых молекул. Связи Si—O—Si в полидиметилсилоксане достаточно устойчивы к гидролизу при условии, что рН не ниже 2, или не выше 12 [24]. Изучение влияния рН на скорость гидролиза в пленке Ленгмюра—Адама чистого диметилсилоксанового гептадекамера на воде показывал значительное влияние очень высокого или низкого рН на плотность связей на единицу площади из-за разрыва Si—O—Si связей. Было установлено, что органосиланол, образующийся как продукт гидролиза из триалкоксиорганосилана, может адсорбироваться в виде монослоя на диоксиде кремния, но образует полимолекулярный слой на Е-стекле. В работе [54] при изучении адсорбции широкого ряда силанов (амино-, глицидоксипропил-, метакрил-, меркаптоксипропил-содержащие) на поверхности стекловолокон из Е-стекла, показано, что все изученные силаны адсорбируются на поверхности стекла в гидролизованном виде. Толщина адсорбированных слоев лежала в интервале от 1.5 до 3 нм и коррелировала с длиной органической функциональной группы в каждом силане.

Количество активных адсорбирующих центров для физической или химической адсорбции полимерной смолы на армирующем волокне может зависеть от температуры и предыстории [24]. В ряде случаев наблюдали заметное уменьшение количества силанольных групп, присутствующих на квадратном сантиметре поверхности диоксида кремния с повышением температуры [53]. Это позволяет объяснить потерю прочности адгезионного соединения всякий раз, когда при производстве композита связующий агент или смолу наносят слишком быстро (или сразу) после того, как стекло было нагрето при протяжке в виде волокна через фильеру или втулку. Этого не наблюдали в том случае, когда после образования волокна была длительная задержка, которая позволяла восстановить количество активных адсорбирующих Si—OH или иных активных поверхностных центров до максимального значения (поскольку эти центры были разрушены при дегидратации под действием температуры). Другие сложности возникают из-за того, что молекулы триалкоксиорганосилана начинают гидролизываться и полимеризоваться, как только они вступают в контакт с водой в водном или в не полностью осушенном органическом растворителе, из которого силан может быть нанесен на стеклянные волокна, или даже при контакте со стеклом, поверхность которого покрыта адсорбированной водой



Рис. 4. Схема адсорбции силанов и формирование линейного силоксана на поверхности силикатного стекла в соответствии с [24].

[24]. Есть свидетельства [29, 55], что сложные полимерные продукты постепенно осаждаются на стекловолкнах из Е-стекла в виде толстых пленок всякий раз, когда органосилан достаточно растворим для нанесения из водного раствора. Авторы [24] полагают, что, трудно, если вообще возможно, приготовить на Е-стекле адсорбированный монослой простой структуры, подобный изображенному на рис. 4.

При использовании оптической эллипсометрии для измерения толщины адсорбированных органосилановых пленок на свинцовом стекле и хrome [56] были получены результаты с двумя обычными триалкоксиорганосиланами (винил- и аминоксодержащими) после адсорбции их на плоском полированном стекле из разбавленных растворов в воде или безводном метилэтилкетоне. Было показано, что полимеризация органосилана происходила либо в растворе, либо очень быстро на границе раздела стекло-раствор, и полученная адсорбированная пленка имела толщину от 60 до 160 Å. Однако, примечательно, что пленка, адсорбированная на стекле из раствора органосилана в сухом метилэтилкетоне, имела толщину всего около 8 Å, а также то, что пленка, адсорбированная из водного раствора на хrome, имела толщину всего 10 Å. Т.е. в обоих последних случаях, осаждаемые пленки были толщиной примерно с адсорбированный монослой органосиланового мономера.

Изучение зависимости толщины пленки от времени модификации поверхности показало, что пленки 3-аминопропилтриэтоксисилана, адсорбированные на стекле из водного раствора, были одинаковой по толщине, как через минуту контакта, так и через час. Авторы [24] полагают, что хотя эти данные можно интерпретировать, как результат быстрого гидролиза органосилана при контакте с влажным стеклом с последующей полимеризацией молекул силана, эти результаты в равной степени могут свидетельствовать о том, что сложные продукты гидролиза органосилана образовывались в водном растворе и быстро адсорбировались на стекле. С другой стороны, молекулы винилтрис-силана (2-метоксипропилокси) очень медленно вступают в реакцию гидролиза и конденсации в объеме раствора, но при нанесении раствора на поверхность свинцового стекла реакция полимеризации после адсорбции на

стекле сначала протекала медленно, постепенно ускоряясь (толщина осаждаемой пленки постоянно увеличивается со временем), и не прекращалась даже через 100 мин после контакта между раствором силана и стеклом [24]. Полагают [24], что: щелочная аминогруппа в 3-аминопропилтриэтоксисилане могла оказывать каталитическое влияние на скорость гидролиза алкоксигрупп, приводящего к полимеризации, или режим адсорбции этого силана связан с адсорбцией как амино-, так и силанольной группы на свинцовом стекле, после чего происходит быстрая полимеризация. Однако в [24] отсутствует информация о проведении экспериментов с другими металлами, кроме хрома, и другими органическими растворителями, кроме метилэтилкетона.

В работе [55] отмечали, что гидролиз и полимеризация триалкоксисиланов представляет собой сложный труднопротекающий процесс, катализируемый кислотами и основаниями и зависящий от многих переменных, включая химический состав силана, доступность воды и тип растворителя. В гомогенных системах продукты представляют собой высокомолекулярные аморфные полимеры, которые трудно охарактеризовать. Поэтому неудивительно, что силаны образуют относительно толстые нерастворимые пленки, структура которых зависит от выбора силана, а также от растворителя, из которого они были нанесены. В работе [55] не исследовали роль катализатора; вместо этого добавляли в систему уксусную кислоту, действующую как катализатор, в количестве достаточном для подавления любых незначительных примесей или влияния кислотно-основного характера самого субстрата.

С использованием инфракрасной спектроскопии полного внутреннего отражения установили [55], что пленки на поверхностях стекла, стали и кремнезема представляют собой полисилоксановые покрытия. Широкая полоса от 1000 до 1100 см⁻¹, наблюдаемая во всех спектрах пленок, характерна для высокомолекулярных полисилоксанов. Это относится к полосам валентных колебаний Si—O—C и Si—O—Si и наблюдается как для циклических, так и для линейных полисилоксанов и для поверхности самого кремнезема. В спектрах чистого силана полоса валентных колебаний Si—O при 1100 см⁻¹ была резкой и расщеплялась на дублет для этоксисоединений. Резкая полоса при

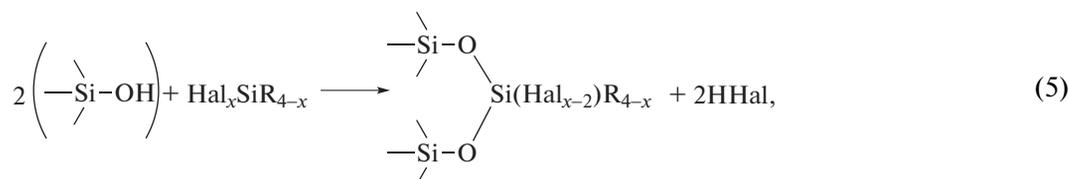
Таблица 1. Участие поверхностных гидроксильных групп в реакции с диметилдихлорсиланом [53]

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, Å	<i>f</i>
I	139	805	0.02
II	319	241	0.03
V	770	111	0.21
VIII	748	41	0.71

1150–1200 см⁻¹ в спектрах мономеров, вероятно, была связана с валентными колебаниями алкоксильной связи CO, и, как авторы и ожидали, эта полоса в спектрах поверхностной пленки была слабоинтенсивной по сравнению с валентной полосой Si–O. Деформационные колебания Si–C и Si–O приводят к появлению полос от 400 до 600 см⁻¹, которые относительно резкие в спек-

трах мономеров, но довольно широки в спектрах пленки [54].

Инфракрасную спектроскопию использовали для исследования взаимодействия органосиланов с поверхностью кремнезема [53], в рамках которого изучали распределение гидроксильных групп по поверхности кремнезёмов, обработанных при разных режимах дегидратации и дегидроксилирования. О распределении гидроксильных групп по поверхности судили на основании результатов прохождения реакции между хлорсиланами различного строения с гидроксильными группами поверхности кремнезёмов. Подобные реакции с триметилхлорсиланом, диметилдихлорсиланом и гексаметилдисилазаном широко применяли для ослабления адсорбционной активности кремнезёмов и диатомитовых носителей, используемых в газовой хроматографии [54]. Для кремнезёмов разной природы и с различной степенью дегидроксилирования поверхности наблюдали различия в прохождении следующих реакций (4), (5):



где $2 \leq x \leq 4$, Hal — означает соответствующий галоген, R — органический радикал.

При исследовании [57] реакции SiCl₄ с поверхностью сильно дегидроксилированного аэросила установили, что в аэросиле, обработанном при 600°C в вакууме, большинство молекул SiCl₄ реагирует с поверхностными гидроксильными группами по реакции (5). Даже после откачки кремнезема при 800°C свыше 40% входящих в реакцию молекул SiCl₄ реагирует с двумя гидроксильными группами поверхности. После гидролиза образовавшегося на поверхности модифицированного слоя и последующей откачки, при 800°C наблюдается спектр, аналогичный исходному спектру до реакции. Авторы [57] интерпретировали эти результаты образованием в процессе гидролиза лабильных структур типа Si(OH)₄, которые мигрируют по поверхности и приводят к возрождению существовавших до реакции стабильных поверхностных структур. Исследовалась также [53, 58] реакция хлорсиланов с поверхностью ряда образцов кремнезёмов с различной степенью гидроксидирования, разной удельной поверхностью (от 139 до 748 м²/г) и разными размерами пор (от 805 до 41 Å) [53]. При этом в качестве модифицирующих агентов использовали гексаметилдисилазан

(ГМДС), триметилхлорсилан (ТМХС) и диметилдихлорсилан (ДМДХС). Для характеристики реакционной способности поверхностных гидроксильных групп определялось относительное количество гидроксильных групп *f*, участвующих в реакции с ТМХС и ДМДХС, по отношению к концентрации гидроксильных групп, участвующих в реакции с ГМДС. Было найдено, что этот параметр сильно изменяется при реакции этих веществ с поверхностью, находящейся в предельно гидроксидированном состоянии [53, 58].

В ИК-спектрах наблюдали [58] уменьшение количества свободных гидроксильных групп для кремнезёмов с полностью гидроксидированной поверхностью при соответствующем росте величин *f* для указанных в табл. 1 образцов. Это позволило авторам [53, 58] сделать вывод, что с ДМДХС реагируют в основном не изолированные, а близко расположенные и связанные друг с другом гидроксильные группы [53, 58].

О неоднородности распределения гидроксильных групп по поверхности и о связанном с этим различием свойств разных участков поверхности кремнезёмов свидетельствуют результаты работы [59], где изучали взаимодействие BCl₃ с поверхностью аэросила. Авторы нашли, что реак-

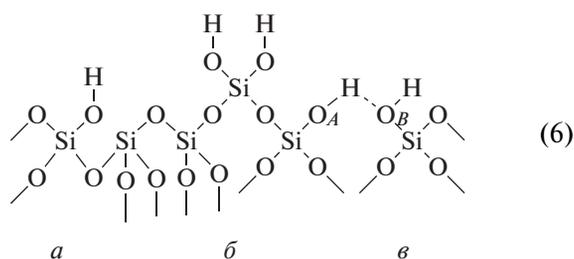
ция поверхностных гидроксильных групп аэросила с BCl_3 происходит быстро, но не полностью. Из результатов работы [59] следует, что все свободные гидроксильные группы поверхности вступают в эту реакцию. Однако некоторое количество гидроксильных групп, доступных для обмена с молекулами D_2O , не удаляется при реакции с BCl_3 . Авторы объясняют этот результат стерическими препятствиями, не позволяющими более крупным молекулам BCl_3 взаимодействовать с возмущенными гидроксильными группами, находящимися в микропорах или вблизи мест контакта между глобулами спрессованного аэросила. Эти результаты рассматриваются авторами как пример возможного использования инфракрасной спектроскопии для анализа различий в состоянии гидроксильных групп на поверхности кремнезема и, главным образом, различий в их доступности для взаимодействия с молекулами разного размера.

В работе [60] исследовали реакции AlCl_3 и SiCl_4 с гидроксильными группами поверхности кремнезема после различной термической обработки. Авторы пришли к заключению, что практически всегда после обработки в вакууме при 400°C сдвинуто до 95% гидроксильных групп поверхности кремнезема (реакция (5)). Около 85% этих групп еще остаются сдвоенными после обработки при 600°C . Основываясь на полученных данных, свидетельствующих о гораздо более близком взаимном расположении гидроксильных групп, чем предполагалось ранее, они пришли к выводу, что представления о близости структуры поверхности кремнезема структуре грани (111) кристобалита или грани (001) тридимита не соответствуют действительности. Авторы утверждают, что их результаты могут соответствовать структуре кремнезема, подобной структуре грани (100) кристобалита, каждый поверхностный атом которой связан с двумя гидроксильными группами. Поверхности такого типа соответствует концентрация, равная 4.56 гидроксильных группы на 100 \AA^2 . Эта величина также близка к величине предельно гидроксильного состояния, полученной масс-спектрометрическим анализом дейтерообмена с D_2O [53].

Для не содержащих ультрапор силикагелей, поверхностная концентрация гидроксильных групп ($\alpha_{\text{он}}$) после откачки при 200°C составляет 7.0–9.5 мкмоль/ m^2 , или 4.2–5.7 групп OH^- на 100 \AA^2 независимо от величины удельной поверхности исследованных силикагелей [53].

Авторы [53] считают, что полоса свободных гидроксильных групп 3750 cm^{-1} обусловлена поглощением гидроксильных групп типа *б* на схеме (6), связанных с одним атомом кремния и не взаимодействующих с соседними гидроксильными группами, а также единичных гидроксильных

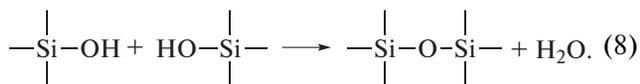
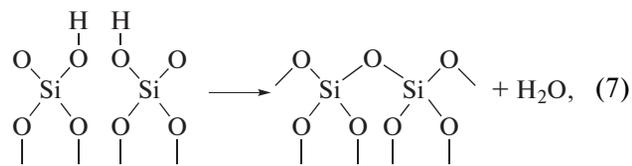
групп типа *а* на схеме (6). Из предложенной этими авторами модели структуры поверхности следует, что все связанные друг с другом гидроксильные группы должны полностью удаляться с поверхности при достижении концентрации, равной 1.2 гидроксильных групп на 100 \AA^2 , что соответствует довольно высокой степени дегидроксилирования поверхности кремнезема [53]. По мнению авторов, это находится в соответствии с полученными ранее экспериментальными данными [57], где было найдено, что плечо у полосы 3749 cm^{-1} , соответствующее положению слабо взаимно связанных гидроксильных групп, полностью удаляется только после откачки при 800°C . Образцы, прокаленные при такой температуре, содержат 0.7–1.5 гидроксильных групп на 100 \AA^2 .



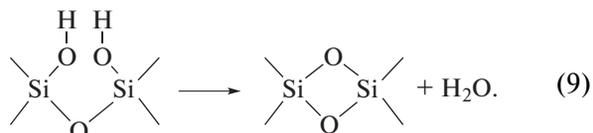
Различные выводы о режимах обработки кремнезема, необходимых для удаления адсорбированной воды, являются результатом различия в пористости и длительности обработки в вакууме. Исчезновение составной полосы молекул воды $\sim 5265 \text{ cm}^{-1}$ из спектра непористого аэросила [53] показывает, по мнению авторов, что вода удаляется после длительной откачки при 25°C . Откачка же при температурах выше 200°C сопровождается дегидроксилированием поверхности кремнезема [61].

Из зарегистрированных изменений спектров следует, что при дегидроксилировании удаляются прежде всего связанные друг с другом водородной связью гидроксильные группы типа *в* на схеме (6). В случае протекания реакции дегидроксилирования по схеме (7) происходит сближение соседних гидроксильных групп поверхности частиц кремнезема с образованием силоксановых мостиков, а при реакции по схеме (8) происходит смыкание гидроксильных групп соседних частиц кремнезема. Реакция по схеме (7) происходит преимущественно при более низких температурах прокалывания. В работе [61] предполагается, что в такую реакцию прежде всего вступают те гидроксильные группы, которые связаны парами с поверхностными атомами кремния. В результате этого на поверхности кремнезема, обработанного при температуре выше 600°C , остаются гидроксильные группы, связанные преимущественно с одним атомом кремния. Однако, как уже рассматривалось, работы по исследованию реакций поверхностных гидроксильных групп с хлорпроизводными различной структуры (например, с

молекулами SiCl_4 и AlCl_3) указывают на большую концентрацию пар гидроксильных групп, связанных с одним атомом Si на поверхности даже при высоких температурах дегидроксилирования.

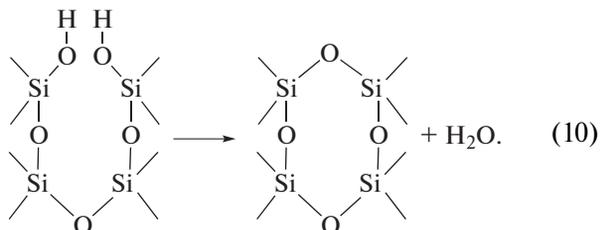


Авторы работы [62] считают, что выделение воды при дегидроксилировании происходит после соответствующего поворота кремнекислородных тетраэдров поверхности, каждый атом кремния которых связан с двумя гидроксильными группами. Конденсация одиночных гидроксильных групп, остающихся на соседних атомах кремния, более затруднена, поскольку это должно приводить к образованию связи двух соседних тетраэдров с образованием группировки:



Это соответствует гораздо большему сокращению длины связи кремний-кислород и менее вероятно, чем первоначальная схема конденсации двояких гидроксильных групп (реакция (5)).

Однако в [53] показано, что выделение воды за счет конденсации гидроксильных групп соседних атомов Si на поверхности кремнезема может происходить и без напряжения связей Si—O—Si, поскольку эти атомы Si могут быть соединены силоксановыми цепями не непосредственно, а через ряд звеньев внутри частицы кремнезема, например, по схеме:



В работе [63] отмечено, что стекловолокна (СВ) обычно обрабатывают сразу после их вращения, чтобы защитить их от разрушения. Водный состав аппарата для обработки стекловолокна, как правило, содержит: усилитель адгезии (обычно органосилан в качестве сцепляющего реагента), пленкообразователь вместе с подходящим эмульгатором и смазывающим веществом. Два последних компонента выполняют защитные функции

во время производства и обработки. Анализ Вейбулла результатов испытаний на растяжение отдельных волокон показал, что силановый сцепляющий агент и полимерный пленкообразователь могут эффективно уменьшить совокупность внутренних дефектов на СВ [64]. Пленкообразователь может оказывать существенное влияние на адгезию полимерной матрицы к поверхности стекловолокна, благодаря сложной полисилоксановой сетке, образованной гидролизом и последующей поликонденсацией органосиланов в присутствии добавок, обычно содержащихся в проклеивающем материале. В процессе поликонденсации поверхностные гидроксильные группы СВ могут реагировать с гидролизованным органосиланом. Поскольку пленкообразователь представляет собой линейный полимер, тогда как связанный с поверхностью полисилоксан является поперечно-сшитым, конечную структуру предлагается рассматривать как полу-взаимопроникающую сетку (полу-ВПС) [63, 65]. Пленкообразователь должен иметь возможность диффундировать в матрицу, и наоборот, ожидается, что полимерная матрица будет диффундировать в полу-ВПС. Как следствие, пленкообразователь должен быть хорошо совместим с матричным полимером, это, по мнению авторов [63], относится как к термопластичным, так и к терморезактивным системам, отверждаемым на месте.

Эффект роста полу-ВПС изучали в [66] на системе эпоксидная смола (отверждаемая аминосодержащим отвердителем) (ЭС) — стекловолокно. Плотность поперечных связей полисилоксана сильно влияла на проникновение компонентов ЭС в полу-ВПС, которая первоначально содержала пленкообразователь. После отверждения первоначально полупроницаемая ВПС на границе раздела металл-полимер могла превратиться в полноценную ВПС, когда пленкообразователь полностью мигрирует в объем эпоксидной смолы. Кроме того, авторы [66] подчеркнули, что межфазные взаимодействия могут определять диффузию и кинетику реакций, влияющих на адгезию на межфазной границе.

Кроме того, отмечают, что стекловолокно обычно имеет на поверхности гидроксильные группы, которые легко замещаются на аминогруппы после модификации поверхности стекла аminosиланом [63] (рис. 5). Аминогруппы могут реагировать с карбоксильными группами оксида графена (который вводили в объем ЭС, как дополнительный наполнитель), что приводит к амидной связи между стекловолокном и оксидом графена. Этот же химический подход применим также в случае использования углеродных нанотрубок в качестве дополнительного наполнителя полимерного композита [63].

С использованием испытаний тестов на сдвиг короткой балки в [67] показали, что прочность на межслойный сдвиг композита ЭС, армированного стекловолокном с привитым силилированным оксидом графена (ОГ), на 20% выше, чем армированного СВ, покрытым несилилированным ОГ, и почти на 50% выше, чем тот, который содержит только немодифицированное стекловолокно и не содержит дополнительного наполнителя.

Прививка углеродных 1-D (например, углеродных нанотрубок или нановолокон) и 2-D (например графена и других двумерных углеродных материалов) нанонаполнителей [69] рассматривали, как приемлемый способ улучшения стекловолокон, обладающих присущей функциональностью (поверхностные OH-группы) и относительно низким термическим сопротивлением.

Адгезионная прочность адсорбированного полимера на поверхности стекловолокна или диоксида кремния определяется величиной межмолекулярных сил притяжения на границе раздела двух фаз. В отсутствие первичной химической связи между ними, как правило, – это дисперсионные взаимодействия Лондона и полярные силы, или кислотно-основные взаимодействия [12, 22, 36, 43, 44, 69].

Измерения времени спиновой решеточной релаксации феноксиполимера, адсорбированного на поверхности диоксида кремния, методом твердотельного ЯМР показали, что молекулярная подвижность адсорбированных сегментов цепи уменьшилась, но основные режимы поступательного, вращательного и колебательного движения остались [69]. В таких условиях молекулы воды могут легко замещать сегменты полимерной цепи на поверхности путем диффузии к границе раздела. Таким образом, необработанные полимерные композиты, армированные стекловолокном, подвержены ухудшению механических свойств во влажных условиях как из-за потери межфазного связывания, так и из-за снижения прочности на разрыв армирующих волокон.

Действие и эффективность органосиланов зависит от характера и предварительной обработки субстрата, типа используемого силана, толщины силанового слоя и способа его нанесения [69]. В относительно сухом состоянии правильный выбор силанового сцепляющего реагента – это эффективное средство усиления адгезии и улучшения механических свойств [69], а представленные данные предполагают, что основными факторами, определяющими эффективность органосиланов являются:

а) химическая реакционная способность органofункциональной группы силана и образование ковалентных связей с полимерной матрицей;

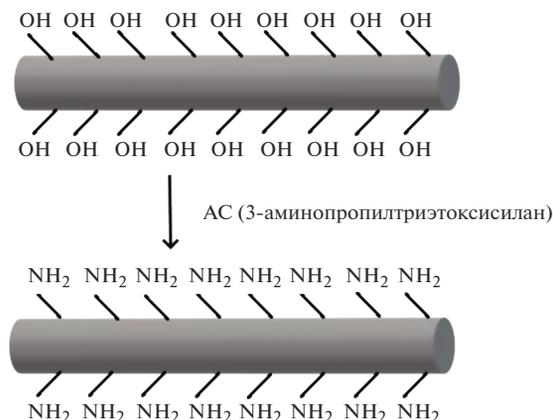


Рис. 5. Замещение поверхностных гидроксильных групп аминогруппами после модификации стекловолокна аминосодержащим силаном, в соответствии с представлениями авторов [63].

б) образование первичной или вторичной химической связи на границе раздела стекло-силоксановый слой;

в) способность полимерной матрицы диффундировать в силоксановую “поверхностную межфазную фазу” с образованием жесткой, прочной, водостойкой взаимопроникающей полимерной сети в качестве переходной зоны между объемной матрицей и стекловолокном.

Однако, во влажных условиях его эффективность в значительной степени зависит от природы химической связи между силоксановым связующим агентом и первичными компонентами, то есть стеклянными волокнами и полимерной матрицей. Как отмечалось выше, было предложено множество механизмов для объяснения действия силанов на границах раздела [4, 9, 14]. В [12, 14, 22, 41] проведены систематические исследования эффективности более сотни силановых связующих агентов на прочность во влажном состоянии эпоксидных и полиэфирных ламинатов. Эти данные, предполагают, что основными факторами, определяющими эффективность органосиланов являются факторы, перечисленные выше (а, б, в).

Результаты Фурье-ИК исследований показывают [25, 66], что когда силаны наносили на стеклянные или кремнеземные поверхности из разбавленных водных растворов, молекулярная ориентация силанолов на поверхности увеличивала скорость конденсации, но, в то же время, в присутствии некоторых полимерных матриц эти реакции могут ингибироваться. Было продемонстрировано, что реакция конденсации является обратимой, и что pH раствора влияет на скорости конденсации и гидролиза, регулируя таким образом относительные скорости зародышеобразования и роста в процессе полимеризации. Кроме

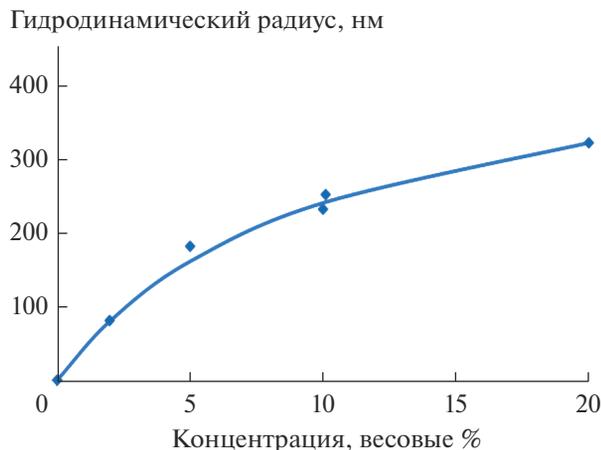


Рис. 6. Зависимость гидродинамического радиуса молекул 3-АПС от концентрации водного раствора [25].

того, было замечено [25], что присутствие воды на границах раздела оказало заметное влияние на полимеризацию и, следовательно, определяющими становятся условия осушки поверхности перед обработкой. При более высоких концентрациях силан (например 3-аминопропилтриэтоксисилан(3-АПС)) в основном представляет собой олигомерные полисилоксанола. Затем олигомеры образуют агрегаты субмикронного размера [64].

Гидродинамические радиусы, определенные методом квазиупругого рассеяния лазерного света, показаны на рис. 6. Эти субмикронные агрегаты могут быть разбиты на отдельные олигомеры путем добавления спирта. Следует отметить, что эти олигомеры не содержат заметного количества негидролизованых алкоксигрупп.

Напротив, когда 3-АПС нейтрализуется перед гидролизом, силан образует мицеллы и очень медленно гидролизуются (рис. 7). Даже через 30 ч большое количество алкоксигрупп не гидролизовалось, и уровень алкоксигрупп оставался почти постоянным. Эта тенденция, по мнению авторов [25], возможно, связана с наличием алкоксильных групп внутри мицеллы, которые подвергаются воздействию воды.

Однако, когда количество добавленной для нейтрализации кислоты превышало стехиометрическое, каталитический эффект амино-группы ингибировался, и концентрация силантриола резко возрастала [25]. Зависимость интенсивности линии комбинационного рассеяния, обусловленной силантриолом, от количества добавленной кислоты приведена на рис. 8 [25, 64].

Силаны также можно наносить на поверхность из растворов в органических растворителях. В этих случаях природа межфазной границы зависит от свойств раствора, растворителя, и для

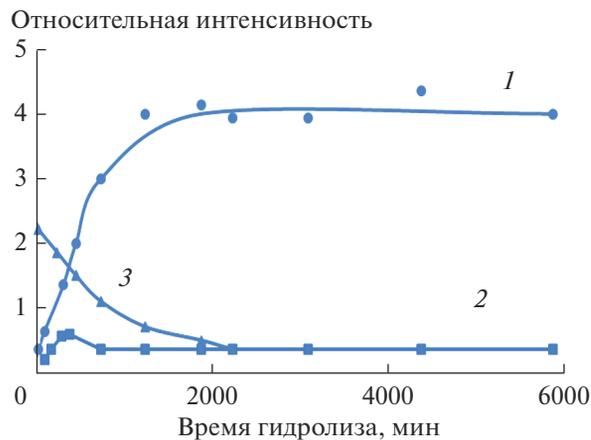


Рис. 7. Кинетика гидролиза (изменения относительной интенсивности полос спектра комбинационного рассеяния) 3-АПС в воде при комн. температуре [25]. 1 – полоса, соответствующая этанолу; 2 – полоса, соответствующая аминопропилсилантриолу; 3 – полоса, соответствующая аминопропилтриэтоксисилану. 3-АПС перед гидролизом нейтрализовали уксусной кислотой.

интенсификации реакций сшивания часто используются аминные катализаторы [24, 33].

При нанесении силана из разбавленного раствора или из паровой фазы образуется многослойная силоксановая “поверхностная фаза” с высокой степенью сшивки [69]. Важнейшим фактором является ее гидролитическая стабильность. Проникновение воды в межфазную границу может приводить к гидратированию связей Si–O–Si



Рис. 8. Изменение относительной интенсивности спектра комбинационного рассеяния аминопропилсилантриола от количества уксусной кислоты, добавленной перед гидролизом в раствор аminosилана (мольного отношения: уксусная кислота/силан). Использовали 5% раствор силана в воде. В качестве внутреннего стандарта использовали линию комбинационного рассеяния пропиловой углеводородной цепи [25, 64].

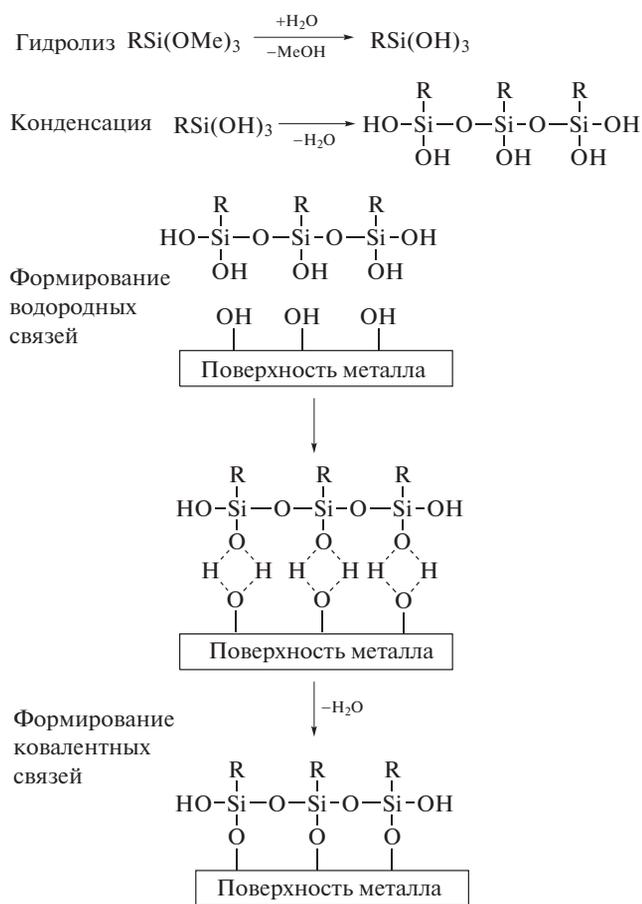


Рис. 9. Схема реакций, происходящих с органосиланом в водном растворе и механизм связывания силана с поверхностью [72].

и Si—O—C, а конкурирующие реакции самоконденсации силанольных групп будут формировать различные олигомерные частицы внутри сшитого силоксанового слоя. Если повторная сушка происходит до того, как олигомеры десорбируются за счет диффузии из сшитой сетки, их повторная конденсация может преобразовать сетку и восстановить значительную часть исходной прочности композитного материала. Повторяющееся изменение температуры и воздействия влаги в конечном итоге может привести к ухудшению механических свойств материала. Методы улучшения гидролитической стабильности силановых связующих агентов были рассмотрены в [14].

Реакции и связывание алкоксисиланов хорошо описаны в литературе [71, 72], и в идеале гидролиз и конденсация приводят к образованию тонкого силоксанового слоя, ковалентно или водородно связанного со стеклянной подложкой (рис. 9 [72]). Функциональные группы (*R*) должны быть доступны для химической реакции с инкапсулирующей полимерной матрицей.

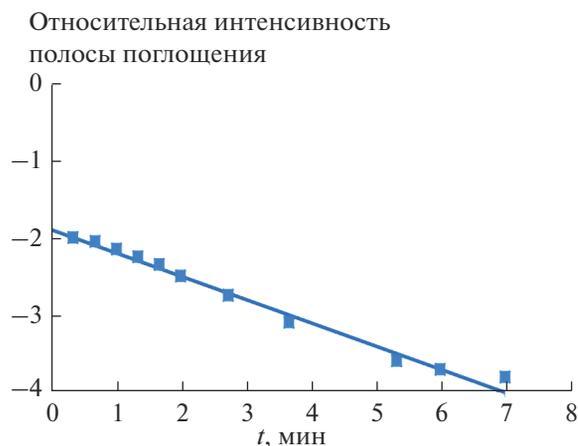


Рис. 10. Кинетика гидролиза изо-бутилтриметокси-силана.

Реакция гидролиза катализируется кислотой, тогда как реакция конденсации катализируется основанием [70]. Скорость образования силоксановой пленки определяется способом, который представлен в [72], а примеры кинетических кривых для метокси- и этоксисиланов представлены на рис. (10)–(12). Предполагают связывание силоксана с полимером посредством комбинации взаимопроникновения и химической реакции [14]. Водородно связанный мономолекулярный слой образует жесткую полимерно-силоксановую сеть толщиной порядка 15–5000 Å с поверхностью стекла. Минимизация концентраций напряжений на границе раздела между двумя составляющими с совершенно разной жесткостью может обеспечиваться разрывом и преобразованием водородных связей при сохранении молекулярного контакта под жесткой сеткой силоксана.

Кроме того, в литературе отмечают [54], что водопоглощающая способность волокон, обработанных силаном, при низком давлении, когда отбираются только наиболее реактивные участки, была в 5–10 раз больше удельной поверхности. Предполагается, что избыточная адсорбционная способность волокон, обработанных силаном, связана с участками внутри силанового верхнего слоя. Это могут быть гидроксилы, напряженные силоксаны, бороксаны, свободный объем слоя или его микропористость. Эти участки обеспечивают протекание физической и химической адсорбции, набухания и перегруппировки адсорбированного силана в присутствии воды. Эти наблюдения согласуются с идеей о том, что адсорбированный силан представляет собой химически динамический объект, равновесие которого с водой является определяющим фактором при взаимодействии силана с поверхностными гидроксильными группами [65].

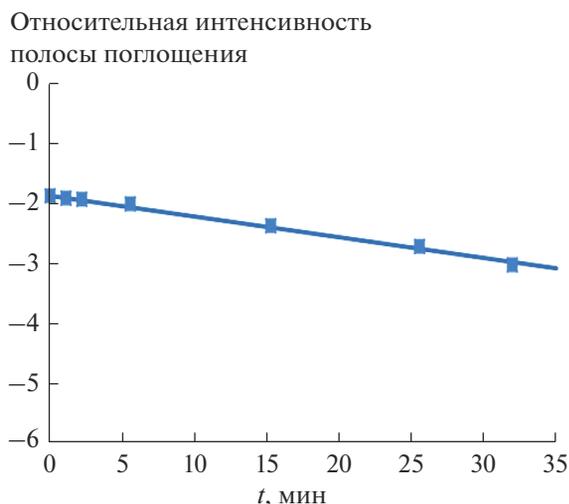


Рис. 11. Кинетика гидролиза изо-бутилтриэтоксисилана.

Можно предположить, что даже следовые количества В, Са и Al, локализованные на поверхности стекловолкна, могут включаться в силановый слой и улучшать водородные связи и/или конденсацию верхнего слоя [65]. На стадиях сушки можно ожидать образование лигандов $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. Лиганды $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{B}=\text{}$ – бороксаны будут особенно реакционноспособными по отношению к воде и, таким образом, могут быть ответственны за повышенную адсорбционную способность волокон, содержащих B_2O_3 , после обработки силаном [65]. Предполагается, что полученные результаты очень похожи на ситуацию, описанную в [66] для адсорбции воды на силикагеле, подвергнутом воздействию паров BCl_3 , когда было обнаружено, что центры $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$, созданные дегидратацией геля, были чрезвычайно реактивными по отношению к адсорбции воды, то есть поверхностное содержание бора непропорционально усиливало адсорбцию воды. Кроме того было установлено [65], что силановые верхние слои обладают некоторой степенью объемной адсорбционной способности из-за их внутренней химической структуры, и эта структура может зависеть от состава подложки. Было установлено [67], что аминопропилтриэтоксисилан будет гидролизоваться и конденсироваться на твердых субстратах за счет водородной связи с последующим образованием силоксановой связи. Эти взаимодействия довольно сложные и зависят от поверхности субстрата, концентрации и pH раствора и условий осушения. Ограниченную адсорбцию силана, наблюдаемую при низких значениях pH, объясняли протонированием аминогруппы, которое может ограничивать количество образующихся водородных связей молекул силана, и способствовать гидроксильрованию поверхности стекла, кото-

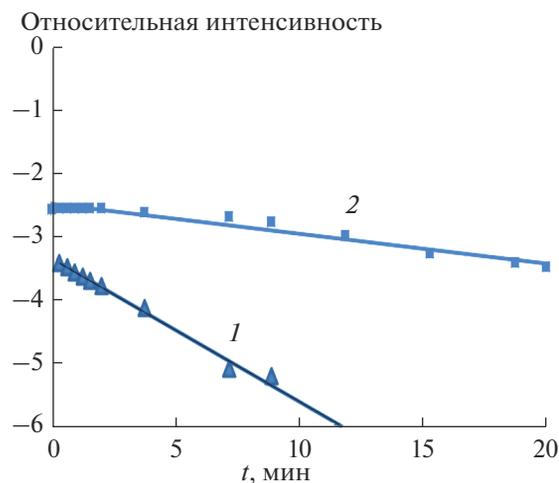


Рис. 12. Кинетика гидролиза смешанного изо-бутилтриалкоксисилана: $i\text{-butyl (OMe)}_x(\text{OEt})_{3-x}$, где $x = 1$, 2. 1 – метокси-силан, 2 – этокси-силан.

рое, в свою очередь может тормозить реакцию конденсации и образование силоксана. По достижении pH 10 эти ограничения снимаются. Верхний слой силана, толщиной 1.5 нм (~ один монослой) образуется за короткое время, а после длительного воздействия образуются перекрывающиеся слои, толщиной, 2.7–3.5 нм, поэтому не удивительно наличие микропористостей и реакционных центров внутри силанового верхнего слоя [65]. Пористость или свободный объем могут быть результатом реакций испарения и конденсации воды во время сушки, но должны лежать в диапазоне размеров 2.7–4.5 Å, т.е. достаточны для проникновения молекулярной воды (~2.7 Å). Реакционные центры могут быть связаны со свободными аминогруппами и силанолами посредством водородных связей или напряженных силоксановых связей.

Таким образом, в зависимости от условий формирования, при адсорбции органосиланов, на поверхности минерального субстрата может формироваться, как моно-, так и полимолекулярный силаново-силоксановый слой, связанный с поверхностью водородными и/или ковалентными связями.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органофункциональные силаны являются важными поверхностно-активными соединениями, способными формировать на минеральных поверхностях функциональные нанослои, способными усиливать взаимодействие (адгезию) между поверхностью неорганического материала (стекло, диоксид кремния, углерод и др.) и полимером (связующим в композитах или полимерным покрытием). Представлен обзор научно-тех-

нической литературы, посвященной адсорбции органосиланов на поверхности неорганических минеральных материалов в разных условиях. Показано, что в зависимости от условий нанесения, органосиланы могут адсорбироваться на минеральную поверхность, формируя, как моно-, так и полимолекулярные адсорбционные слои, толщиной до нескольких сотен нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 4П “Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Composite Materials. Edited by Broutmann L.J., Krock R.H. V. 6. Interfascies in polymer matrix composites, N.Y., London: Academic Press. Ed. by Plueddemann E.P., 1974. 294 p.
2. Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance. Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi: Ed. Zafeiropoulos N.E. Woodhead Publishing Limited, 2011. 415 p.
3. R.D. Adams. 50 Years in Carbon Fibre, 60 Years in Composites. In The Structural Integrity of Carbon Fiber Composites. Fifty Years of Progress and Achievement of the Science, Development, and Applications. Beaumont: Ed. Soutis C., 2017 Springer International Publishing Switzerland. P. 3–29.
4. Erickson P.W., Plueddemann E.P. Historical Background of the Interface-Studies and Theories in Composite Materials. Broutmann L.J., Krock R.H. Eds. V. 6. Interfaces in polymer matrix composites, N.Y.—London: E.P. Plueddemann Ed. Academic Press., 1974. P. 1–29.
5. Rosato D., Rosato D.V. Reinforced Plastics Handbook. Amsterdam: 3rd Edition. Elsevier Science & Technology Books, 2004. P. 1.
6. Rosato D.V. Plastics End Use Applications. N.Y.—Dordrecht—Heidelberg—London: Springer Science + Business Media, 2011. P. 11.
7. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto-Scarborough. Canada: ChemTec Publishing, 1995. 406 p.
8. Wypych G. Handbook of adhesion promoters. Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 2018. P. 5.
9. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Amsterdam—Boston—Heidelberg—London—N.Y.: Belgacem M.N., Gandini A., Eds. Elsevier Ltd., 2008. P. 388.
10. Arkles B., Pan Y., Larson G.L., Berry D.H. Cyclic azasilanes: Volatile coupling agents for nanotechnology. In Silanes and other coupling agents. Utrecht-Boston: Mittal K.L. Ed. VCP, 2004. V. 3. P. 179–192.
11. Keener T.J., Stuart R.K., Brown T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. Composites: Part A, 2004. V. 35. P. 357–362.
12. Plueddemann E.P. Silane Adhesion Promoters for Polymeric Coatings. In Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. N.Y.—London: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 2011. P. 363–378.
13. Silanes and other coupling agents. Mittal K.L. Ed. V. 4. 2007 VCP. Leiden-Boston. P. 363–378.
14. Piueddemann E.P. Silane coupling agents. N.Y.: 2nd Ed. Plenum Press, 1991. 253 p.
15. Petrunin M.A., Nazarov A.P., Mikhailovski Yu.N. // J. Electrochemical Society. 1996. V. 143. № 1. P. 251–257.
16. Ron J., Sagiv J. // J. Colloid and Interface Science. 1986. V. 112. P. 457–472.
17. Silicone Surface Science. Dordrecht—Heidelberg—N.Y.—London: Owen M.J., Dvornic P.R. Eds. Springer. 2012. P. 281.
18. Palanivel V., Zhu D., van Ooij W.J. // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 384–392.
19. Aramaki K., Shimura T. // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 2766–2772.
20. Wang D., Bierwagen G.P. // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
21. Friedrich K., Fakirov S., Zhang Zh. Polymer composites. From Nano- to Macro-Scale. N.Y.: Springer Science + Business Media, Inc., 2005. P. 63.
22. Plueddemann E.P. Mechanism of Adhesion through Silane Coupling Agent. In “Composite Materials”. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed. V. 6, Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. P. 174–216.
23. Pohl E.R., Chaves A. Sterically hindered silanes for waterborne systems: A model study of silane hydrolysis. In Silanes and Other Coupling Agents. Utrecht-Boston: Mittal K.L. Ed., 2004. V. 3. P. 3–10.
24. Zisman W.A. // Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 1969. V. 8. № 2. P. 98–111.
25. Ishida H. Recent Progress in the Studies of Molecular and Microstructure of Interfaces in Composites. Coatings and Adhesive Joints. In Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. N.Y.—London: Plenum Press. Mittal K.L. Ed., 2011. P. 45–106.
26. Tutas D.J., Stromberg R., Passagila E. // Polymer Engineering and Science. 1964. V. 4. № 4. P. 256–262.
27. Schrader M.E. Radioisotope Studies of Coupling Agents at the Interface. In Composite Materials. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed., Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. V. 6. P. 110–131.
28. Progress in Adhesion and Adhesives. V. 4 Mittal K.L. Ed. Scrivener Publishing LLC, 2019. P. 6.
29. Bascom W.D. The Surface Chemistry of Moisture-Induced Composite Failure In Composite Materials. N.Y.—London: Broutman L.J. and Krock R.H. Ed., V. 6. Interlaces in Polymer Matrix Composites. Plueddemann E.P. Ed. Academic Press, 1974. P. 79–109.
30. Koelling J.G., Kolb K.E. Infrared study of reaction between alkoxysilanes and silica. London: Chemical Communications, 1965. V. 1. P. 6.
31. Koenig J., Shih P.T. // J. Colloid and Interface Science. 1971. V. 36. № 2. P. 247–253.
32. Duffy J.V. // J. Applied Chemistry. 1967. V. 17. № 2. P. 35–39.
33. Plueddemann E.P. Bonding Through Coupling Agents. In Molecular characterization of composite interfaces.

- N.Y.: Ishida H., Kumar G. Eds. Springer Science + Business Media, 1985. P. 13–24.
34. *Kaas R.L., Kardos J.L.* // Polymer engineering and science. 1971. V. 11. № 1. P. 11–18.
 35. *Matisons G.* Silane Coupling Agents and Glass Fibre Surfaces: A Perspective. In *Silanes and Other Coupling Agents*. V. 5. Leiden–Boston: Mittal K.L. Ed., 2009. P. 3–24.
 36. *Wu H.F., Dwight D.W., Huff N.T.* // Composites Science and Technology. 1997. V. 57. P. 975–983.
 37. *Boerio F.J., Dillingham R.G.* Hydrothermal stability of titanium/epoxy adhesive joints. In *Adhesive Joints*. Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 1984. P. 541–553.
 38. *Nazarov A., Thierry D.* Application of Scanning Kelvin Probe in the Study of Protective Paints. *Frontiers in Materials*. 2019. V. 6. Article 192. P. 1–17.
 39. *McCafferty E.* Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes. Cham–Heidelberg–N.Y.–Dordrecht–London: Springer, 2015. 89 p.
 40. *Fuerstenau D.W.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2005. V. 114–115. P. 9–26.
 41. *Plueddemann E.P.* // J. Adhesion Science and Technology. 1991. V. 5. № 4. P. 261–277.
 42. *Fowkes F.M., Dwight D.W., Cole D.A.* // J. Non-Crystalline Solids. 1990. V. 120. P. 47–60.
 43. *Kraus E., Orf L., Baudrit B., Heidemeyer P., Bastian M., Bonenberger R., Stoyanov O.* // Applied Surface Science. 2016. V. 371. P. 365–375.
 44. *Fowkes F.M.* Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces. V. 2. N.Y.: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 1983. P. 583–596.
 45. *Boerio F.J., Gosselin C.A., Williams J.W., Dillingham R.G., Burkstrand J.M.* Structure and Properties of Silane Primers for Adhesive Bonding of Metals. In *Molecular characterization of composite interfaces*. N.Y.: Ishida H., Kumar Eds. Springer Science + Business Media, 1985. P. 171–186.
 46. *Bolger J.C.* Acid Base Interactions Between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds. In *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. N.Y.–London: Mittal K.L. Ed. Plenum Press., 2011. P. 3–18.
 47. *Bertelsen C.M., Boerio F.J.* // Progress in Organic Coatings. 2001. V. 4. P. 239–246.
 48. *Boerio J.F.* Surface analysis in adhesion science. In *Adhesion Science and Engineering Surfaces, Chemistry & Applications*, V. II. Amsterdam: Chaudhury M., Pocius A.V. Eds. Elsevier Science, 2002. P. 243–316.
 49. *Turner R.H., Boerio F.J.* // The J. Adhesion. 2002. V. 78. № 6. P. 447–464.
 50. *Turner R.H., Boerio F.J.* // The J. Adhesion. 2002. V. 78. № 6. P. 465–493.
 51. *Picard L., Phalip P., Fleury E., Ganachaud F.* // Progress in Organic Coatings. 2015. V. 80. P. 120–141.
 52. *Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., Boerio F.J.* // Rubber Chemistry and Technology. 2002. V. 75. № 5. P. 825–838.
 53. *Куселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. С. 99.
 54. *Pantano C.G., Wittberg T.N.* // Surface and interface analysis. 1990. V. 15. P. 498–501.
 55. *Bascom W.D.* // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 792–798.
 56. *Stromberg R.R., Passaglia E., Tutas D.J.* Application of Ellipsometry to the Study of Adsorption From Solution. In *Ellipsometry in The Measurement of Surfaces and Thin Films: Symposium Proceedings, Part 3*. Passaglia E., Stromberg R.R., Kruger J. Eds. U.S. National Bureau of Standards Washington DC, USA, 1964. P. 281–296.
 57. *Peri J.B.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 2937.
 58. *Snyder L.R., Ward J.W.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3941.
 59. *Hambleton F.H., Hockey J.A., Taylor J.A.* // Transactions of the Faraday Society. 1966. V. 62. P. 801.
 60. *Peri J.B., Hensley A.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 926.
 61. *Low M.J.D., Ramasubramanian N.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 730.
 62. *Peri J.B., Hensley A.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 926.
 63. *Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A.* // Progress in Materials Science. 2015. V. 73. P. 1–43.
 64. *Ishida H., Naviroj S., Tripathy S.K., Fitzgerald J.J., Koenig J.L.* // J. Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1982. V. 20. № 4. P. 701–718.
 65. *Plueddemann E.P.* Adhesion Through Silane Coupling Agents. in: *Fundamentals of Adhesion*. N.Y.: Plenum Press. Lee L.H. Ed., 1992. P. 279–289.
 66. *Hair M.L., Hertz W.* // The J. Physical Chemistry. 1970. V. 74. № 1. P. 91–94.
 67. *Ishida H.* Structural Gradient in the Silane Coupling Agent Layers and Its Influence on the Mechanical and Physical Properties of Composites in: *Molecular Characterization of Composite Interfaces*. N.Y.: Plenum Press. Ishida H. and Kumar G. Eds., 1985. P. 25–50.
 68. *Chen J., Zhao D., Jin X., Wang C., Wang D., Ge H.* // Compos. Sci. Technol. 2014. V. 97. P. 41–45.
 69. *Bianco A., Cheng H.M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 1–6.
 70. *DiBenedetto A.T.* // Materials Science and Engineering. 2001. V. A302. P. 74–82.
 71. *Arkles B.* Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries. 3 Ed. Morrisville, PA, USA: Gelest Inc., 2014. P. 3.
 72. *Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P.* Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. In *Silanes and Other Coupling Agents*. The Netherlands: Mittal K.L. Ed., 1992. P. 91–104.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ МЕТАНА В МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

© 2021 г. И. Е. Меньщиков¹ *, А. А. Фомкин¹, А. В. Школин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.menshchikov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Углеродные микропористые адсорбенты, полученные на основе полимеров, являются перспективными адсорбентами для задач адсорбционного хранения природного газа ввиду возможности создания прецизионной пористой структуры, а также оптимальных механических характеристик. Проведено исследование адсорбции метана в углеродном адсорбенте на основе композитного полимера из фурфурола и эпоксидной смолы в интервале температур от 178 до 360 К и давлениях до 25 МПа. Рассчитаны термодинамические функции адсорбционной системы – дифференциальная мольная изостерическая и интегральная теплоты адсорбции, а также изостерические энтропия, энтальпия и теплоемкость системы. Полученные термодинамические функции обладают фундаментальной значимостью при анализе свойств нано-диспергированного адсорбата в микропорах адсорбента, а также могут быть использованы в качестве исходных данных при моделировании термодинамических состояний опытных систем хранения и транспортировки метана.

DOI: 10.31857/S0044185621050193

1. ВВЕДЕНИЕ

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) представляет собой эффективную альтернативу известным технологиям сжиженного и компримированного природного газа по ряду технических причин, таких как высокая удельная емкость, безопасность и энергоэффективность [1–3]. Среди наиболее перспективных адсорбентов для использования в технологии АПГ выделяют активные угли [4, 5], металлоорганические каркасные структуры (МОКС) [6–8], а также композиты [9, 10], обладающие высокой адсорбционной емкостью к метану – основному компоненту природного газа. В случае применения МОКС в настоящее время требуется решение вопросов, связанных с эксплуатацией адсорбционных систем хранения газа – повышения механической и циклической стабильности, применения формования МОКС для увеличения насыпной плотности [11, 12], поэтому речь о возможности массового использования этих материалов пока не идет. Таким образом, наиболее близкими для применения в системах АПГ в обозримом будущем, остаются активные угли со специальной пористой структурой. В свою очередь активные угли на полимерной основе вызывают особый интерес как

класс перспективных адсорбентов для адсорбции метана благодаря возможности варьирования их структурных и адсорбционных свойств в широких интервалах [1, 13, 14]. Кроме того, активные угли, полученные на основе полимеров фурфурола и эпоксидной смолы [15–17], обладают повышенными характеристиками механической прочности, истираемости и устойчивости к вибрационным нагрузкам, что является важным для применения в транспортных системах хранения метана.

При выборе углеродного адсорбента для системы АПГ ключевым его показателем, который рассматривают в качестве основного в большинстве работ, является адсорбционная активность к метану [18–20]. Однако, как известно, процессы адсорбции и десорбции газов сопровождаются, соответственно выделением и поглощением теплоты, что оказывает существенное влияние на характеристики адсорбционной системы хранения [21–24]. Таким образом, исследование термодинамических характеристик адсорбционных систем “углеродный адсорбент–метан” является важной и актуальной научной задачей.

Целью настоящей работы является исследование адсорбционных и термодинамических харак-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики углеродного адсорбента

E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	x_0 , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	$S_{\text{ме}}$, м ² /г	$W_{\text{ме}}$, см ³ /г	d , кг/м ³
21.2	0.53	0.57	1090	0.88	390	0.35	500

теристик систем адсорбционного аккумулирования метана на основе углеродного адсорбента, полученного из термореактивного сополимера фурфурола и эпоксидной смолы.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Адсорбент

В работе исследован адсорбент АСFE (Active Carbon from Furfural and Epoxy resin) из полимерного сырья, полученный при помощи жидкостного формования термореактивного сополимера фурфурола ГФС 98 и эпоксидной смолы, в присутствии серной кислоты как катализатора [15–17]. Образующиеся гранулы имеют сферическую форму с гладкой внешней поверхностью. После получения гранул, полимерный материал подвергается двухступенчатой карбонизации в печах в интервалах температур плюс 450–500°C и плюс 800–850°C, который далее направляют на участок активации. Активацию производят физическим методом в средах водяного пара и углекислого газа при температуре около плюс 850°C в течение 5–6 ч [15–17].

2.2. Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях по адсорбции метана использовали метан марки ВЧ с содержанием основного компонента 99.999 об. % Физико-химические свойства метана: молекулярная масса $\mu = 16.0426$ г/моль; температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_{\text{кр}} = 190.77$ К; критическое давление $P_{\text{кр}} = 4.641$ МПа [25].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента

Структурно-энергетические характеристики адсорбента АСFE, такие как удельный объем микропор W_0 , стандартную характеристическую энергию адсорбции E_0 и эффективную полуширину микропор x_0 рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича ТОЗМ на основе экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара бензола при температуре 293 К [26]. Величину удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ рассчитывали по известному уравнению БЭТ, используя адсорб-

ционные данные по пару азота при 77 К [27]. Насыпную плотность адсорбента определяли в соответствии с [28].

В табл. 1 представлены структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного адсорбента, откуда следует, что адсорбент имеет микро- мезопористую структуру.

3.2. Измерение адсорбции метана

Для экспериментального измерения адсорбции метана в интервале давлений от 5 Па до 25 МПа и температурах от 178 до 360 К использовали оригинальные адсорбционно-вакуумную, объемную и объемно-весовую установки, описание которых подробно представлено в работах [29–31].

Адсорбцию метана a определяли как полное содержание адсорбированного вещества в микропорах адсорбента

$$a = [N - (V - V_a)\rho_g]/(m_0\mu). \quad (1)$$

Здесь N – общее количество газа в системе, г; V – общий объем системы, см³; V_a – объем адсорбента с микропорами, см³; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении P и температуре T , г/см³; m_0 – масса регенерированного адсорбента, г; молекулярная масса метана – μ , г/ммоль.

В рамках настоящей работы для аппроксимации экспериментальных изотерм адсорбции использовали трансцендентное уравнение адсорбции Бакаева, полученное методом статистической термодинамики [32]:

$$a(P) = \frac{k_0(k_1P + 2k_2P^2 + 3k_3P^3)}{1 + k_1P + k_2P^2 + k_3P^3}, \quad (2)$$

где k_0, k_1, k_2, k_3 – численно подбираемые коэффициенты уравнения; P – равновесное давление, Па.

По итогам аппроксимации максимальная ошибка регрессии составила не более 3%, что позволило с высокой точностью рассчитывать комплекс адсорбционных и термодинамических характеристик систем.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АДСОРБЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

4.1. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является важным термодинамическим параметром, характеризующим тепловые эффекты адсорбционных процессов [33–35]. По определению [33], изостерическая теплота адсорбции q_{st} является разностью между энтальпией равновесной газовой фазы h_g и дифференциаль-

ной мольной энтальпией адсорбционной системы H_1 (3):

$$q_{st} = h_g - H_1. \quad (3)$$

В работах [34–36], при рассмотрении вопросов, связанных с определением термодинамических функций адсорбционных процессов, было показано, что наиболее полным уравнением для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции с точки зрения учета свойств неидеализированных систем является уравнение:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[V_a - T \left(\frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a \right], \quad (4)$$

где Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P , Па и температуре T , К;

v_g – удельный объем газовой фазы, м³/кг;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

$V_a = V_0/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, см³/г;

$V_0(P, T)$ – объем адсорбента и

m_0 – масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (4) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции: адсорбционная изотермическая деформация $(\partial V_a/\partial a)_T$, температурная изостерическая деформация $(\partial V_a/\partial T)_a$, крутизна наклона изотерм адсорбции $(\partial P/\partial a)_T$ и изостер $[\partial \ln P/\partial(1/T)]_a$, неидеальность газовой фазы Z .

Тем не менее, в [35] показано, что вклад от поправок на деформацию для углеродных адсорбентов в рассматриваемых условиях минимален и их можно не учитывать при расчете q_{st} . Поэтому в рамках настоящего исследования для расчета q_{st} использовали уравнение, которое не учитывает поправки на адсорбционно-стимулированную и термическую деформацию, но учитывает неидеальность газовой фазы и крутизну наклона изотерм адсорбции:

$$q_{st} = -RZ \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (5)$$

При расчете дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции важным является определение ее начального значения q_{st}^0 . Величину начальной дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st}^0 , рассчитывают по формуле:

$$q_{st}^0 = R \frac{d(\ln K_\Gamma)}{d(1/T)}. \quad (6)$$

Уравнение Бакаева для аппроксимации изотерм адсорбции (1) также позволяет произвести оценку величин начальной теплоты адсорбции q_{st}^0 . При стремлении давления в (1) к нулю, из него можно рассчитать константу Генри K_Γ , представив уравнение в виде:

$$a(P) \stackrel{P \rightarrow 0}{=} k_0 k_1 P = K_\Gamma P. \quad (7)$$

Процессы сорбции и десорбции метана сопровождается выделением и поглощением большого количества теплоты, а для оценки теплового эффекта рассчитывают величины интегральной теплоты адсорбции:

$$Q(T) = \int_0^a q_{st}(a)_{T=\text{const}} da. \quad (8)$$

4.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ МОЛЬНАЯ ИЗОСТЕРИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ СИСТЕМЫ

Энтропия адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, является важнейшей термодинамической функцией состояния, позволяющая получить сведения о состоянии адсорбата в порах адсорбента и характере их взаимодействия. Уравнение для расчета дифференциальной мольной энтропии системы имеет следующий вид [34, 35]:

$$s_1 = s_g - \frac{q_{st}}{T}. \quad (9)$$

4.3. Дифференциальная мольная изостерическая энтальпия системы

Энтальпия является термодинамической функцией состояния адсорбционной системы, которая определяет количество энергии системы, которое потенциально можно перевести в теплоту, иными словами, ее теплосодержание:

$$H_1 = h_g - q_{st}. \quad (10)$$

4.4. Дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость адсорбционной системы

С точки зрения термодинамического описания процесса адсорбции молекул в микропорах, показательной является величина дифференциальной мольной изостерической теплоемкости системы. Для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоемкости используют уравнение Кирхгоффа, которое после дифференцирования уравнения (9) по температуре имеет следующий вид [34, 35]:

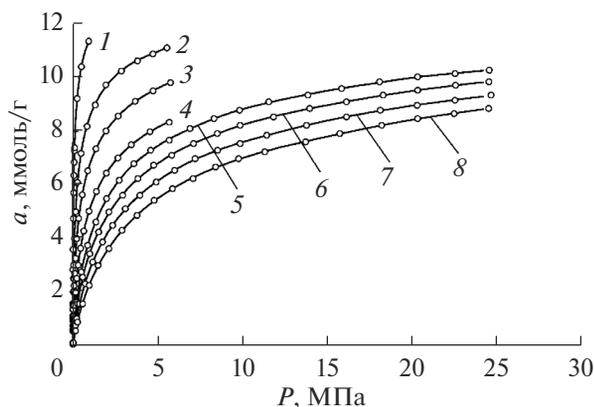


Рис. 1. Зависимости адсорбции метана в АСФЕ от давления при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимации по уравнению адсорбции Бакаева.

$$C_a = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial h_g}{\partial T} \right)_a - \left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T} \right)_a. \quad (11)$$

5. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Адсорбция метана в широких интервалах температур и давлений

Экспериментальные изотермы адсорбции метана на адсорбенте АСФЕ при давлениях до 25 МПа и температурах от 178 до 360 К представлены на рис. 1.

В табл. 2 представлены числовые значения констант уравнения адсорбции Бакаева (2) для аппроксимации изотерм адсорбции.

Вид изотерм адсорбции на рис. 1 является характерным для физической адсорбции на микропористых адсорбентах. Изотермы обратимы, с ростом температуры величина адсорбции снижается, а максимальная адсорбция достигает при 178 К величины порядка 11.5 ммоль/г.

Изостеры адсорбции метана на АСФЕ, представленные на рис. 2, удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями и не претерпева-

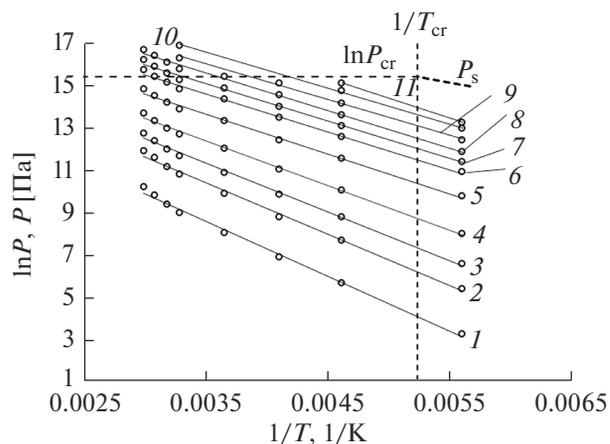


Рис. 2. Изостеры адсорбции метана на АСФЕ при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 6; 7 – 7; 8 – 8; 9 – 9; 10 – 10; 11 – 10.5. Точки – эксперимент; линии – линейная аппроксимация.

ют качественного изменения при переходе через P_s и границу критической температуры P_{cr} , что соответствует аналогичным выводам работ [37, 38]. С увеличением степени адсорбционного заполнения наклон изостер становится более пологим, угол наклона к оси абсцисс снижается ввиду выхода изотерм адсорбции на пологий участок заполнения.

В табл. 3 представлены расчетные данные по удельной объемной емкости адсорбционной системы аккумуляции $V_{АПГ}$ на основе исследуемого активного угля с учетом насыпной плотности $d = 500 \text{ кг/м}^3$ (табл. 1) и системы сжатого газа без адсорбента $V_{КПГ}$, рассчитанные по формулам из [1] для давлений 5 (216–273 К) и 7 МПа (300–360 К).

Из табл. 3 следует, что во всем рассматриваемом интервале температур $V_{АПГ}$ практически двукратно превышает показатель $V_{КПГ}$, что может свидетельствовать о перспективности использования данного материала в системах аккумуляции природного газа.

5.2. Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Как следует из рис. 3, оценка начальной теплоты адсорбции метана системе в АУ дала значение порядка 22 кДж/моль, что свидетельствует о высокой гетерогенности поверхности адсорбента с наличием высокоэнергетических адсорбционных центров. С ростом заполнения от 0 до 2 ммоль/г наблюдается падение теплоты вследствие отработки адсорбционных центров, после чего падение замедляется в интервале от 2 до 6 ммоль/г, где происходит объемное заполнение микропор адсорбента молекулами метана. При приближении к об-

Таблица 2. Числовые значения констант уравнения адсорбции Бакаева (2) для аппроксимации изотерм адсорбции

T, K	178	216	243	273	300	320	340	360
k_0	4.01	3.99	3.75	3.27	3.98	3.93	3.93	4.31
k_1	364.07	41.50	16.04	7.61	2.58	1.97	1.30	0.81
k_2	4587.40	120.84	23.33	6.02	0.96	0.55	0.28	0.11
k_3	21342.94	78.31	8.19	2.03	0.07	0.03	0.01	0.002

ласти предельных заполнений, свыше 8 ммоль/г, кривые дифференциальной теплоты адсорбции CH_4 претерпевают резкое падение вплоть до нулевых значений из-за предельного насыщения пор адсорбатом.

Как следует из рис. 3, в начальной области адсорбционных равновесий ход зависимостей $q_{st}(a)$ практически одинаковый, однако с ростом заполнения кривые расходятся. Этот факт обусловлен неидеальностью газовой фазы адсорбтива, который учитывается в уравнении (5).

В табл. 4 приводятся рассчитанные величины интегральной теплоты адсорбции метана в углеродном адсорбенте при различных температурах в пределах границ интегрирования от 0 до a_{max} .

Из данных таблицы следует, что с ростом температуры, в исследованных интервалах давления и температур, происходит снижение величины интегральной теплоты адсорбции в пределах от 154 кДж/кг при 178 К до 107 кДж/кг при 360 К. Полученные данные Q могут быть использованы при расчете тепловых характеристик адсорбционных систем аккумулярования метана на адсорбенте АСФЕ.

5.3. Дифференциальная мольная изостерическая энтропия адсорбции метана

На рис. 4 представлены зависимости дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы от величины адсорбции.

Качественно все зависимости можно охарактеризовать следующим образом. В области минимальных заполнений (менее 0.5 ммоль/г) происходит резкое падение энтропии вследствие адсорбции молекул на вакантных центрах адсорбции высокой энергии. В области средних

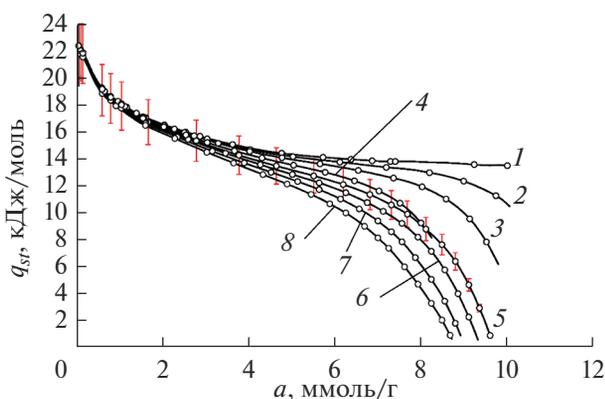


Рис. 3. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) ±10%.

Таблица 3. Удельные емкостные характеристики адсорбционной системы аккумулярования $V_{АПГ}$ и системы сжатого газа без адсорбента $V_{КПГ}$ для давлений 5 (216–273 К) и 7 МПа (300–360 К). НТД – нормальная температура 293 К и давление 101.325 кПа

T, K	216	243	273	300	320	340	360
$V_{АПГ}, л(НТД)/л$	175	148	125	132	123	112	102
$V_{КПГ}, л(НТД)/л$	95	72	60	76	69	63	59

Таблица 4. Величины интегральной теплоты адсорбции метана на углеродном адсорбенте при температурах от 178 до 360 К

T, K	178	216	243	273	300	320	340	360
$Q, кДж/кг$	154	149	139	120	124	119	112	107
$a_{max}, ммоль/г$	10.2	10.1	9.8	8.3	9.7	9.4	9.1	8.8

заполнений 1–7 ммоль/г падение энтропии замедляется из-за дальнейшего заполнения микропор молекулами метана и образования ассоциатов [39, 40]. В области высоких заполнений наблюдается резкий подъем кривых $s_1(a)$, что, вероятно связано с изменением свойств ассоциатов и образованием более плотной структуры адсорбата в порах [41]. Дальнейший рост адсорбции, как показано в [38, 42] приводит к небольшому локальному максимуму и резкому падению энтропии в области высоких заполнений микропор [38].

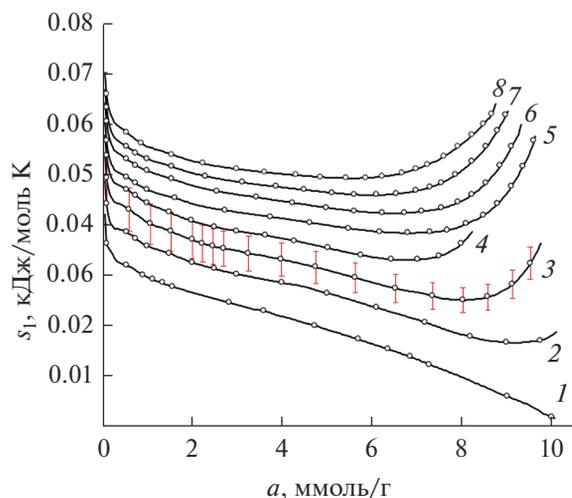


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной энтропии адсорбционной системы АСФЕ- CH_4 при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) ±10%.

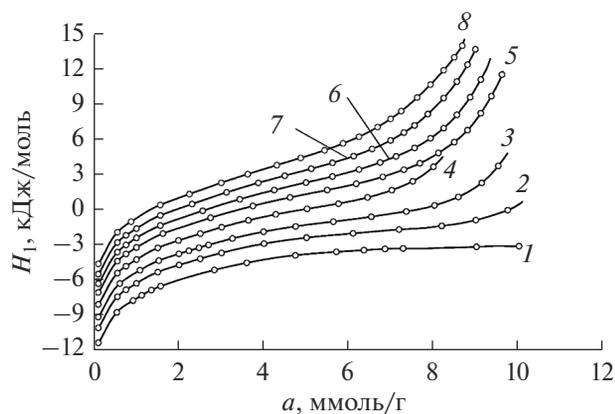


Рис. 5. Дифференциальная мольная энтальпия адсорбционной системы АСФЕ-метан при температурах, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273.15; 5 – 300; 6 – 320; 7 – 340; 8 – 360. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация.

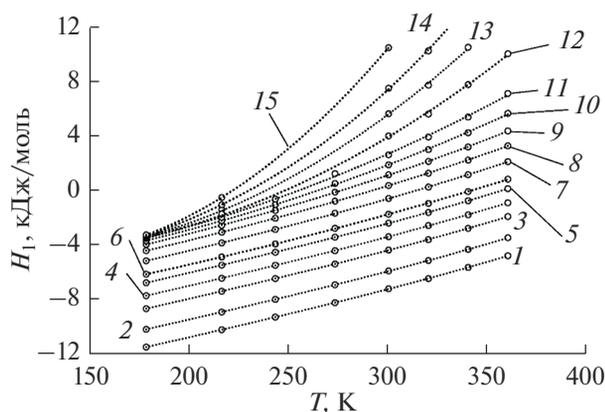


Рис. 6. Температурные зависимости дифференциальной мольной энтальпии системы АСФЕ-метан при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 0.6; 4 – 1; 5 – 1.5; 6 – 2; 7 – 3; 8 – 4; 9 – 5; 10 – 6; 11 – 6.8; 12 – 7.8; 13 – 8.5; 14 – 9; 15 – 9.5. Точки – эксперимент; линии – аппроксимация.

Также из рисунка следует, что $s_1(a)$ зависят от температуры, с ее ростом энтропия повышается и кривые смещаются вверх. Наибольшая сходимость изотерм энтропии характерна для области малых величин адсорбции, а расхожимость – для высоких.

5.4. Дифференциальная мольная изостерическая энтальпия адсорбционной системы

Результаты расчета дифференциальной мольной изостерической энтальпии адсорбционной системы представлено на рис. 5. Как следует из рис. 5, энтальпия адсорбционной системы имеет сильную температурную зависимость, которая минимальна в области начальных заполнений и

максимальна в области высоких, что связано с температурной зависимостью свободной газовой фазы метана.

Наиболее интенсивный рост величины энтальпии наблюдается при заполнениях от 0 до 1 ммоль/г для всех температур от 7 до 10 ммоль/г при температурах выше критической. При температуре 178 К энтальпия системы демонстрирует выход на пологий участок по причине отсутствия данных эксперимента при более высоких заполнениях. Отрицательные величины энтальпии по оси ординат обусловлены выбором стандартного состояния энтальпии газовой фазы для вычисления H_1 по формуле (10).

5.5. Дифференциальная мольная изостерическая теплоемкость

Из рис. 6 следует, что при малых заполнениях энтальпия системы увеличивается практически линейно, что связано с температурной инвариантностью теплоты адсорбции, $q_{st} \neq f(T)$, а h_g линейно зависит от температуры. Однако с ростом заполнений, зависимости $H_1(T)$ становятся нелинейными: с ростом температуры угол наклона производной $H_1'(T)$ увеличивается.

Дифференцирование H_1 по температуре при постоянной адсорбции позволяет получить расчетные зависимости теплоемкости системы от температуры $C_a(T)$. На рис. 7 представлены зависимости дифференциальной изостерической теплоемкости системы, а также изобарной теплоемкости газовой фазы метана от температуры $C_p(T)$, выбранной для качественного сравнения.

Из рис. 7 следует, что в области низких температур и интервале начальных заполнений, теплоемкость системы по величине идентична изобарной теплоемкости газовой фазы, кривые 1, 3, 4 и 1', 2', 4'. Однако, с ростом температуры свыше 220 К, различия становятся более существенными, и теплоемкость адсорбционной системы начинает превосходить величины C_p . Далее, с увеличением адсорбции и с ростом температуры теплоемкость также увеличивается, причем чем выше температура, тем сильнее расходятся зависимости $C_a(T)$.

По данным [38], где были систематизированы термодинамические функции большого количества адсорбционных систем, в большинстве случаев зависимость $C_a(T)$ имеет локальный максимум, который с ростом адсорбционного заполнения смещается в сторону понижения температуры. Аналогичная ситуация, очевидно, будет наблюдаться и в нашем случае для системы АСФЕ-метан в случае расширения температурного диапазона.

Важно отметить, что такое поведение кривых $C_a(T)$ не может быть связано с влиянием газовой фа-

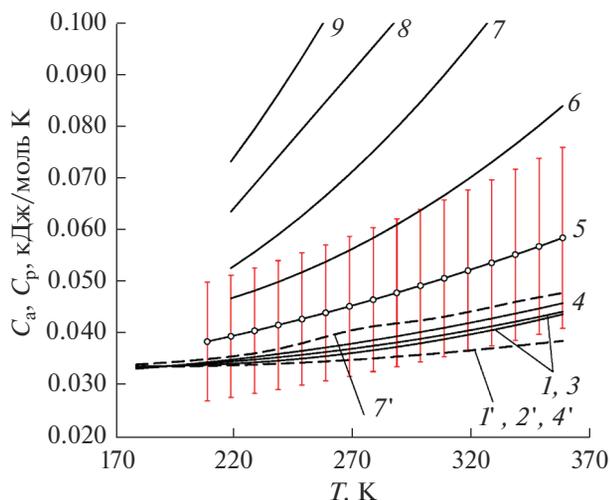


Рис. 7. Зависимости дифференциальных молярных изостерических теплоемкостей адсорбционной системы ACFE-метан системы C_a (нумерация без штриха) и газовой фазы метана C_p (нумерация со штрихом) в начальной области заполнения от температуры при величинах адсорбции, ммоль/г: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 5; 6 – 6.8; 7 – 7.8; 8 – 8.5; 9 – 9. Планки относительной погрешности (предельное отклонение) $\pm 30\%$.

зы, так как зависимости существенно расходятся — см. кривые под номерами 7 и 7 на рис. 7. Также маловероятным является наложение свойств самого адсорбента ACFE, как составной части всей адсорбционной системы, так как практически не происходит изменения его структуры.

В таком случае единственным логичным объяснением этого эффекта является изменение состояния вещества в микропорах адсорбента — образованием адсорбционных ассоциатов в микропорах адсорбента.

6. ВЫВОДЫ

В работе исследованы адсорбционные характеристики углеродного микропористого адсорбента, полученного из фурфурола, а также термодинамические функции адсорбционной системы ACFE АУ-метан в интервале температур от 178 до 360 К и давлений до 25 МПа. Максимальные величины адсорбции метана при температурах 178–360 К достигают значений от 9 до 11.5 ммоль/г, что может свидетельствовать о перспективности использования данного материала в системах аккумуляции газа, при этом целесообразно проведение дополнительных мероприятий при подготовке адсорбента для повышения его адсорбционной активности. Резкое падение величины дифференциальной молярной изостерической теплоты адсорбции метана с 22 до 16 кДж/моль в области заполнения от 0 до 1 ммоль/г свидетельствует

о высокой гетерогенности поверхности адсорбента. Данное свойство подтверждается термодинамической характеристикой энтропии адсорбционной системы, где происходит ее резкое падение в области начальных заполнений. При этом в области высоких заполнений наблюдается резкое увеличение энтропии адсорбционной системы, что можно связать с перестройкой структуры адсорбата внутри пор адсорбента — образованием адсорбционных ассоциатов в микропорах адсорбента. Расчет теплоемкости адсорбционной системы показал, что в области низких температур и интервале начальных заполнений, теплоемкость системы по величине идентична изобарной теплоемкости газовой фазы. Однако, с ростом температуры свыше 220 К, различия становятся более существенными, и теплоемкость адсорбционной системы начинает превосходить величины C_p . Полученные данные могут быть использованы при расчете тепловых характеристик систем аккумуляции метана и решении задач по оптимизации адсорбционных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950–983.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978.
3. Kumar K.V., Preuss K., Titirici M.M., Rodríguez-Reinoso F. // Chem. Rev. 2017. V. 117. I. 3. P. 1796–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00505>
4. Men'shchikov, I., Shiryayev, A., Shkolin, A. et al. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption. Korean J. Chem. Eng. 38, 276–291 (2021).
5. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814–1822.
6. Князева М.К., Соловцова О.В., Цивадзе А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1271–1277.
7. Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 537–543.
8. Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7761–7779.
9. Liu D., Purewal J.J., Yang J., Sudik A., Maurer S., Mueller U., Ni J., Siegel D.J. // J. Hydrogen energy. 2012. V. 37. P. 109–117.
10. Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478.
11. Rubio-Martinez M., Avci-Camur C., Thornton A.W., Imaz I., Maspocho D., Hill M.R. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3453–3480.
12. Valizadeh B., Nguyen Tu N., Stylianou K.C. // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 1–15.

13. *Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Romanov K.V., Teterevlev R.V., Müller U., Arnold L., Piontek M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 3. P. 347.
14. *Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y. et al.* // Adsorption. 2017. V. 23. № 2–3. P. 327–339.
15. *Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.* // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 41–48.
16. *Мухин В.М., Тарасов А.В., Клаушин В.Н.* Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
17. *Мухин В.М. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 2. С. 191–195.
18. *Elizabeth Casco M., Martínez-Escandell M., Gadea-Ramos E.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. I. 3. P. 959–964.
19. *Wang Y., Ercan C., Khawajah A., Othman R.* // AIChE J. 2012. V. 58(3). P. 782–788.
20. *Kockrick E., Schrage C., Borchardt L., Klein N., Rose M., Senkowska I., Kaskel S.* // Carbon. 2010. V. 48. I. 6. P. 1707–1717.
21. *Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 11. P. 2243.
22. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1379.
23. *Ridha F.N., Yunus R.M., Rashid M., Ismail A.F.* // Exper. Therm. Fluid Sci. 2007. V. 32. P. 14–22.
24. *Feroldi M., Neves A.C., Borba C.E., Alves H.J.* // J. Clean. Prod. 2018. V. 172. P. 921–926.
25. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.* Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
26. *Dubinín M.M.* // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
27. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60(2). P. 309–319.
28. ГОСТ Р 55959-2014 Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности.
29. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т. 58. № 9. С. 1765–1771.
30. *Pribylov A.A., Serpinskiy V.V., Kalashnikov S.M.* // Zeolites. 1991. V. 11. P. 846–849.
31. *Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. и др.* // Измерительная техника. 2015. № 12. С. 55–58.
32. *Vakaev V.A.* // Dokl. Acad. Nauk SSSR, 1966. V. 167. P. 369–372.
33. *Hill T.L.* // Theory of Physical Adsorption // Advances in catalysis and related subjects / Eds. Frankenburg Y.I. [et al.]. N.Y.: Acad. Press. 1952. V. 4. P. 211–258.
34. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11(3). P. 425–436.
35. *Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 4. С. 607–613.
36. *Vakaev V.A.* // Molecular theory of physical adsorption: Doctoral (Phys.-Math.) Dissertation: Moscow, Moscow State University, 1989. 348 p.
37. *Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Прибылов А.А. и др.* // Коллоидный журн. 2017. Т. 79. № 1. С. 96–103.
38. *Фомкин А.А.* Физическая адсорбция газов, паров и жидкостей при высоких давлениях на микропористых адсорбентах: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 02.00.04. М., 1993. 398 с.
39. *Анучин К.М., Фомкин А.А., Коротыч А.П., Толмачев А.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 156–160.
40. *Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.
41. *Товбин Ю.К.* // Теория адсорбции в пористых материалах и “Теория объемного заполнения” в коллективн. монографии. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М.: Издательская группа “Граница”, 2011. 496 с., ил.
42. *Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К.* // Изв. АН СССР Сер. хим. // 1982. № 6. С. 1207.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.58+661.876.6

2D УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ УРАНА

© 2021 г. А. П. Карманов¹, *, А. П. Возняковский², Л. С. Кочева³, Н. Г. Рачкова¹, В. А. Демин⁴,
Н. И. Богданович⁵, **

¹Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

²Федеральное унитарное государственное предприятие “Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”, ул. Гапсальская, 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия

³Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

⁴Сыктывкарский лесной институт, ул. Ленина, 39, Сыктывкар, 167982 Россия

⁵Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: apk0948@yandex.ru

**e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 23.04.2021 г.

Изучены явления сорбции–десорбции U238 на образцах 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) как из природных, так и технических лигнинов. Для исследования графеновых наноматериалов и лигнинов использованы методы электронной микроскопии, пиролитической хромато-масс-спектрометрии, ИК-фурье-спектроскопии, рентгеновской дифракции, Рамановской спектроскопии и метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На основании структурно-химических исследований, результатов изучения поверхностно-пористой структуры образцов и корреляционного анализа впервые установлены основные закономерности процессов адсорбции из водных сред с низкой концентрацией урана. Полученные результаты свидетельствуют о высоком инновационном потенциале 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом СВС.

DOI: 10.31857/S0044185621050119

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в земной коре встречаются горные породы, в которых рассеяны небольшие, но достаточно заметные количества различных радионуклидов, в частности, урана. Минеральное сырье, которое используется в различных процессах технологической переработки, также может содержать естественные долгоживущие радионуклиды на уровнях, существенно превышающих нормальный фоновый уровень. Значительную дозовую нагрузку на окружающую среду и человека оказывают объекты ядерной энергетики, а также переработки и использования фосфоритов, титан-урановых и других редкометаллических руд.

Результаты научных исследований свидетельствуют, что воздействие ионизирующей радиации даже в малых дозах оказывают негативное влияние на организм человека. Присутствие урана приводят к повреждению лимфатических узлов, легких, печени, поджелудочной железы и, как следствие, к онкологическим заболеваниям. В

большинстве природных вод диапазон концентраций растворенного урана составляет 10^{-1} – 10 мкг/л, но для вод, связанных с месторождениями урановых руд, концентрации урана могут превышать 10^4 мкг/л [1]. Допустимая концентрация U по рекомендации ВОЗ не должна превышать 30 мкг/л [2]. Антропогенные процессы, связанные с осаждением–растворением и миграцией радионуклидов, постепенно приводят к загрязнению и подземных, и поверхностных вод. Затем радиоактивные элементы могут включаться в пищевые цепи за счет миграции с водой по пути “почва–растение–животное–человек” [3]. Радиоактивное загрязнение воды весьма опасно даже при очень малых концентрациях радионуклидов [4]. В связи с этим поиск путей эффективной очистки природных вод на стадии водоподготовки от радиоактивного загрязнения остается актуальной задачей. Однако в данной постановке решение этой задачи требует серьезных усилий и огромных материальных затрат, особенно с учетом то-

го, что речь идет об извлечении микроколичеств радионуклидов. На наш взгляд более реалистичным и достижимым является другой подход, связанный с использованием современных методов эфферентной терапии. В основе эфферентной терапии лежат лечебные мероприятия, направленные на прекращение действия токсинов и их элиминацию из организма путем перорального использования энтеросорбентов. Применительно к радионуклидам наиболее эффективными являются сорбционные технологии, пригодные для дезактивации водных сред непосредственно в желудочно-кишечном тракте животных и человека. К числу требований, предъявляемых к энтеросорбентам, следует отнести, в первую очередь, способность к эффективному и прочному связыванию радиоактивных элементов, причем именно в средах с относительно низкой концентрации радионуклидов. При таком подходе не требуются дорогие синтетические адсорбенты с первосортными сорбционными характеристиками, которые зачастую способны попутно поглощать полезные вещества, например, ферменты, микрофлору и пр. Помимо способности к прочному связыванию адсорбата в данном случае требуется их быстрое выведение из организма, отсутствие побочных действий и устойчивость к пищеварительным ферментам желудочно-кишечного тракта. Всем этим требованиям отвечают широко распространенные в природе растительные биополимеры – лигнины, а также нанокуглеродные материалы нового типа, которые можно получить из лигнинов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Таким образом, важной задачей на данном этапе исследований следует считать оценку сорбционных свойств в отношении радионуклидов лигнинов и нанокуглеродных материалов, синтезированных на их основе методом СВС.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение сорбции радиоактивного элемента урана (U238) лигнинами (природными и техническими) и 2D нанокуглеродами, полученными карбонизацией выбранных лигнинов в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение лигнинных образцов сорбентов. Древесный лигнин (образец L-1) выделяли из березовой древесины *Betula verrucosa* по методу Пеппера [5]. Образец L-2 – лигнин Пеппера, выделенный из стеблей растения *Vaccinium vitis-idaea* (брусника). Образец L-3 – технический гидролизный лигнин, отход гидролизно-дрожжевого производства. Образец L-4 – технический сульфатный лигнин, отход целлюлозно-бумажного производства.

Получение образцов углеродных наноматериалов (УНМ) методом СВС. Нанокуглеродные препараты серии СL получали карбонизацией образцов L-1–L-4. Синтез проводили [6, 7] с использованием лабораторного реактора, представляющего собой кварцевый сосуд (емкостью 1 л) с нагревательным элементом в нижней части, обеспечивающим первоначальный нагрев зоны реакции до необходимой для инициирования процесса температуры. Контроль температуры в зоне реакции осуществлялся с помощью термопары. Предварительно размолотое сырье и выбранный прекурсор в весовом соотношении 1 : 1 механически перемешивали в установке типа “пьяная бочка” и затем переносили в предварительно продутый током сухого аргона реактор. О начале и окончании реакции судили по началу и окончанию выделения газообразных продуктов реакции. Продолжительность процесса – 5–8 мин.

Сорбционные характеристики образцов лигнинов и УНМ определяли в статических условиях при комнатной температуре, для чего их навески (~1 г) приводили в контакт с растворами нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ с концентрациями 1.02×10^{-6} г/мл и рН 6.0. Уран в нитрате был представлен природной смесью изотопов. Гидромодуль 1 : 20. Время экспозиции 24 ч. После контакта исследуемые сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли активности радионуклидов, по убыли которых рассчитывали степень сорбции S (%) урана из водных растворов. Способность образцов удерживать сорбированные радионуклиды оценивали методом последовательных вытяжек. Для этого определяли степень десорбции D (%) в дистиллированной воде (D_{H_2O}), 1 М растворе ацетата аммония ($D_{CH_3COONH_4}$) и 1 М соляной кислоты (D_{HCl}). Количество прочно сорбированного радионуклида S_F (%) определяли исходя из данных по суммарной десорбции элементов. Уран определяли люминесцентным методом [8]. Интенсивность свечения перлов измеряли на люминесцентном фотометре ЛЮФ-57. Чувствительность метода 2.0×10^{-8} г/г.

Количественный анализ образцов на содержание С, N и H проводили методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA1110 (CHNS-O), (Италия, CE Instruments)).

Пиролиз образцов лигнинов проводили с помощью газового хромато-масс спектрометра GCMS-QP2010 Plus с пиролизером EGA/PY-3030D (Frontier lab, Japan) плавным нагревом от 100 до 900°C со скоростью 50°C/мин.

Сканирующая электронная микроскопия. Микрофотографии образцов получали на приборе TESCAN Mira-3M с EDX приставкой Oxford instruments X-max (метод СЭМ).

Рентгеновская дифрактометрия. Для исследования фазового состава синтезированных образцов сняты дифрактограммы на приборе XRD-7000 (СиХа-излучение, 0.154051 имп.) (Shimadzu, Japan).

Рамановская спектроскопия. Спектры получали на приборе Horiba Yobin Yvon LabRam HR 800, лазер 532 нм, дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, микрораман (микроскоп, увеличение 20х).

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбции объемным методом с использованием различных газов. Изучение образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Погрешность измерений – не более 0.15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из данных табл. 1, среди лигнинов наиболее высокой адсорбционной способностью в отношении урана обладают образцы лигнина L-3 и L-4. Для этих биополимеров величина адсорбции A достигает значений 94.6 и 88.6% соответственно. Наименьшей адсорбционной способностью характеризуется препарат L-1, для которого величина A едва достигает значения 30%, причем лишь половина этого (50.4%) урана сорбируется необратимо. Для образца L-3 также существенная часть радионуклида – до 40% – связана с лигнином достаточно слабо и способна десорбироваться. Напротив, для образца L-4 показатели десорбции D минимальны, поэтому в конечном итоге он оказался наиболее эффективным среди исследованных препаратов лигнина с показателем необратимой адсорбции A_F , достигающим практически 90%.

После проведения СВС-процесса ситуация существенно меняется. Синтезированный из L-1 образец CL-1 проявил очень хорошую сорбционную способность, и его показатель A увеличился практически в 3 раза. Достаточно сильно изменились и показатели десорбции, в частности, показатель D_{H_2O} уменьшился в 50 раз. Это свидетельствует в данном случае о значительном увеличении прочности связи урана с адсорбирующим материалом. В конечном итоге, 85.9% урана адсорбируется очень прочно и не вымывается ни водой, ни раствором уксуснокислого аммония, ни раствором 1 М соляной кислоты. Образцы CL-2 и CL-3 тоже показывают более высокие адсорбционные характеристики, чем исходные образцы лигнинов. Лишь для одного образца CL-4 можно констатировать ухудшение адсорбционных характеристик, в частности, для наиболее важного

Таблица 1. Количественные характеристики адсорбции (A , %) и десорбции (D , %) урана для исходных образцов лигнинов и синтезированных из них образцов УНМ

Образцы	A	D_{H_2O}	$D_{CH_3COONH_4}$	D_{HCl}	A_F
Лигнины					
L-1	30.1	24.9	6.5	18.2	50.4
L-2	88.6	1.6	1.0	26.2	71.2
L-3	94.6	20.0	1.0	39.0	40.0
L-4	86.2	1.6	0.73	8.1	89.6
Образцы УНМ					
CL-1	87.0	0.46	5.7	8.0	85.9
CL-2	85.1	4.12	0.6	6.75	88.5
CL-3	97.7	0.2	1.8	45.6	52.4
CL-4	88.4	0.93	2.5	40.4	56.2

показателя A_F наблюдается ухудшение адсорбции на 30%.

Как показывают результаты практического использования различных адсорбентов, сорбционная способность может быть обусловлена как пористо-поверхностными свойствами сорбентов, например, величиной удельной площади поверхности (УПП), так и химической структурой материалов, влияющей на хемосорбционные явления. Полезная информация о пористой структуре адсорбентов может быть получена путем анализа изотерм адсорбции. На рис. 1 для примера приведены изотермы адсорбции азота для образцов адсорбентов L-1 и CL-1. В соответствии с теоретическими воззрениями и современной классификацией [9], обе представленные изотермы относятся к типу IV (а). Подобные изотермы S-образной формы принято связывать с механизмом полимолекулярной адсорбции, когда взаимодействие адсорбент-адсорбат превалирует над взаимодействиями других типов. Характерными особенностями изотермы IV типа являются наличие петли гистерезиса, которая обусловлена процессами капиллярной конденсации в мезопорах, а также наличие максимума адсорбции в области высоких значений P/P_0 .

Как видно из рис. 1, изотермы адсорбции-десорбции N_2 образца CL-1 и исходного полимера L-1 заметно отличаются друг от друга. В случае образца L-1 процесс адсорбции начинается достаточно плавно, и кривая сорбции постепенно приближается к плато, которое наблюдается при $P/P_0 > 0.4$. Изотермы такого рода типичны для адсорбентов с небольшой внешней поверхностью с достаточно широким распределением размеров пор в микропористом диапазоне. Максимум поглощения адсорбата при высоких значениях P/P_0 (в данном случае при 0.99) и весьма крутые прак-

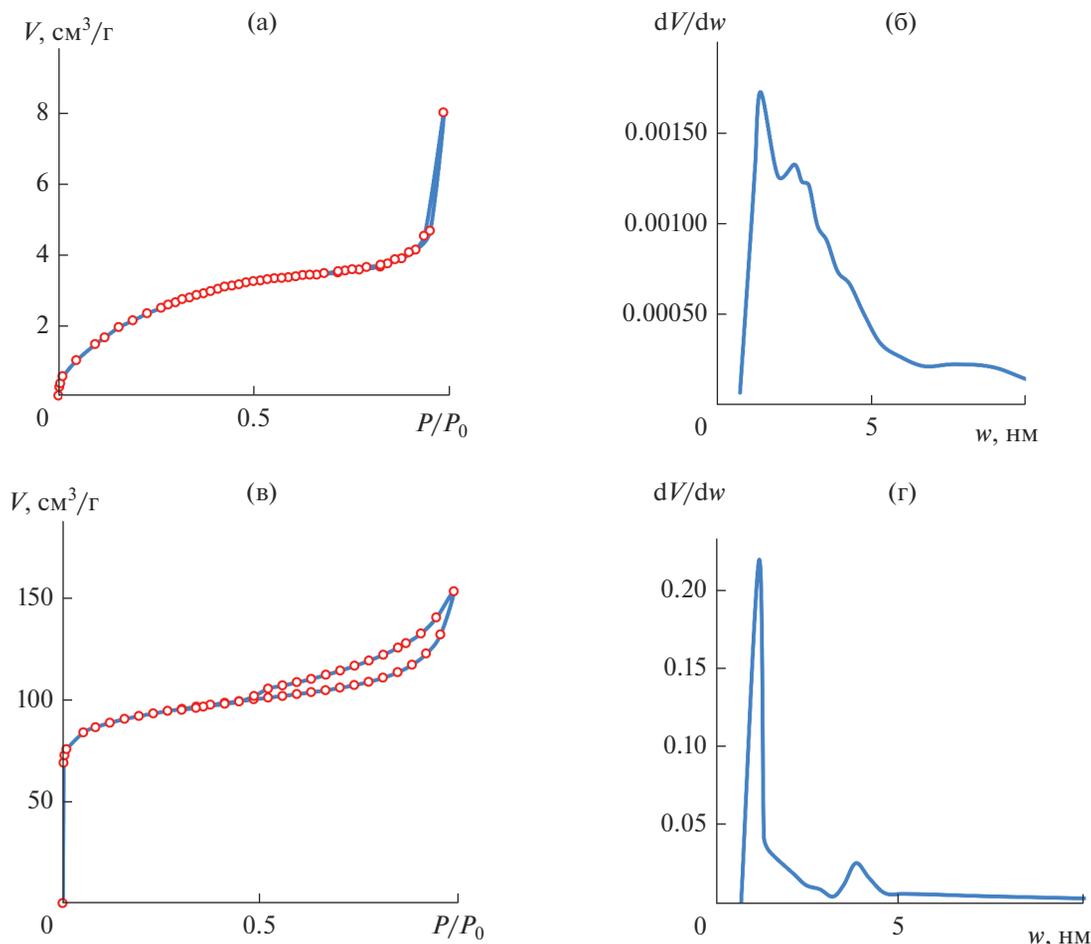


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота для образцов L-1 (а) и CL-1 (в); распределение пор по размерам для L-1 (б) и CL-1(г).

тически вертикальные ветви петли гистерезиса указывают на то, что ее следует отнести к типу H1. Отмеченные особенности формы изотермы для L-1, как и для остальных образцов лигнинов, согласуются с представлениями о том, что природные лигнины в изолированном виде представляют собой матрицу, построенную из глобулярных частиц по иерархическому принципу. Макромолекулы лигнина представляют собой клубки радиусом 1.5–3 нм, из которых формируются глобулы субмикронного и микронных размеров (рис. 2а). Межглобулярное пространство, в котором происходят сорбционные процессы, состоит из микропор (шириной до 2 нм) и мезопор (2–6 нм) (рис. 1б).

Для изотермы адсорбции-десорбции N_2 образца CL-1 можно отметить следующие особенности:

- быстрое заполнение микропор при весьма низких относительных давлениях, соответственно точка В (рис. 1в), так называемое “колено”, наблюдается при минимальных значениях $P/P_0 = 0.07$.

- значительная адсорбция при низком относительном давлении обычно указывает на микропористость адсорбента.

- в отличие от L-1, в данном случае наблюдается петля гистерезиса типа H4.

- окончание монослойно-многослойной адсорбции при относительном давлении, близком к единице ($P/P_0 = 0.99$).

Эти особенности изотермы адсорбции азота и характер зависимости $dV/w = f(w)$ (рис. 1г) показывают, что наноклеродные образцы CL-1–CL-4 обладают, в основном, микропористой структурой, образованной шелевидными супермикропорами с шириной порядка 1 нм (по Horvath-Kawazoe); мезопоры представлены в меньшей степени. Явно выраженные различия изотерм (рис. 1а и 1в) для образцов L-1 и CL-1 обусловлены особенностями их поверхностно-пористой структуры; аналогичная картина наблюдается при сравнении результатов для других пар образцов: L-2 и CL-2, L-3 и CL-3, L-4 и CL-4. Отметим, что лигнинные адсорбенты состоят из глобулярных частиц (рис. 2а). С другой стороны, их карбонизированные образ-

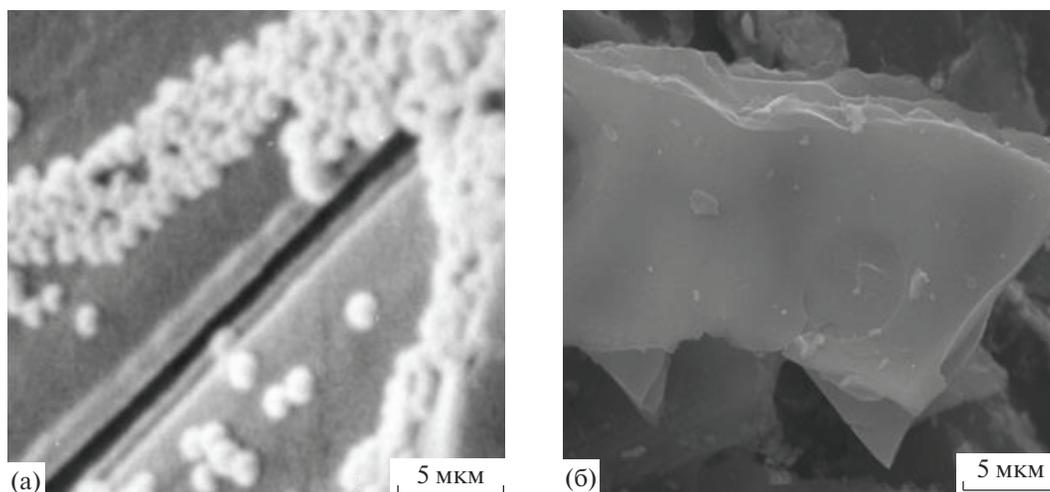


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов L-1 (а) и CL-1 (б).

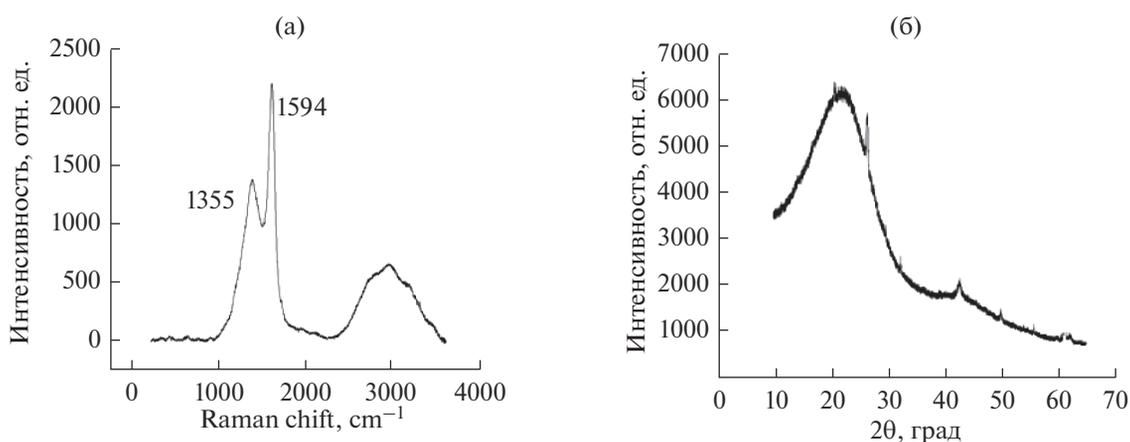


Рис. 3. Рамановский спектр (а) и дифрактограмма (б) CL-3.

цы сформированы из криволинейно-плоскостных (чешуйчатых) частиц, характерных для 2D наноуглеродов графенового типа. Отнесение полученных карбонизированных продуктов к 2D наноуглеродам подтверждается результатами исследования CL-1 и других УНМ методами электронной микроскопии (рис. 2б), Рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии (рис. 3а и 3б).

Аналогичный вывод был сделан ранее при исследовании наноуглеродных материалов, синтезированных методом СВС из биомассы борщевика Сосновского [10]. Возникает вопрос, существует ли какая-либо заметная взаимосвязь между показателями поверхностно-пористой структуры и показателями сорбции урана.

Согласно полученным результатам, максимальные характеристики с точки зрения величины УПП имеют препараты CL-1 и CL-2. Величи-

ны их удельной площади поверхности, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (SSA-БЭТ), составили $288 \text{ м}^2/\text{г}$ и 283 соответственно (табл. 2). Общая удельная поверхность образцов формируется, в том числе и за счет мезо- и микропор, поэтому закономерно, что эти препараты превосходит другие образцы и по суммарному объему пор V_{Σ} -БЭТ, и по объему мезо- и микропор. Как следует из табл. 1, эти же препараты CL-1 и CL-2 характеризуются и более высокими значениями прочной адсорбции A_F . Анализ корреляционных зависимостей (табл. 3) свидетельствует о том, что, действительно, повышение удельной площади поверхности карбонизированных образцов оказывает положительное влияние на адсорбцию урана.

Так, коэффициент линейной корреляции R для пары показателей SSA-BET – A_F равен 0.75, для пары: V_{Σ} -BET – A_F равен 0.92. Напротив, для

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств исходных образцов лигнинов и синтезированных из них образцов УНМ

Параметр*	L-1	L-2	L-3	L-4	CL-1	CL-2	CL-3	CL-4
УПП-БЭТ ¹ , м ² /г	9.3	9.9	28.4	28.2	288	283	131	261
V _Σ - БЭТ ² , см ³ /г	0.012	0.014	0.06	0.166	0.236	0.194	0.101	0.141
V _Σ -V _{мезо} ³ , см ³ /г	0.012	0.013	0.03	0.105	0.109	0.050	0.035	0.007
V _{микро} ⁴ , см ³ /г	0.015	0.0021	—	0.0064	0.132	0.119	0.058	0.123
Ширина микропор ⁵ , нм	1.81	1.87	1.44	1.78	1.12	2.74	1.11	1.13
Ширина пор БЭТ, нм	5.3	5.7	—	23.6	3.3	2.7	—	2.2

Примечание. ¹ Удельная площадь поверхности (УПП) по Брунауэру–Эммету–Теллеру (БЭТ), ² суммарный объем пор по БЭТ, ³ объем мезопор по V_NDec, Broekhoff de Boer, ⁴ объем микропор по Dubinin–Radushk, ⁵ ширина микропор по Horvath–Kawazoe.

образцов лигнинов взаимосвязь между поверхностно-пористыми характеристиками и сорбцией урана не прослеживается, о чем свидетельствует значение коэффициента линейной корреляции R для пары показателей SSA-BET – A_F , равное 0.10. В связи с этим есть смысл рассмотреть вопрос о влиянии химического фактора на процессы сорбции урана на природных лигнинах. В табл. 4 представлены экспериментальные данные, характеризующие химическую структуру лигнинов. Судя по результатам определения углерода и ОСН₃-групп, можно предположить, что образцы L-1 и L-2 относятся к гваяцил-сирингильному (GS) типу лигнинов, тогда как образцы L-3 и L-4 могут представлять собой лигнины гваяцильного (G) типа.

Реакционная способность лигнинов во многом определяется композиционным составом, а именно соотношением G, S и H-структурных

Таблица 3. Коэффициенты линейной корреляции R и среднеквадратичная погрешность s для соотношений $y = a + bx$, связывающих адсорбционную способность A , A_F , D и различные характеристики адсорбентов

Соотношение	a	b	R	s
Лигнины				
ОН _{фен} – A	–83.7	62.8	0.94	12.5
СООН – A	–55.5	45.5	0.95	11.5
СООН – D_{HCl}	–11.8	12.1	0.58	13.0
СООН – A_F	66.9	1.4	0.04	27.0
ОН _{фен} – A_F	36.5	10.5	0.21	26.4
УПП-БЭТ – A_F	58.7	0.22	0.10	26.9
Образцы УНМ				
УПП-БЭТ – A_F	24.2	0.19	0.75	15.4
V _Σ - БЭТ – A_F	21.0	296.1	0.92	9.2
V _{micro} – A_F	31.0	367.6	0.65	17.8

единиц, поскольку от этого зависит количество активных функциональных групп. На рис. 4 представлены хроматограммы лигнинов на примере L-3 и L-4, полученные методом пиролизической хроматомасс-спектрометрии. В продуктах пиролизической деструкции лигнинов идентифицировано более 60 индивидуальных низкомолекулярных соединений.

В результате количественного анализа низкомолекулярных фенольных компонентов продуктов пиролиза было установлено, что образцы L-3 и L-4 состоят в основном из мономерных единиц G-типа. Следствием этого является сравнительно невысокое содержание метоксильных – 12.6–14.5% и, напротив, высокое содержание углерода – до 63.9%, а также карбоксильных групп (табл. 4). Образец L-1 относится к GS-типу лигнинов, поскольку в нем доминируют сирингильные единицы (табл. 4). Как показывают исследования, макромолекулы лигнинов содержат, кроме СООН– и ОСН₃-групп, также достаточно большое количество алифатических и фенольных групп (табл. 4), что согласуется с результатами анализа ИК-спектров.

В ИК-спектрах всех лигнинов, включая образец L-1 (рис. 5а), наблюдается широкая полоса в области 3470–3100 см^{–1}, относящаяся к валентным колебаниям гидроксильных, в том числе алифатических и фенольных групп, включенных в водородные связи. Полоса поглощения в области 2900–2800 см^{–1} относится к валентным колебаниям СН₂- и СН-групп. Пик поглощения при 1728 см^{–1} указывает на наличие карбоксильных групп и обусловлена валентными колебаниями С=О-группы. Деформационные плоскостные колебания групп δ(ОН) и δ(СН) проявляются в области 1360–1280 см^{–1}. В спектре лигнина L-1 наблюдаются также три полосы при 835, 870 и 916 см^{–1}, связанные с внеплоскостными колебаниями С–Н связей в ароматическом кольце G- и S-структурных звеньев.

Таблица 4. Химическая характеристика образцов лигнина, %

Образец	Элементный состав				Функциональные группы			Композиционный состав		
	C	H	N	O	ОН _{ph}	COOH	OCH ₃	G	S	H
L-1	58.6 ± 2.1	6.4 ± 0.6	0.07 ± 0.01	34.9	1.9	2.0	19.3	24.6	74.6	0.8
L-2	60.8 ± 2.1	6.7 ± 0.6	0.38 ± 0.08	32.1	2.5	3.0	19.7	—	—	—
L-3	63.9	5.7	0.13	30.3	2.9	3.5	14.5	87.0	4.3	8.7
L-4	63.0 ± 2.0	5.9 ± 0.6	0.1 ± 0.02	31.0	2.8	2.9	12.6	78.2	14.5	7.3

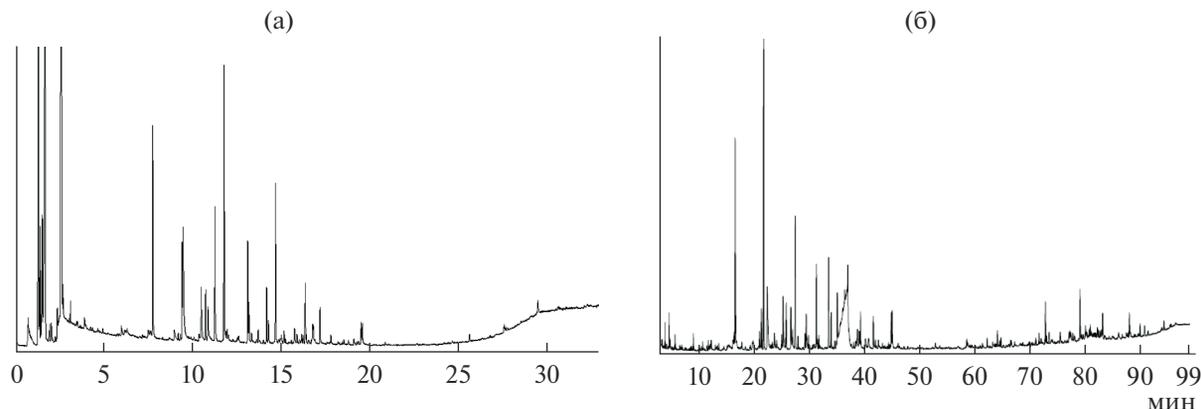
Общий вид ИК-спектров образца L-1 до и после сорбции урана весьма схож. Однако детальный анализ позволяет выделить заметно различающиеся участки спектров, что может быть связано с адсорбцией урана функциональными группами лигнина. В частности, полоса ОН-групп при 3470 см⁻¹ смещается в длинноволновую область, при этом пик, связанный с валентными колебаниями СН₂- и СН-групп, остается на месте. Несколько смещается и уменьшается интенсивность полосы, связанной с карбоксильными группами (1728–1726 см⁻¹). Следует также отметить заметные различия спектров в области 800–950 см⁻¹, что указывает на участие ароматических единиц в сорбционных процессах.

Безусловно, однозначно определить природу взаимодействия урана и лигнинных адсорбентов на основании спектральных данных весьма затруднительно. Прежде всего, это обусловлено с многообразием форм, в которых может находиться уран в водных средах. Как известно [11, 12], в нейтральных средах уран находится в наиболее устойчивой шестивалентной форме, когда доминируют ионы уранила UO₂²⁺, а также его гидротропированные формы: UO₂(ОН)⁺, (UO₂)₃(ОН)₅⁺, (UO₂)₄(ОН)₇⁺, (UO₂)₃(ОН)₄²⁺. Кроме того, возможно образование коллоидных частиц UO₂(UO₃)_n(ОН)₂.

Анализ доступной нам литературы не выявил работ, посвященных выявлению механизмов сорбции урана на лигнинах.

Из общих соображений можно предположить, что при наличии функциональных групп слабодиссоциированного характера, как в нашем случае — ОН_{фен} и COOH-групп, возможно образование комплексных соединений с участием ионов радионуклидов. В принципе, не исключается также формирование в матрице лигнина коллоидных структур, однако, судя по результатам сравнительного анализа ИК-спектров лигнинов до и после адсорбции урана (рис. 5), это маловероятно. По литературным данным [11–14], среди наиболее вероятных механизмов связывания ионов уранила с биополимерами указываются: ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, комплексообразование с участием групп —ОН и —СО, а также образование водородных связей.

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют утверждать, что карбоксильные и фенольные группы, действительно, играют существенную роль в адсорбции урана, что следует из результатов сопоставления сорбционных показателей с количеством этих групп в образцах исследуемых лигнинов. Коэффициенты линейной корреляции R для соотношений $y = a + bx$, связывающих адсорбционную способность A с ОН_{фен} и

**Рис. 4.** Хроматограммы образцов (пиролитическая хроматомакс-спектрометрия) L-3 (а) и L-4 (б).

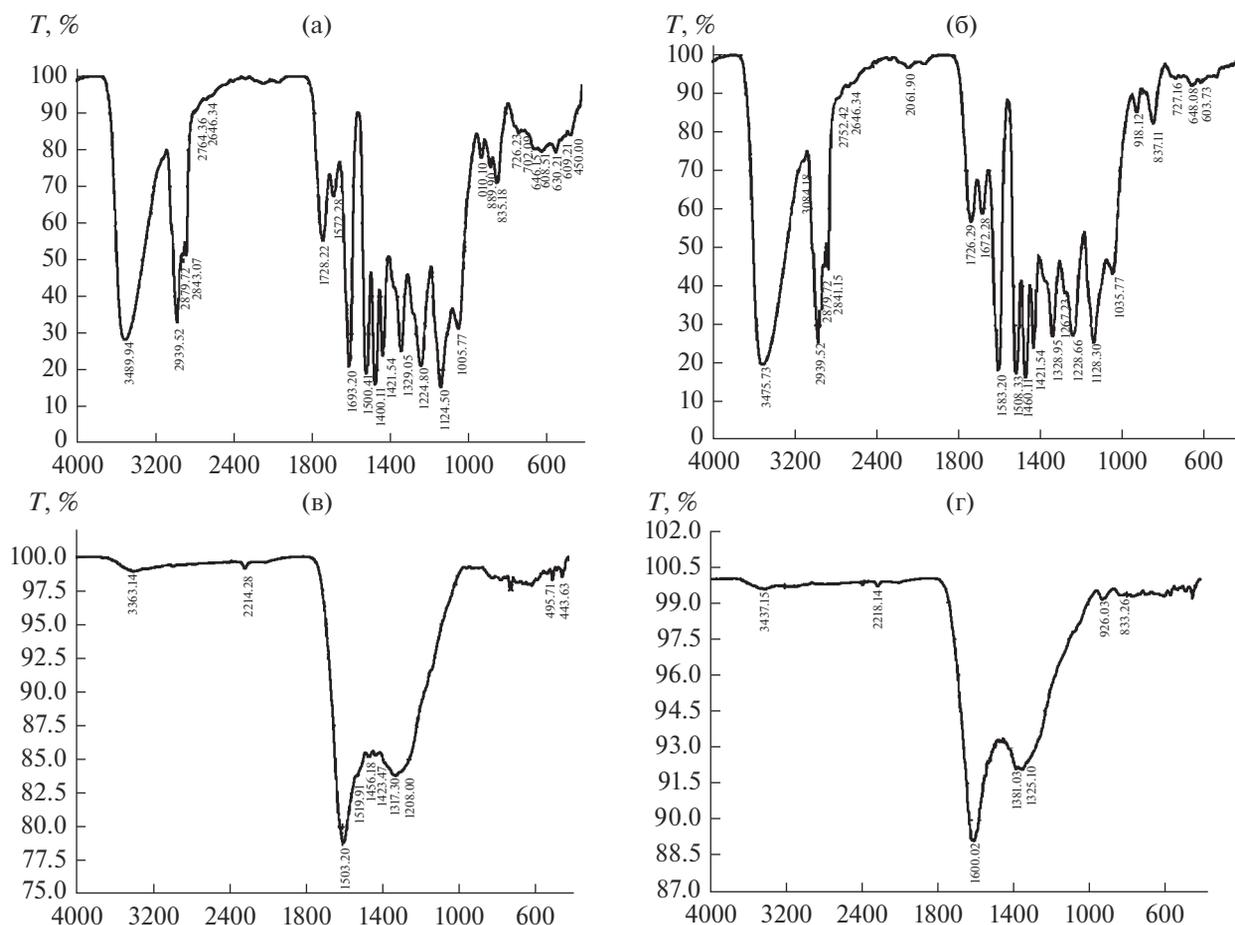


Рис. 5. ИК-спектры образца L-1 до (а) и после сорбции урана (б) и образца CL-1 до (в) и после сорбции урана (г).

COOH, составляют величины 0.94 и 0.95 соответственно (табл. 3). В принципе, с таким выводом согласуются результаты исследования влияния pH на показатель сорбции урана А. По этим оцен-

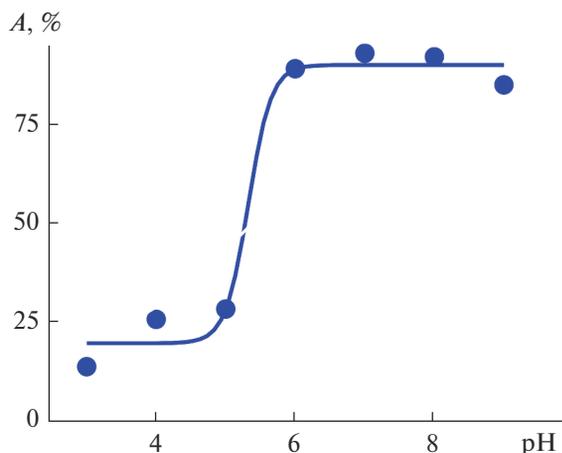


Рис. 6. Влияние pH среды на показатель адсорбции урана А для образца L-3.

кам (рис. 6) показатель адсорбции урана на лигнинах зависит от pH водных сред, причем наилучшие результаты наблюдаются при значениях pH 6–8, что согласуется с результатами работы [13]. При относительно высокой кислотности “работают” карбоксильные группы (рК для COOH-групп в лигнинах равен 4.5), в околонейтральных средах подключаются фенольные группы с величиной рК = 5.5 и рК ≥ 8. Таким образом, следует признать, что сорбционные процессы с участием лигнинов обусловлены образованием водородных связей, а также формированием комплексов с различными по химической форме соединениями урана, что и обеспечивает достаточно полное его извлечение из водных сред. При контакте с водным раствором HCl сетка H-связей распадается и происходит десорбция и вымывание радионуклида из лигнинов (табл. 1).

Как отмечено выше, показатель УПП-БЭТ для полученных углеродных наноматериалов в 10–30 раз больше, чем для лигнинов. Это указывает на то, что главную роль в процессах сорбции–десорбции урана наночастицами должна играть

поверхность. На рис. 5 представлены ИК-спектры образца CL-1 до и после адсорбции урана. Признаками наличия урана можно считать небольшую полосу при 925 см^{-1} , поскольку связи уран–кислород должны давать сигналы в области $920\text{--}950\text{ см}^{-1}$, а также смещение слабой полосы валентных колебаний ОН-групп от 3383 см^{-1} к значению 3437 см^{-1} .

Кроме того, можно обратить внимание на смещение максимума полосы при 1593 см^{-1} к значению 1600 см^{-1} с одновременным ее уширением. Скорее всего, данные, полученные и методом ИК-спектроскопии и методом низкотемпературной адсорбции азота, вряд ли позволят установить точный механизм адсорбции урана на поверхности синтезированных нами графеновых наноматериалов, однако достигнутые результаты свидетельствуют о большом потенциале использования их в качестве адсорбентов для извлечения ультрамикроколичеств урана из водных сред.

Следует отметить, что синтезируемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза УНМ характеризуются весьма сложной структурной организацией. С физической точки зрения СВС представляет собой процесс перемещения волны сильной экзотермической реакции в смеси реагентов (окислителя и восстановителя), в котором тепловыделение локализовано в тонком слое и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Типичными характеристиками процесса СВС являются: скорость распространения фронта пламени – $0.1\text{--}20\text{ см/с}$; максимальная температура горения – $2300\text{--}3800\text{ К}$; скорость нагрева вещества в волне – $10^3\text{--}10^6\text{ град/с}$. По видимому, процесс СВС, протекающий в условиях сильной неравновесности, представляет собой пример динамической самоорганизации в химической системе, сопровождающейся спонтанным структурированием продуктов реакции. Формирующаяся в ходе процесса структурная упорядоченность продукта реакции принципиально отличается от обычного кристаллического порядка, который возникает в условиях, близких к равновесным. Установлено [10], что получаемые нами графеновые наноструктуры состоят из нескольких – до 10 слоев графена, причем число слоев – величина переменная и зависит от конкретных условий синтеза. По номенклатуре А. Bianco [15] синтезируемые углеродные наноматериалы могут быть отнесены к малослойному графену. Не исключено, что новая форма графена окажется не менее перспективной и востребованной в современных условиях, в том числе для использования в биотехнологии и биомедицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено исследование явления сорбции–десорбции U238 на образцах новых 2D углеродных наноматериалов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как из природных, так и технических лигнинов. Показано, что одним из наиболее вероятных механизмов связывания ионов уранила с лигнинами являются механизмы хемосорбции, в том числе ионный обмен с участием карбоксильных и гидроксильных групп, а также образование водородных связей. Результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности наночастиц углеродных сорбентов в отношении урана, находящегося в микроколичествах ($\sim 1 \times 10^{-6}\text{ г/мл}$) в нейтральных водных средах. С помощью метода последовательных вытяжек установлено, что образцы УНМ, синтезированные из природных лигнинов, характеризуются весьма прочным удерживанием урана, подавляющее количество которого (85–88%) не десорбируется ни водой, ни водными растворами $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и HCl (1 М). На основании структурно-химических исследований, результатов изучения поверхностно-пористой структуры образцов и корреляционного анализа выявлены особенности процесса адсорбции урана из водных сред.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИБ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-11801190102-7 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк и проекта РФФИ и Правительства Республики Коми № 20-45-110009 р_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bjorklund G., Semenova Y., Pivina L. et al. // Arch. Toxicol. 2020. V. 94. P. 1551. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02676-8>
2. Frisbie S.H., Mitchell E.J., Dustin H. et al. // Environmental health perspectives. 2012. V. 120. № 6. P. 775.
3. Brugge D., deLemos J.L., Oldmixon B. // Reviews on Environmental Health. 2005. V. 20. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.1515/REVEN.2005.20.3.177>
4. Banning A., Benfer M. // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. P. 927. <https://doi.org/10.3390/ijerph14080927>
5. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. // Can. J. Chem. 1959. Vol. 37. № 8. P. 1241.
6. Voznyakovskii A.P., Savkin D.I., Kalinin A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. P. 3008. <https://doi.org/10.1134/S1070363216130132>
7. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В. и др. // Журн. структурной химии. 2020. Т. 61. № 5. С. 869. https://doi.org/10.26902/JSC_id55453

8. *Добролюбская Т.С.* Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова. М.: Наука, 1962. С. 143.
9. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
10. *Возняковский А.П., Карманов А.П., Неверовская А.Ю. и др.* // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 83.
11. *Rachkova N.G., Shuktomova I.I.* // Russian J. Applied Chemistry. 2010. V. 83. № 4. P. 620.
12. *Ghasemi Torkabad M., Keshtkar A.R., Safdari S.J.* // Separation Science and Technology. 2017. V. 52. № 6. P. 1095.
13. *Wang X.L., Li Y., Huang J. et al.* // J. Environmental Radioactivity. 2019. V. 197. P. 81.
14. *Naeem H., Bhatti H.N., Sadaf S., Iqbal M.* // Applied radiation and isotopes. 2017. V. 123. P. 94.
15. *Bianco A., Cheng H.M., Enoki T. et al.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.774.2:66.081.3

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ
АДСОРБЦИИ АРГОНА ИЗ СМЕСИ С КИСЛОРОДОМ

© 2021 г. А. О. Дудолов¹, М. Б. Алехина^{1, *}, Ю. А. Решетникова¹, П. Ю. Цыганков¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

На основе альгината кальция и углеродных нанотрубок золь–гель методом синтезированы наноконпозиты и исследованы их адсорбционные свойства по отношению к аргону для выделения его из смеси с кислородом. Адсорбенты охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотографии образцов, полученные методом СЭМ свидетельствовали, что углеродные нанотрубки находятся на поверхности альгинатной матрицы. Показано, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру наноконпозитов привело к повышению селективности этих материалов по отношению к аргону. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород были рассчитаны как соотношение коэффициентов Генри по изотермам адсорбции аргона и кислорода при 25°C, максимальный значение коэффициента разделения составило 1.9.

Ключевые слова: наноконпозиты, альгинат кальция, углеродные нанотрубки, кислород, аргон, разделение воздуха

DOI: 10.31857/S0044185621050065

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные установки для разделения воздуха, работающие по методу короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) широко распространены на сегодняшний день. Действие кислородных генераторов основано на селективном поглощении азота из воздуха цеолитами. Подобные установки могут продуцировать кислород с максимальной чистотой 95.7%, остальное, 4.3 об. % составляет примесь аргона [1]. Это обусловлено близкими адсорбционными свойствами молекул кислорода и аргона.

Для селективного выделения аргона из аргоно-кислородной смеси и повышения чистоты кислорода в продуктовом потоке необходим адсорбент, обладающий энергетически однородной поверхностью, не содержащей активные центры, способные к ориентационным взаимодействиям с молекулами, представляющими собой диполи или квадруполь (например, кислород). Как правило, это – катионы металлов, протоны гидроксильных групп и др. Введение модификаторов, способных экранировать активные центры, будет способствовать преимущественной адсорбции аргона из аргоно-кислородной смеси за счет дис-

персионных сил, вследствие его большей массы относительно кислорода.

Модифицирование поверхности оксидных адсорбентов углеродом и создание композитов на основе кремнеземных и других матриц, содержащих различные наполнители, приводит к созданию новых материалов, свойства которых качественно отличаются от свойств исходных составляющих. Интересными материалами, свойства которых активно исследуются в лабораториях мира, являются гели на основе альгинатов натрия и кальция [2]. Альгинат кальция, иммобилизованный каолином, был получен с использованием золь–гель метода и предложен для удаления ионов Cu^{2+} из сточных вод [3]. В [4, 5] исследовались свойства наноконпозитных микросфер альгинат натрия/углеродные нанотрубки (УНТ) и оценивался их потенциал в качестве лекарственного носителя. В работах [6, 7] гибридный гель, полученный на основе альгината натрия и оксидов графена, предложен для очистки сточных вод от органических соединений. Альгинат натрия служит в качестве шаблона для формирования трехмерной пористой сетевой структуры, которая может эффективно предотвращать агломерацию и повторную укладку листов оксида графена.

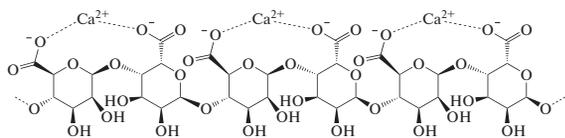


Рис. 1. Структурная формула альгината кальция.

Кислородсодержащие функциональные группы на краях и в плоскости оксидов графена способны как к ковалентным, так и к нековалентным взаимодействиям с различными молекулами.

Добавление водных растворов альгината натрия в растворы, содержащие ионы кальция (например, хлорид кальция), приводит к образованию нерастворимых гелей альгината кальция (рис. 1).

Адсорбенты на основе альгината кальция с инкапсулированным оксидом графена [8], и УНТ [9] предложены для удаления ионов меди из водных растворов.

В [10] показано, что аэрогели на основе диоксида кремния и альгината кальция, модифицированные УНТ, обладают селективностью по отношению к аргону. Выбор модификатора обусловлен низкой химической активностью поверхности углеродных нанотрубок. Литературные данные говорят об отсутствии как хемосорбции, так и диссоциативной сорбции кислорода поверхностью углеродных нанотрубок. Сорбция кислорода и аргона на их поверхности обусловлена исключительно ван-дер-ваальсовым взаимодействием [11–13].

Целью работы являлось получение и исследование свойств нанокompозитных материалов на основе альгината кальция, с внедренными углеродными нанотрубками по макрокомпонентам воздуха для создания адсорбента селективной адсорбции аргона из его смеси с кислородом при разделении воздуха методом КБА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы нанокompозитов были получены в Международном учебно-научном центре трансфера фармацевтических и биотехнологий при РХТУ им. Д.И. Менделеева. Нанокompозиты были получены по золь–гель технологии с последующей сушкой, в качестве прекурсора был использован альгинат натрия. В качестве наполнителя в

структуру геля были добавлены многослойные углеродные нанотрубки УНМ № 205/18.09. производства г. Химки Московской обл. и компании LG производства Республики Корея (табл. 1).

Коллоидный раствор УНТ в дистиллированной воде вместе с ПАВ Тритон X-100 помещали в ультразвуковую ванну для получения нанодисперсии с однородным распределением УНТ, затем в систему добавляли альгинат натрия. После полного растворения альгината натрия полученный раствор капельно вводили в раствор сшивающего агента (1% раствор хлорида кальция) при постоянном перемешивании для получения геля. Соотношение масс раствор альгината натрия: раствор гелирующего агента = 1 : 4. Полученный гель выдерживали 24 ч в растворе хлорида кальция для завершения процесса сшивания. Избыток раствора сшивающего агента удаляли фильтрованием, затем промывали гель несколько раз дистиллированной водой. Сушку образцов после синтеза проводили сублимационным методом (температурный диапазон 0–20°C, остаточное давление менее 3 гПа, 35 ч) в различных режимах. Диаметр частиц нанокompозитов составлял 1–1.5 мм. Исследовался интервал концентраций УНТ от 0 до 30 мас. %. В табл. 2 приведены обозначения образцов и условия их получения. Для более эффективного процесса сушки при синтезе добавляли трет-бутиловый спирт (образцы 4–7).

Анализ микроструктуры синтезированных образцов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6510 LV (JEOL, Япония) в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Микрофотографии участков поверхности получали при ускоряющем напряжении электронов 20 эВ на детекторе вторичных электронов.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили в среде аргона на термоанализаторе SDT Q600 (TA Instruments), позволяющем одновременно регистрировать кривые ТГА и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для проведения термогравиметрического анализа нанокompозитов образцы предварительно при комнатной температуре насыщали в эксикаторе парами воды до состояния равновесия. Для измерения использовали корундовый тигель. Нагрев проводили от комнатной температуры до 300°C в потоке аргона со скоростью нагрева 2.5°C/мин. Точность определения массы составляла 0.1 мкг, температуры – 0.001°C. Полученные

Таблица 1. Характеристики УНТ

Обозначение УНТ	Удельная поверхность, м ² /г	Длина, мкм	Диаметр, нм	Кажущаяся плотность, кг/м ³
УНТ LG	250	10–70	10–40	120
УНМ № 205/18.09	552	–	20	150

Таблица 2. Обозначения образцов альгинатов кальция с внедренными нанотрубками

№ обр.	Обозначение	Условия получения образца
1	Alg–Ca	Без УНТ. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 5 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 10 ч
2	Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 5 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 10 ч
3	Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
4	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
5	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	На стадии промывки использовали 20% водный раствор трет-бутилового спирта. Образцы на сушку ставили в чашке Петри под слоем жидкости. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
6	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	На стадии промывки использовали 20% раствор трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
7	Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205	Нанодисперсию вводили в раствор CaCl ₂ вместе с 20% водным раствором трет-бутилового спирта, промывка геля так же проводилась раствором трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч
8	Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205	Нанодисперсию вводили в раствор CaCl ₂ вместе с 20% водным раствором трет-бутилового спирта, промывка геля так же проводилась раствором трет-бутилового спирта. Сублимационная сушка: 0°C – 10 ч, 5°C – 10 ч, 10°C – 5 ч, 15°C – 5 ч, 20°C – 5 ч

дериватограммы обрабатывались с помощью пакета TA Universal Analysis.

В качестве адсорбатов использовали кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Чистота газов: гелий марки А – 99.995 об. % He, кислород марки о.с.ч. – 99.999 об. % O₂, аргон марки “высший сорт” – 99.993 об. % Ar.

Равновесные емкости по кислороду и аргону были измерены с помощью волюмометрической установки при 25°C и атмосферном давлении. Между параллельными измерениями проводили вакуумную откачку образцов. Ошибка эксперимента при определении равновесной емкости составляла не более 5%. В качестве меры адсорбционной селективности образцов использовали коэффициент разделения (K_p), который рассчитывали, как соотношение коэффициентов Генри при атмосферном давлении и 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ образцов, предварительно насыщенных влагой до равновесия в эксикаторе, проводили в среде аргона. На рис. 2 представлены дериватограммы образцов

№ 4 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205 без добавления трет-бутилового спирта), рис. 2а и 7 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205 с добавлением трет-бутилового спирта), рис. 2б.

На представленных кривых ДСК виден один ярко выраженный эндопик, с температурой 48.97 и 43.54°C для образцов № 3 и 7 соответственно. Для образца № 7 площадь эндотермического пика существенно меньше, что скорее всего связано с использованием трет-бутилового спирта при его синтезе. Значения температурных минимумов для других образцов наноконпозитов отличались несущественно от значений для образцов, приведенных на рисунках. Температуры минимума эндопиков приведены в табл. 3.

На кривых ТГ можно выделить две области изменения массы образцов: большие потери массы при нагревании вплоть до 200°C, что объясняется удалением воды из объема пор в интервале 20–100°C [14] и физически связанной воды в интервале 110–200°C [15]. Потери массы в области после 200°C, связаны с началом процесса дегидроксилирования и декарбоксилирования [16].

Согласно рис. 2а образец 4 потерял 34.51% по массе до температуры 300°C и 25.90% массы в интервале 200–300°C. Образец 7 потерял 52.22% по массе до температуры 300°C и 20.10% массы в ин-

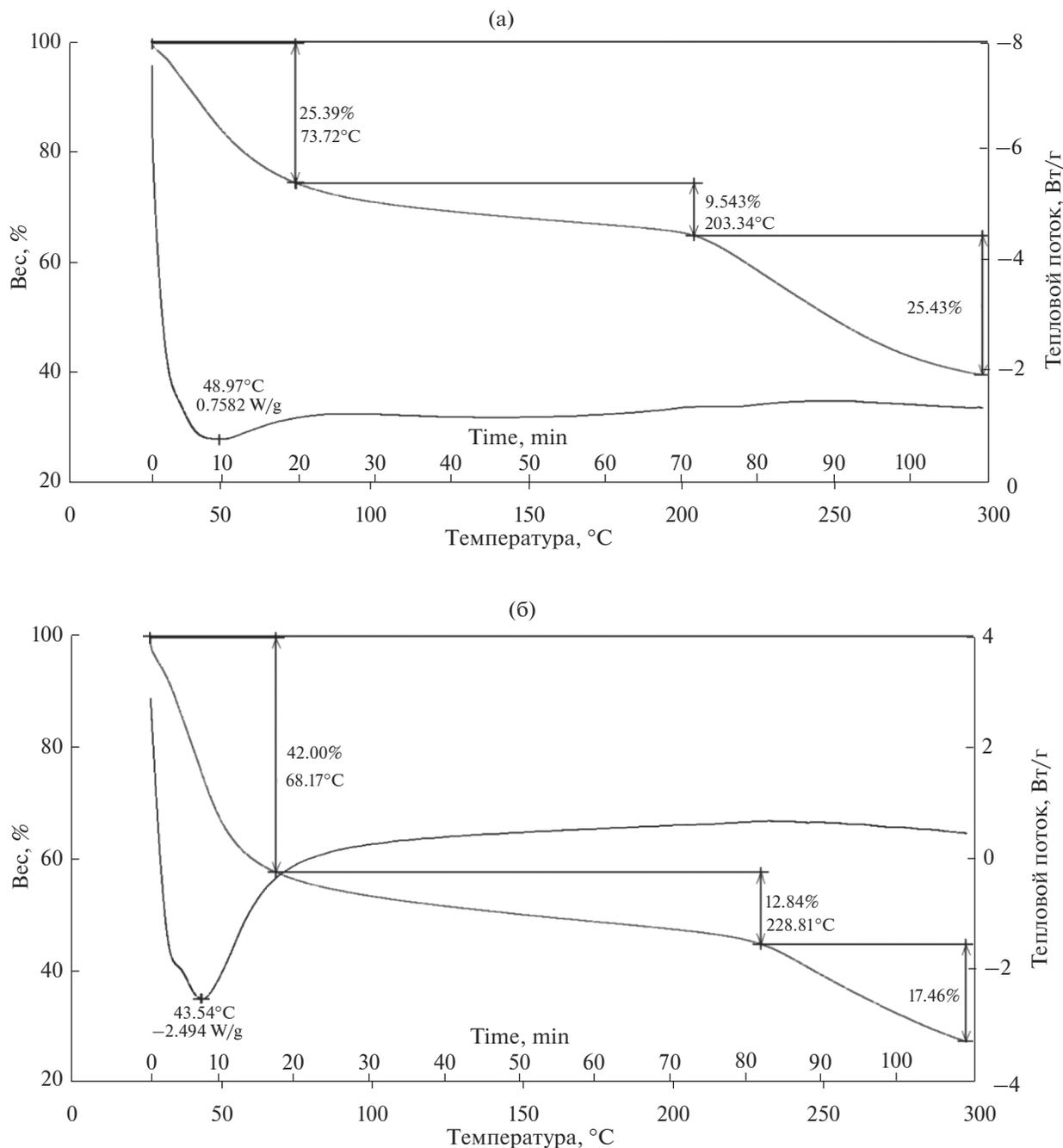


Рис. 2. Дериватограммы при нагревании образцов № 4 (а) и №7 (б) в среде аргона.

Таблица 3. Потери массы образцов нанокompозитов при нагревании в среде аргона

№	Температура эндопика, °C	Нагревание в аргоне		
		потеря массы при нагревании, Δm , %		суммарная потеря массы, Δm , %
		до 200°C	200–300°C	
4	48.97	34.51	25.90	60.41
5	54.64	25.86	24.10	49.96
6	48.71	33.37	24.22	57.59
7	43.54	52.22	20.10	72.32
8	44.61	34.68	23.97	58.65

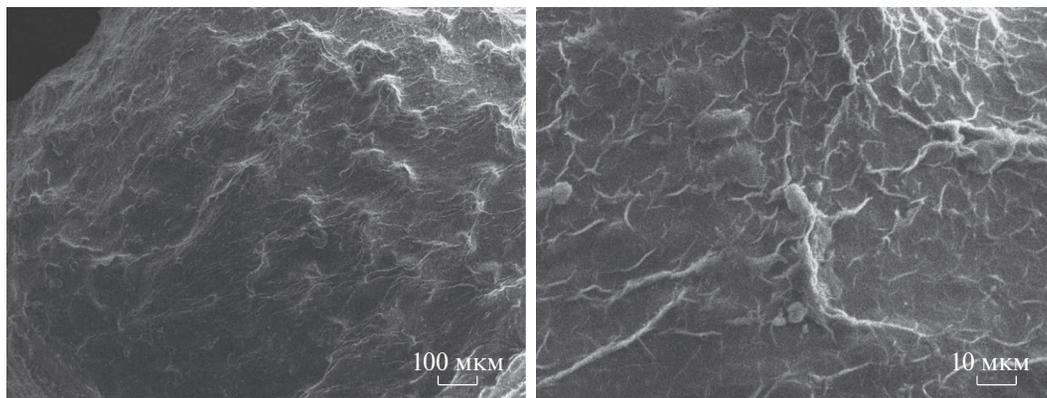


Рис. 3. СЭМ-снимки образца № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205).

тервале 200–300°C. Результаты обработки кривых ДТГ также приведены в табл. 2.

Наибольшую суммарную потерю массы наблюдали у образца 7, она составила 72.32%.

Из рис. 2а и 2б следует, что основное количество воды из образцов выделяется при 50°C, дальнейшее нагревание вплоть до 200°C не приводит к существенным структурным изменениям образцов.

На рис. 3 представлены микрофотографии образца № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205), полученные методом СЭМ. На рис. 3б видны углеродные нанотрубки, которые равномерно распределены на поверхности образца.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода и аргона на образцах № 1 (Alg–Ca) и № 8 (Alg–Ca + 5 мас. % УНТ № 205).

У исходного образца альгината кальция, не содержащего углеродные нанотрубки, величины равновесной адсорбции аргона и кислорода близки, тем не менее наблюдается небольшое превышение равновесной адсорбции аргона по сравнению с кислородом.

Аргон – молекула с симметричной сферической электронной оболочкой, которая взаимодействует с поверхностью адсорбентов только за счет неспецифических сил: дисперсионного притяжения и поляризационных эффектов. Кислород обладает слабым квадрупольным моментом и взаимодействует с поверхностью адсорбентов как за счет неспецифических, так и специфических сил [17]: за счет взаимодействия с катионами Ca²⁺ и протонами гидроксильных групп. По сумме сил взаимодействия скорости адсорбции молекул аргона и кислорода на образце № 1 были равны.

У образца, содержащего 5 мас. % УНТ (образец № 8), заметно более высокая скорость адсорбции аргона по сравнению с образцом без УНТ, а также более высокое значение равновесной емкости по аргону по сравнению с кислородом. Снижение

величины адсорбции кислорода, по всей видимости, связано с тем, что углеродные нанотрубки, распределяются по поверхности альгинатной матрицы, экранируя активные центры адсорбции кислорода.

В табл. 4 приведены средние значения равновесных величин адсорбции аргона и кислорода на исследуемых образцах нанокomпозитов и расчетные значения коэффициента разделения смеси аргон–кислород.

Из представленных результатов следует, что все полученные образцы нанокomпозитов обладали селективностью в отношении аргона. При этом все образцы, полученные с использованием УНТ № 205/18.09, имели низкие значения насыпной плотности.

Введение 30 мас. % УНТ в ксерогели на основе альгината кальция (образцы № 2 и 3) привело к снижению значений равновесной емкости по обоим адсорбатам по сравнению с немодифицированным альгинатом кальция, но при этом ем-

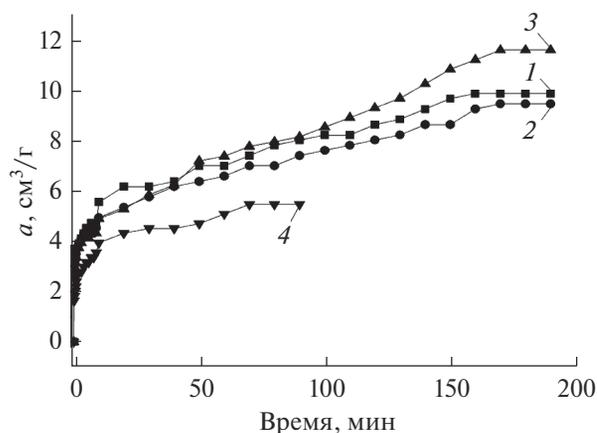


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции аргона и кислорода на образцах № 1 и 8: 1, 3 – для аргона. 2, 4 – для кислорода.

Таблица 4. Адсорбция кислорода и аргона на нанокompозитах на основе альгината кальция и углеродных нанотрубок

№	Маркировка УНТ	Содержание УНТ, мас. %	Насыпная плотность, г/см ³	Равновесная адсорбция при 25°С и 0.1 МПа, см ³ /г		K _p смеси Ar/O ₂
				O ₂	Ar	
1	AlgCa	0	0.17	9.6	11.1	1.2
2	LG	30	0.33	3.6	5.6	1.6
3		30	0.36	1.7	3.2	1.9
4	№ 205/18.09	10	0.18	8.9	12	1.4
5		10	0.11	17.9	26.0	1.5
6		10	0.10	12	20.3	1.7
7		10	0.04	11	21	1.9
8		5	0.11	5.4	10	1.9

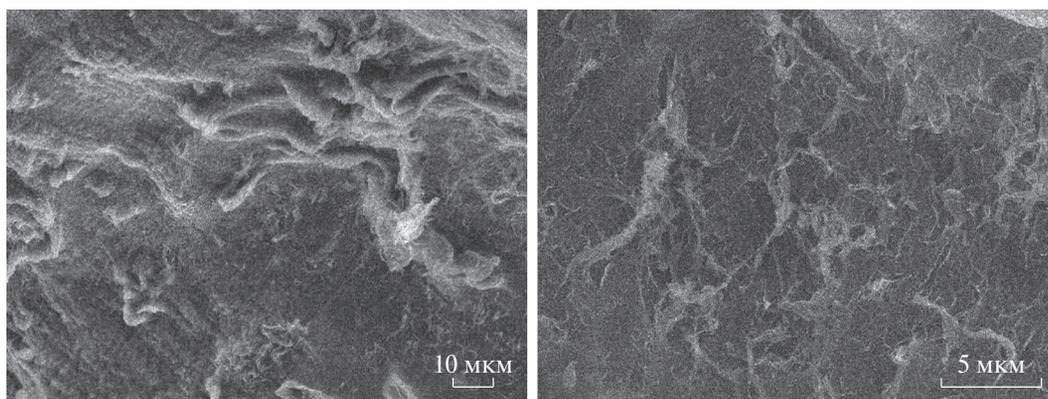
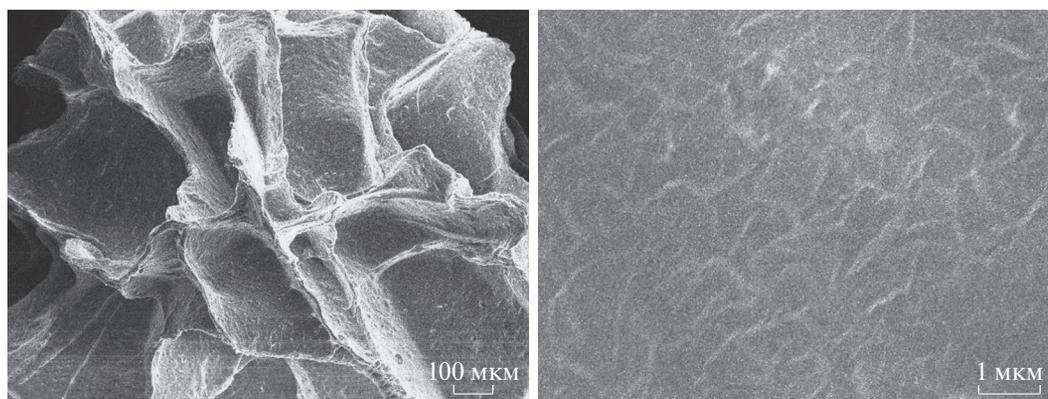
кость по аргону образца № 3 почти двукратно превышала емкость по кислороду: коэффициент разделения смеси составил 1.9.

Снижение величин адсорбции на образцах № 2 и 3 связано по всей видимости с образованием агрегатов УНТ (рис. 5), которые ухудшают микроструктуру образцов, закрывая доступ в поры образца.

Использование нанотрубок № 205/18.09 привело к существенному увеличению адсорбцион-

ной емкости по обоим газам по сравнению с образцами, в которых использовали нанотрубки фирмы LG.

Образец № 4 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205), при синтезе которого не использовали трет-бутиловый спирт, показал значения равновесных емкостей по аргону и кислороду, близкие к значениям у образца № 1, альгината кальция, не содержащего УНТ.

**Рис. 5.** СЭМ-снимки образца № 3 (Alg–Ca + 30 мас. % УНТ LG).**Рис. 6.** СЭМ-снимки образца № 5 (Alg–Ca + 10 мас. % УНТ № 205).

У всех образцов с содержанием УНТ 10 мас. %, в синтезе которых применялся трет-бутиловый спирт, наблюдалось увеличение значений равновесной адсорбции аргона. По всей видимости, добавление ТБС способствует образованию пористой матрицы при сублимационной сушке, что в свою очередь приводит к повышению адсорбционных емкостей образцов. Это хорошо видно на рис. 6 для образца № 5. Образец обладал наибольшей адсорбционной емкостью по обоим адсорбатам из всех полученных нами образцов. Видно, что помимо губчатой структуры, УНТ распределились равномерно по поверхности, что способствовало экранированию центров сорбционной активности O_2 и снизило электростатический потенциал взаимодействия кислорода с поверхностью нанокompозита. Специфические взаимодействия, характерные для кислорода проходят на свободных и неэкранированных протонах гидроксильных групп [18].

Наибольшим коэффициентом разделения смеси аргон-кислород, равным 1.9, обладали образцы 3, 7 и 8. Образцы 7 и 8 обладали низкими значениями насыпной плотности, что затрудняет их потенциальное использование в качестве адсорбентов для разделения воздуха в адсорбционных установках.

Лучшим образцом с точки зрения, как селективности к аргону, так и по значению насыпной плотности обладал образец № 2, модифицированный УНТ фирмы LG.

Представленные результаты исследований показали, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру нанокompозитов привело к повышению селективности этих материалов по отношению к аргону, мерой которой является коэффициент разделения смеси $Ar-O_2$. По нашему мнению, это является следствием экранирования углеродными нанотрубками активных центров сорбции кислорода на поверхности нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шумяцкий Ю.И.* Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС. 2009. 184 с.
2. *Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P. et al.* // *The J. Supercritical Fluids*. 2015. V. 106. P. 152–159.
3. *Yanhui Li, Bing Xia, Quansheng Zhao, Fuqiang Liu et al.* // *J. Environmental Sciences*. 2011. V. 23. Is. 3. P. 404–411.
4. *Zhang X., Hui Zh., Wan D. et al.* // *International J. Biological Macromolecules*. 2010. V. 47. P. 389–395.
5. *Stergar J., Maver U.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2016. V. 77. P. 738–752.
6. *Jiejie Feng, Hao Ding, Guang Yang et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2017. V. 508. P. 387–395.
7. *Ling Nie, Changhua Liu, Jia Wang et al.* // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 616–623.
8. *Wafa M. Algothmi, Narasimha Murthy Bandaru, Yang Y. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2013. V. 397. P. 32–38.
9. *Yanhui Li, Bing Xia, Quansheng Zhao, Fuqiang Liu et al.* // *J. Environmental Sciences*. 2011. V. 23. Is. 3. P. 404–411.
10. *Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б., Цыганков П.Ю., Иванов С.И.* // *Журн. прикладной химии*. 2017. Т. 90. Вып. 10. 1385–1391.
11. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
12. *Елецкий А.В.* Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191–1231.
13. *Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Жутаева Г.В. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 1. С. 41–51.
14. *Dhanapal V., Subramanian K.* // *Carbohydrate Polymers*. 2014. V. 108. P. 65–74.
15. *Ling Nie, Changhua Liu, Jia Wang et al.* // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 616–623.
16. *Zhao W., Qi, Wang Y. et al.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 990.
17. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
18. *Неймарк И.Е.* Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наук. думка, 1982. 216 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ В 3D И 2D СИСТЕМАХ: ДВИЖЕНИЕ,
МЕХАНИЧЕСКАЯ РАБОТА, ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ. ОБЗОР

© 2021 г. Д. С. Куцыбала¹, А. В. Шокуров¹, С. Л. Селектор¹. *

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: sofs@list.ru

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

DOI: 10.31857/S0044185621050156

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение
2. Обзор литературы
- 2.1. Молекулярные машины
- 2.1.1. Биологические молекулярные машины
- 2.1.2. Синтетические молекулярные машины
- 2.1.3. Внутримолекулярный перенос электрона – редокс-изомерия
- 2.1.4. Другие переключения под действием света
- 2.1.5. Электрохромизм
- 2.1.6. Ионофорные переключатели
- 2.2. Методы формирования 2D наноразмерных материалов
- 2.3. Методы исследования наноразмерных систем
- 2.3.1. Электрохимические методы
- 2.3.2. Электронная спектроскопия
- 2.3.3. Рентгеновские методы исследования молекулярных переключений
3. Заключение

1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность использования молекулярных материалов и отдельных молекул как активных элементов электроники уже давно привлекает внимание исследователей различных областей науки. Примеры сверхкомпактной микроскопической записи информации в биологических системах просто поразительны. При этом разные виды информации не просто записываются, они видоизменяются и используются. Биологические клетки, несмотря на свои малые размеры, выполняют очень разнообразные и весьма активные действия: изменение своей собственной формы, выработка различных веществ, транспортировка, самосборка, а также целый ряд других достаточно

сложных операций. До недавнего времени трудно было даже представить возможности человечества в случае изготовления микроскопических объектов, которые способны осуществлять подобные действия.

Учитывая успех машин человечества в макро-микромире, от колеса каменного века до современного смартфона, перспектива того, что однажды нашей целью станет достижение максимального уровня миниатюризации, была неизбежна. Однако для того, чтобы эта область начала активно развиваться, потребовалось некоторое время для овладения достаточным мастерством в сфере необходимой синтетической и супрамолекулярной химии и связанной с ней физики.

Как известно, в 2016 г. Нобелевскую премию по химии “за проектирование и синтез молекулярных машин” получили Жан-Пьер Соваж (Jean-Pierre Sauvage), Бернард Феринга (Bernard Lucas Feringa) и Фрезер Стоддарт (James Fraser Stoddart).

Жан-Пьер Соваж (Jean-Pierre Sauvage) – французский химик, специализирующийся на супрамолекулярной химии. Не стоит забывать о том, что он является первым химиком, которому удалось синтезировать ряд соединений из класса катенанов, молекулярная структура которых состоит из двух колец, механически сцепленных друг с другом. Данный вид связи называется топологическим.

Фрезер Стоддарт (James Fraser Stoddart) – шотландский ученый, работающий сейчас в США, расширил список соединений с подобными “нехимическими” связями, синтезировав ротаксан. Молекулы класса ротаксанов состоят из длинной цепочки, по которой свободно перемещается кольцо. Благодаря двум крупным конструкциям на концах синтетической цепочки кольцо не может с нее “свалиться”.

Бернард Феринга (Bernard Lucas Feringa) — специалист в области молекулярной нанотехнологии и гомогенного катализа — возглавляет группу химиков, которые первыми разработали и синтезировали молекулярный мотор — молекулу, которая под действием света претерпевала структурные изменения и начинала вращаться подобно лопасти ветряка в строго заданном направлении. В 1999 г. с помощью молекулярных моторов ученому удалось заставить вращаться стеклянный цилиндр в 10 тыс. раз превышавший размер самих моторов.

В настоящее время огромное число ученых исследователей под влиянием идеи миниатюризации активно изучает и разрабатывает новые виды молекулярных устройств. Но мало кто знает, что расцвет нанотехнологии был предсказан Ричардом Фейнманом (Richard Phillips Feynman) еще в 1960 г. на Рождественском обеде Американского физического общества. Речь Фейнмана состоялась еще до того, как химикам стали доступны синтетические методы и аналитические инструменты, которые могли бы дать возможность задуматься о создании “молекулярной машины”. Он считал, что в период 2010–2020 гг. ученые начнут синтезировать подобные биологическим системам соединения, состоящие из одной или двух молекул и способные под воздействием внешних факторов выполнять работу на молекулярном уровне. И, как мы можем видеть, его предсказание оказалось пророческим.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1. Молекулярные машины

С развитием компьютерной техники человечество все чаще задумывается о создании идеальной по своим параметрам и функционалу вычислительной машины. Если только сократить диаметр существующих соединительных проводов до, например, ста атомов, то размер необходимой схемы не будет превышать нескольких тысяч ангстрем. Такие изменения значительно увеличат предел возможностей вычислительных машин. А рост числа элементов приведет к важным качественным изменениям характеристик электронных устройств.

Рассмотрим следующий пример. Мозг человека без особого труда воспринимает многоцветное изображение или лицо другого человека. Следовательно, встает вопрос о создании такого компьютера, который смог бы достаточно быстро считывать изображение и распознавать на нем человеческие лица на разных расстояниях или при разном освещении, взяв за основу микрокомпьютер, заложённый природой в наш мозг. Главное преимущество “человеческого процессора” в том, что число активных элементов в нашей маленькой

черепной коробке значительно превышает число элементов в самых высококлассных компьютерах, когда-либо созданных человеком. А все потому, что элементы нашего мозга имеют микроскопические размеры. И если представить, что человек на основе современной микроэлектроники создал такой компьютер, который обладал бы всеми этими изумительными способностями, он бы, возможно, занимал площадь свыше нескольких десятков гектар, что приведет к ряду существенных проблем. Во-первых, это потребует слишком много материала, поставит проблему выработки тепла и энергопотребления. Во-вторых, такой компьютер будет ограничен определенной скоростью. В конечном итоге, когда наши компьютеры будут становиться более быстрыми, более мощными и все более и более сложными, придется делать их все меньше и меньше.

Возможность осуществления различных операций на микроуровне привлекает все больше специалистов в области физической химии, биологии и инженерии для дальнейшего изучения и реализации таких процессов. Ведь при помощи систем с электрическим или химическим управлением, которые представляют собой изготовленные обычным образом уменьшенные в разы копии “рук” оператора, можно будет легко выполнять разнообразные манипуляции в уменьшенном масштабе. Область применения таких микророботов, а также микромашин может быть довольно широкой — от хирургических операций до транспортировки и переработки опасных материалов. Существенное уменьшение масштабов потребует дальнейших конструктивных изменений и модификаций, но позволит изготовить новые, значительно более совершенные устройства.

Однако, по мере уменьшения размеров мы будем постоянно сталкиваться с очень необычными для макромира, но вполне естественными для микромира физическими явлениями. Все, с чем приходится встречаться в жизни, зависит от масштабных факторов. Кроме того, существует еще и проблема “слипания” материалов под действием сил межмолекулярного взаимодействия, или сил Ван-дер-Ваальса, которые могут приводить к эффектам, необычным для макроскопических масштабов. Например, нано-гайка не будет отделяться от нано-болта после откручивания, а в некоторых случаях будет плотно “приклеиваться” к поверхности. При проектировании и создании микроскопических устройств следует помнить о физических проблемах такого типа.

На сегодняшний день уже существует работающая нанотехнология, базирующаяся на молекулярных машинах, которая выполняет множество необходимых для жизни задач: она называется Биология. Природа богата многообразием различающихся по своим физико-химическим свой-

ствам молекулярных машин, принцип действия и функционирование которых должны служить прототипом для создания схожих по свойствам синтетических наносистем.

2.1.1. Биологические молекулярные машины

Природа имеет свой собственный набор молекулярных машин, который работает веками и с течением времени в ходе естественного отбора подвергался изменениям для оптимизации работы и дизайна. Известные на сегодняшний день молекулярные машины подразделяются на три большие категории – системы на основе белков, на основе ДНК и химические молекулярные двигатели (моторы). Большинство природных молекулярных машин основаны на белках, тогда как молекулярные машины на основе ДНК в основном синтетические. Природа использует белки для выполнения различных задач на клеточном уровне: от перемещения грузов до каталитических реакций, ДНК при этом остается только носителем информации.

Молекулярные моторы на основе соединения, известного как аденозинтрифосфат (АТФ), которое представляет собой нуклеотид с тремя молекулами остатками фосфорной кислоты, играют ключевую роль во всех живых организмах и являются незаменимыми источниками энергии. Суперсемейства белковых молекулярных машин на основе кинезина, миозина и динеина прямо или косвенно зависят от АТФ в качестве движущей силы. Эти машины, которые на протяжении миллионов лет выполняли жизненно важные для организма функции как внутри, так и снаружи клеток, могут быть изолированы от своей естественной среды и рассматриваться как устройства преобразования энергии для генерации сил крутящего момента и движения.

Ведущая роль АТФ в процессе преобразования энергии в живых организмах была доказана Ф. Липпманом еще в 1941 г. [1]. Формируется АТФ в живых клетках с помощью известной молекулярной машины. Аденозиндифосфат (АДФ) и неорганический фосфат-ион, рекомбинация которых с использованием сверхэффективного ферментного моторного узла, так называемой АТФ-синтазы, приводит к образованию АТФ [2]. АТФ-синтаза присутствует в митохондриях клеток животных, в хлоропластах растений, в бактериях и в некоторых других организмах.

На самом деле АТФ-синтаза является комбинацией двух взаимодействующих друг с другом моторов F_0 и F_1 [3]. Оба мотора имеют отдельные структуры и функции. Мотор F_0 в митохондриях животных встроено во внутреннюю мембрану и использует для своей работы ионно-движущую силу. Мотор F_1 , приводимый в действие гидроли-

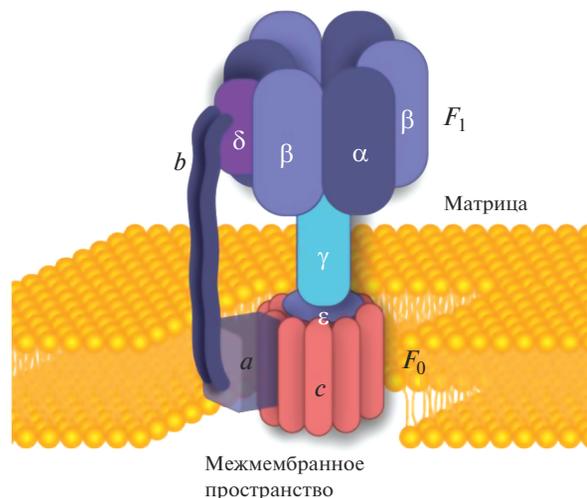


Рис. 1. F_0F_1 -АТФ мотор. Здесь α , β , γ и ϵ – субъединицы мотора F_1 ; a , b , и c – субъединицы мотора F_0 [4].

зом АТФ, состоит из центральной белковой основы, называемой γ -субъединицей, окруженной тремя копиями, каждая из которых состоит из α - и β -субъединиц. Есть δ -субъединицы, прикрепленные к периферии α - β -цилиндра, а ϵ -субъединицы присутствуют в основании γ -субъединиц [4], как показано на рис. 1. Субъединицы a , b , и c , показанные на рис. 1, являются частью мотора F_0 .

Главным образом принцип действия мотора F_1 базируется на изменении состояний каждой из β -субъединиц. β -цилиндры принимают три формы: так называемые O, L и T сайты связывания. Когда субъединица находится в форме O, она каталитически неактивна и имеет очень низкое сродство к связыванию субстратов. В L-форме субъединица слабо связывает субстраты (АДФ и фосфат-ион), хотя каталитически неактивна. В T-форме АДФ и фосфат-ион превращаются в прочно связанный АТФ до тех пор, пока конформационное изменение не преобразует T-сайт в O-сайт, тем самым обеспечивая высвобождение вновь образованного АТФ [5]. Механизм показан на рис. 2.

Конформационное изменение β -субъединиц запускается вращением γ -субъединицы, которая действует как звено, соединяющее F_1 с F_0 . Это было доказано экспериментально в 1997 [6]. В этом эксперименте F_1 была прикреплена к покрытой никелем стеклянной поверхности. К другому концу γ -субъединицы присоединяли флуоресцентно меченую актиновую нить. За вращением можно было наблюдать при помощи флуоресцентного микроскопа. При условии, что сам двигатель имеет диаметр около 10 нм, он мог поддер-

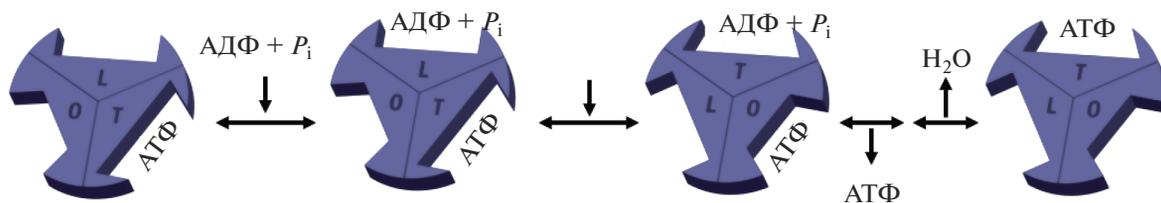


Рис. 2. Механизм изменения связывания F_1 . Здесь P_i – фосфат ион [5].

живать и вращать структуру примерно в сто раз больше. Схема эксперимента показана на рис. 3.

Структура мотора F_0 не так хорошо известна, как структура мотора F_1 , которая была полностью определена и подтверждена экспериментально.

С помощью современных микроскопических инструментов мы рассматриваем клетку не статической средой, а как набор различных движущихся компонентов, приводимых в действие молекулярными машинами. Молекулярные моторы, которые обеспечивают движение молекулярных фрагментов в одном направлении вдоль белковых полимеров (актина или микротрубочек), управляют движениями мышц, а также гораздо меньшими внутриклеточными “грузоперевозками”. В дополнение к двигателям АТФ внутри клетки присутствуют линейные транспортные двигатели, крошечные транспортные средства, известные как моторные белки, которые транспортируют молекулярные грузы [7]. Эти мельчайшие клеточные машины существуют в трех разновидностях: кинезины, миозины и динеины [8]. Грузы могут быть органеллами, липидами, белками и т.д. Они играют важную роль в делении и подвижности клеток.

Существует более 250 кинезиноподобных белков, и они участвуют в столь же разнообразных процессах, таких как движение хромосом и дина-

мика клеточных мембран. Единственная их общая часть – это каталитический фрагмент. У них есть существенные различия в расположении внутри клеток, в их структурной организации и в перемещении, которое они производят [9]. Молекула кинезина была обнаружена только в 1985 году с использованием тестов подвижности [10]. Обычный кинезин – это высокопроизводительный мотор, который может совершать несколько сотен шагов по микротрубочке без отсоединения [11], тогда как мышечный миозин выполняет один шаг, а затем диссоциирует [12]. Подробный анализ и моделирование этих двигателей приведены в [13].

Мышечный миозин, начало исследования которого датируется 1864 г., десятилетиями служил модельной системой для изучения подобной моторики. Молекулярные машины на основе миозина транспортируют грузы по актиновым нитям. Они делают это путем гидролиза АТФ и использования высвобождаемой энергии [14]. Помимо транспорта, они также участвуют в процессе генерации силы во время мышечного сокращения, при котором тонкие актиновые нити и толстые миозиновые нити скользят друг мимо друга. Не все члены суперсемейства миозинов охарактеризованы. Однако об их структуре и функциях известно многое. Например, известно, что АТФ играет большую роль в связанном с миозином мышечном движении вдоль актина [15].

В отличие от миозина, который транспортируется только по актину, семейства белков кинезина и динеина участвуют в транспорте клеточного груза по микротрубочкам [16]. Микротрубочки – это трубочки диаметром 25 нм, состоящие из димеров тубулина, которые в организованном виде присутствуют в клетках живых организмов. Микротрубочки обладают полярностью: один конец – положительный (быстрорастущий), а другой – отрицательный (медленнорастущий) [17]. Кинезины перемещаются от отрицательного конца к положительному концу микротрубочки, тогда как динеины движутся от положительного к отрицательному. Расположение микротрубочек варьируется в разных клеточных системах. В нервных аксонах они расположены продольно так, что их положительные концы направлены от тела

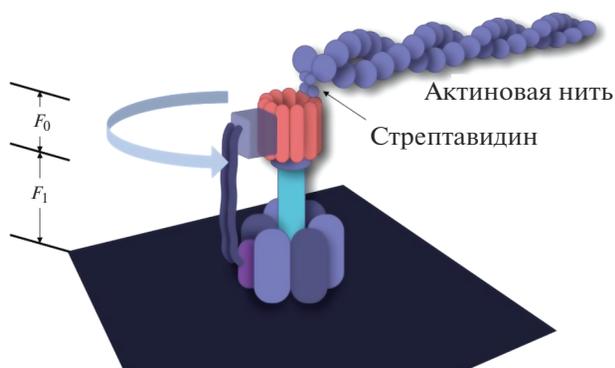


Рис. 3. Механизм движения АТФ мотора [6].

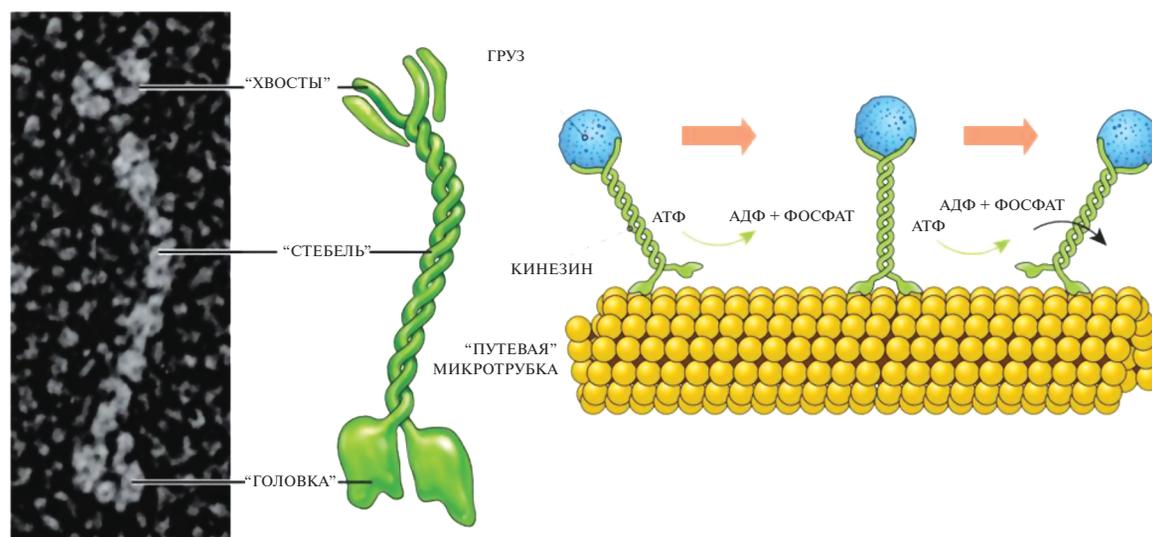


Рис. 4. Молекула кинезина, ее схематичное изображение и механизм действия [20].

клетки в аксон. В эпителиальных клетках их положительный концы указывают на базальную мембрану. В фибробластах и макрофагах они выходят радиально из центра клетки, причем положительный конец выступает наружу [18]. Подобно миозину, кинезин также является двигателем, управляемым АТФ. Одной из уникальных характеристик белков семейства кинезина является их процессивность: они связываются с микротрубочками и буквально проходят по ним многие ферментативные циклы, прежде чем отсоединиться [19]. Кроме того, каждая из глобулярных головок/моторных доменов кинезина состоит из одного полипептида, в отличие от миозина.

Хотя кинезин также является двуглавым линейным мотором, его образ действия отличается от миозина в том смысле, что обе его головки выполняют совместную, хорошо скоординированную работу. Каждая из головок находится рядом с микротрубочкой в исходном состоянии и несет одну молекулу АДФ (рис. 4). Как только сила связывания моторных головок с микротрубочкой ослабевает, она теряет свою молекулу АДФ. Другая молекула АТФ заменяет молекулу АДФ, что приводит к конформационному изменению молекулярного мотора и способствует его дальнейшему продвижению по микротрубочке. Следовательно, движущей силой кинезина является последовательный гидролиз АТФ в двухмоторных головках.

Динеин был открыт в 1965 г. [21] и существует в двух формах: цитоплазматической и аксонемной. Поскольку динеин представляет собой более крупную и сложную структуру, чем другие

моторные белки, принцип его действия не так хорошо известен. Однако механизм его работы схож с процессами, протекающими в молекуле кинезина. Движение головки динеина сопровождается разложением молекулы АТФ и высвобождением молекул АДФ и фосфат-иона.

Изучение биологических молекулярных машин, их дизайна и принципа действия спровоцировало здоровый интерес к методам воссоздания подобных наноразмерных соединений — синтетических молекулярных машин с похожими физико-химическими свойствами для осуществления механической работы на молекулярном уровне.

2.1.2. Синтетические молекулярные машины

Взяв за основу внешний вид и принцип работы макроскопических машин, ученым удалось воссоздать различные типы молекулярных механизмов. Сборка таких машин и устройств понятна с точки зрения их макроскопических аналогов, однако недостаток этого подхода заключается в том, что многие механические принципы, на которых основаны сложные макроскопические машины, не подходят для молекулярного мира.

Альтернативным путем развития синтетических молекулярных машин является изучение уже существующих нанотехнологий в биологии. Потенциальное преимущество этого биомиметического подхода связано с тем, что такие конструкции явно хорошо подходят для функциональных машин, работающих на наноуровне, даже когда они ограничены, как природа, использованием только около 20 различных строительных блоков (ами-

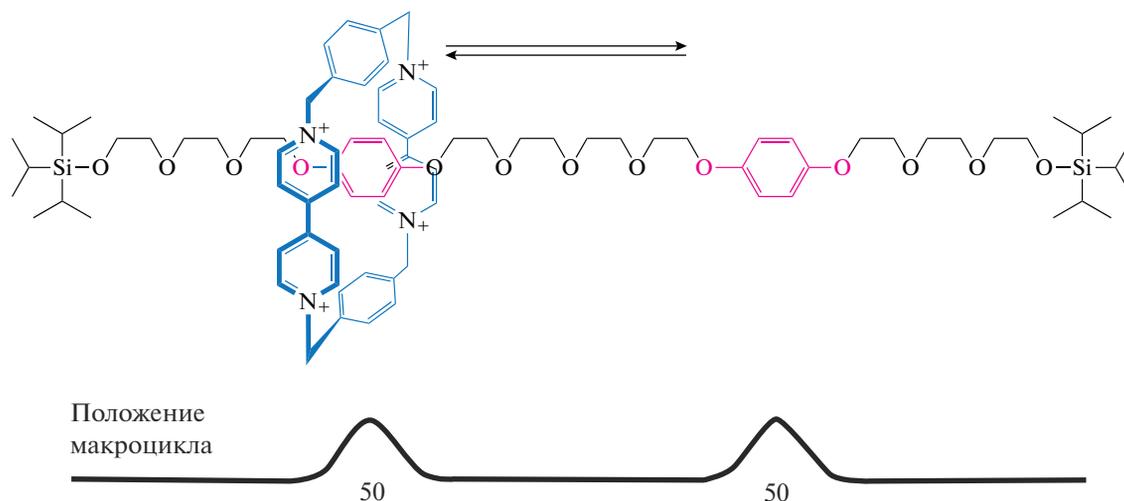


Рис. 5. Первый молекулярный челнок, который перемещается вперед–назад между двумя идентичными станциями связывания, а именно гидрохиноновыми звеньями, симметрично расположенными в цепочке полиэфирной нити, на концах которой зафиксированы триизопропилсилильные группы в качестве объемных молекулярных стопперов [22].

нокислот). Однако, главная проблема в реализации этой второй стратегии заключается в том, что единственный “учебник”, которому мы должны следовать, неясен. Природные биологические машины настолько сложны, что зачастую трудно разобраться в причинах динамики отдельных деталей машин. Как и почему каждый пептидный остаток движется так, как он движется, чтобы кинезин шел по микротрубочкам; какие конформационные переходы, водородные связи и сольватационные изменения необходимы для осуществления транспорта? Тем не менее, подражание биологическим системам, безусловно, не единственный способ достижения сложной функциональности: компьютерные микросхемы, не смотря на свое сходство с нашим мозгом, совсем не влажные и не основаны на углероде, а изготовлены из кремниевых пластин. Возможно, наиболее продуктивные решения будут найдены, если мы не будем слепо подражать ни одному из этих “природных” подходов.

Во многом наука о искусственных молекулярных механизмах началась с изобретения Дж. Фрейзером Стоддартом (J. Fraser Stoddart) “молекулярного челнока” в 1991 г. (рис. 5) [22]. В этом ротаксане кольцо, механически заблокированное на оси стерически большими “пробками”, перемещается между двумя предпочтительными точками связывания (двумя гидрохиноновыми звеньями) за счет случайного теплового движением.

Используя две разных потенциальных точки связывания, или “станции”, относительное сродство к кольцу которых можно переключать, группы Стоддарта и Кайфера (Kaifer), возможно, изобрели первый искусственный молекулярный механизм движения (рис. 6) [23]. В примере, при-

веденном на рис. 6, катионное кольцо предпочитает находиться над бензидиновой группой, а не над бифенольным центром только до момента протонирования, или электрохимического окисления бензидиновой “станции”, что делает бифенольную группу более предпочтительной точкой связывания для катионного кольца, вызывая тем самым полное смещение кольца вдоль дорожки. Эта система представляет собой первый пример контролируемого переключения положения кольца вдоль молекулярной дорожки.

Группа Стоддарта внесла свой вклад в разработку и многих других процессов и стратегий для синтеза и сборки ротаксанов и катенанов, в период 1992–2007 гг., а также изобрела множество различных способов переключения между положениями компонентов в архитектурах ротаксана и катенана с различными внешними стимулами такими, как свет, электрохимическое воздействие, изменение pH или полярности среды, связывание катионов, связывание анионов, изменение температуры, обратимое образование ковалентных связей и т.д. Следующим ключевым шагом был поиск условий, в которых изменения положения компонентов молекулярной машины приводили бы к выполнению полезной работы, и методов регистрации таких изменений.

В 1999 г. появились две статьи, посвященные контролю направленного вращательного движения [24, 25]. Группа Келли (Kelly) использовала химические реакции образования уретана с последующим гидролизом, чтобы сместить вращение триптиценового остатка на 120° в одном направлении [24] (рис. 7). К сожалению, им так и не удалось наложить этот метод на систему, в которой происходило бы направленное вращение на 360°.

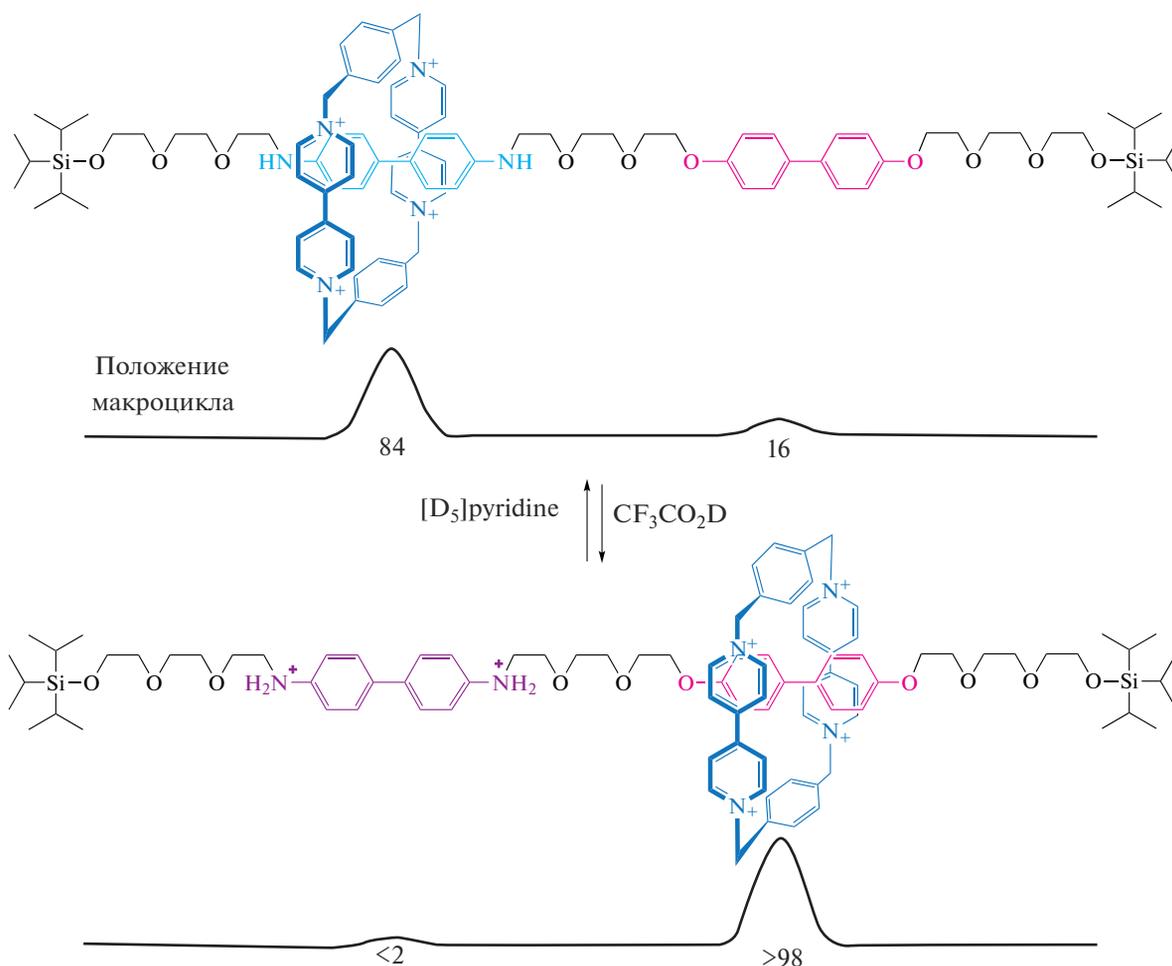


Рис. 6. Первый переключаемый молекулярный челнок. В состоянии равновесия катионное кольцо занимает преимущественно бензидиновую станцию. Протонирование или электрохимическое окисление приводит к молекулярному переключению, в результате которого катионное кольцо располагается преимущественно над бифенольной станцией [23].

Однако в статье, которая последовала за этим, описана стерически затрудненная молекула алкена, в которой компоненты при облучении светом вращаются вокруг алкеновой оси. Эта молекула, полученная группой Б. Феринги (B. Feringa), была первым примером синтетического вращательного молекулярного мотора (рис. 8). Мало того, что этот элегантный дизайн обеспечивает полное

вращение одной половины молекулы на 360° относительно другой, такой мотор непрерывно действует до тех пор, пока соединение облучается

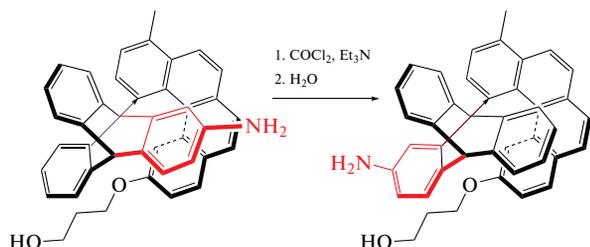


Рис. 7. Химическое приведение в действие направленного вращения остатка триптицена на 120° [24].

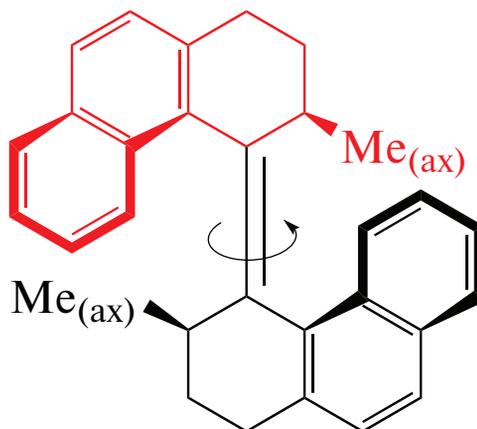


Рис. 8. Роторный молекулярный двигатель [25].

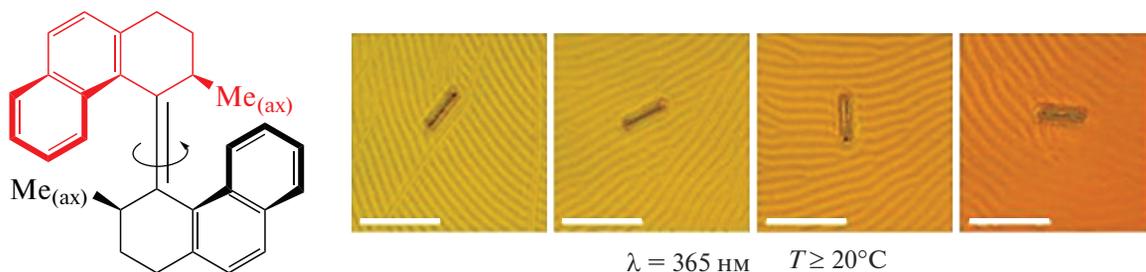


Рис. 9. Вращение макроскопического объекта с помощью молекулярной машины. На фото стеклянный стержень, вращающийся на жидком кристалле во время облучения ультрафиолетовым светом. Кадры 1–4, сняты с интервалом 15 с, они показывают повороты стержня по часовой стрелке на 28° (кадр 2), 141° (кадр 3) и 226° (кадр 4) относительно положения на кадре 1. Масштабная линейка, 50 мкм [27].

фотонами и находится выше критической температуры.

В течение следующего десятилетия было сделано много структурных улучшений для этого типа молекул-двигателей, которые позволили резко увеличить скорость вращения [26] и использовать их для выполнения таких задач, как вращение макроскопического объекта на поверхности жидкокристаллической среды (рис. 9) [27].

Задачи, для выполнения которых необходимы молекулярные машины, также требуют детального рассмотрения и систематизации. Все существующие синтетические молекулярные машины можно разделить на три группы:

1) Молекулярные машины, способные выполнять механическую работу — “молекулярные мышцы”

Использование контролируемого движения на молекулярном уровне для создания силы в макроскопическом мире является привлекательной задачей для молекулярных машин потому, что именно так работают мышцы. В 2005 г. группы Ли

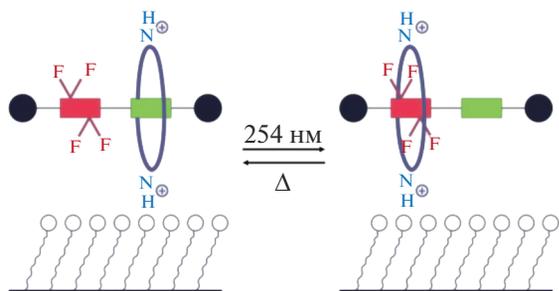


Рис. 10. Светочувствительная поверхность на основе переключаемых фторированных молекулярных челноков. После облучения светом с длиной волны 240–400 нм ротаксаны изомеризуются, вызывая смещение молекулярного кольца, которое инкапсулирует фторалкановое звено, делая поверхность более полярной [28].

(Leigh) и Стоддарта (Stoddart) продемонстрировали принцип действия искусственных молекулярных машин, способных выполнять механическую работу. Группа Ли использовала светочувствительный челнок поверхностно-связанного ротаксана, который позволил управляемо “открывать” и “скрывать” (прятать) фторуглеродную часть молекулярного ансамбля и тем самым управлять характеристиками смачиваемости поверхности, покрытой этим соединением. Изменение смачиваемости используется для продвижения капли вдоль поверхности и даже вверх по склону против силы тяжести (рис. 10) [28].

В другой работе группа Стоддарта использовала сжатие ротаксана в качестве молекулярного привода для изгиба золотого микроантислевера (рис. 11) [29].

2) Молекулярные машины, способные к молекулярному синтезу

Одно из ключевых применений молекулярных машин в биологии — это конструирование других молекул. В 2013 г. был изобретен искусственный низкомолекулярный аппарат, который собирал трипептиды определенной последовательности, путешествуя по дорожке, загруженной аминокислотными строительными блоками (рис. 12) [30].



Рис. 11. Вызванное окислением сокращение межкольцевого расстояния создает растягивающее напряжение, которое передается на нижележащий субстрат через “тросы”. В результате совокупное воздействие произвольно ориентированного ансамбля молекулярных мышц на субстрат приводит к его механическому изгибу. Данное механическое воздействие является обратимым [29].

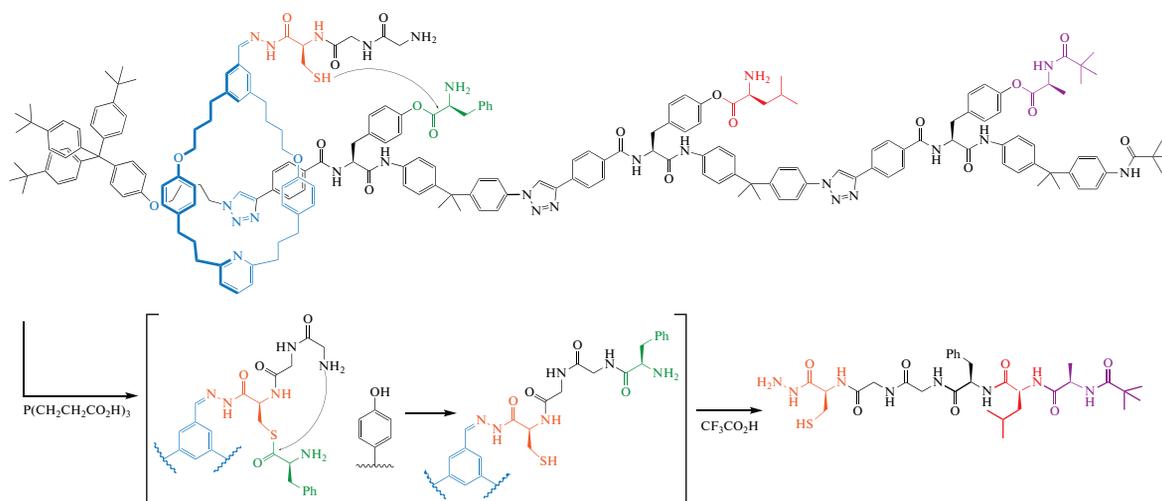


Рис. 12. Создание молекул с помощью молекулярных машин: искусственный синтезатор молекулярных пептидов [30].

Это очень примитивный аналог задачи, выполняемой рибосомой в клетках, но, возможно, один из самых сложных, выполняемых искусственной молекулярной машиной на сегодняшний день. Для синтетической молекулярной машины она обладает действительно сложным механизмом работы, требующим интегрированного взаимодействия нескольких функциональных компонентов: “плеча” с регенерируемым каталитическим центром и сайтом удлинения пептида, кольца, которое проходит по дорожке без остаточных взаимодействий между молекулярными фрагментами, а также дорожки с аминокислотными строительными блоками, расположенными в заданной последовательности и разделенными жесткими “прокладками”. Можно ожидать, что в будущем, системы с интегрированным механизмом операций смогут привести к еще более амбициозным и потенциально полезным применениям синтетических молекулярных машин.

3) Молекулярные переключатели для молекулярной электроники

В серии экспериментов группы Стоддарта и Джима Хита (Heath) связали переключаемые ротаксаны и катенаны с электроникой на основе кремния, пытаясь использовать молекулярные челноки в твердотельной молекулярной электронике вычислительного устройства (рис. 13). Кажется бы, нелогично таким гибридным системам конкурировать с кремнием и другими полупроводниками, в которых движение электронов, по сути, происходит в миллиарды раз быстрее, чем изменения положения компонентов в ротаксане. Однако, десятилетие усилий и прогресса завершилось изготовлением и тестированием памяти объемом 160 кбит с плотностью носителей информации в 10^{11} бит см^{-2} на основе монослоя переключаемых ротаксанов в качестве элементов

хранения информации [31, 32]. Вопрос о том, будут ли когда-либо эффективно использоваться ротаксаны в электронике, остается открытым, но важным наследием этой новаторской исследова-

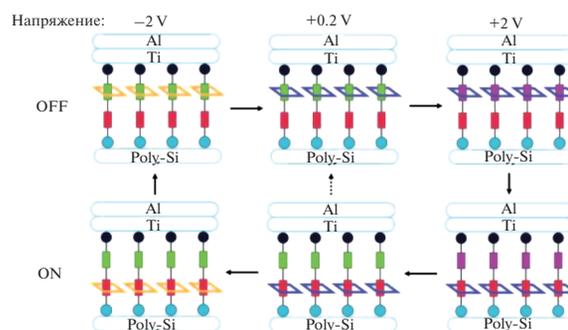


Рис. 13. Ротаксановые гибридные элементы на основе молекулярных переключателей. Схема молекулярной электронной памяти, изготовленная с плотностью 10^{11} бит на см^{-2} . Элементом хранения данных служит монослой бистабильных молекул ротаксана. В центральной верхней части показана конформация системы в основном состоянии (потенциал +0.2 V), которое соответствует конформации с низкой проводимостью или “0”. Механизм переключения включает окисление сайта тетрафульвалена (ТТФ) (зеленый) при приложении положительного напряжения (2 V) до состояния окисления TTF^{+1} или TTF^{+2} (фиолетовый) с последующим перемещением синего кольца с сайта TTF^+ на сайт диосинапталена (красный). Затем при подаче исходного потенциала 0.2 V TTF^+ восстанавливается обратно до состояния окисления TTF^0 с образованием метастабильного соконформера, который является состоянием с высокой проводимостью или состоянием “1”. Это состояние может релаксировать в основное с периодом полураспада около часа или подвергаться электрохимической принудительной релаксации [31] (рисунок адаптирован из [32]).

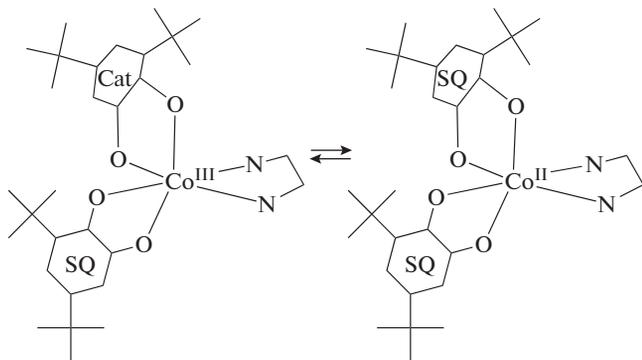


Рис. 14. Редокс-изомеризация комплекса кобальта II–III, впервые показанная Пьерпонтонтом [34].

тельской программы является огромный объем полученных знаний.

Другие типы молекулярных переключателей основаны на использовании процессов, связанных с переносом заряда и лежащих в основе таких явлений как внутримолекулярный перенос электрона, электро-, фото- и ионхромизм. Все эти явления, различающиеся по механизмам индуцирования процесса переноса заряда и по типу самого заряда, требуют более подробного рассмотрения.

Необходимо отметить, что “переключение” молекулярной системы в некоторых случаях приводит к таким изменениям ее свойств (например, линейных размеров), которые могут быть использованы для совершения механической работы.

2.1.3. Внутримолекулярный перенос электрона – редокс-изомерия

Молекулярные системы, демонстрирующие внутримолекулярный перенос электронов, индуцированный различными внешними стимулами, занимают особое место среди систем, поведение которых определяется процессами переноса заряда. Такие соединения, действительно, перспективны для приложений в области разработки наноразмерных устройств хранения и передачи информации. Можно предположить, что в системах, которые характеризуются сосуществованием двух различных электронных конфигураций одного и того же соединения (или/и возможностью переключения между ними), не только движущие силы, перечисленные выше, но и любое физическое воздействие, которое даже незначительно влияет на внутреннюю энергию системы, может сдвинуть динамическое равновесие к преобладанию одного из изомеров.

Рассмотрим общие представления об этом явлении.

Электромерия – это вид изомерии, заключающейся в существовании химических соединений,

которые одинаковы по составу, но различаются способом распределения электронов между атомами и называются электромерами [33]. Одна из групп электромеров носит окислительно-восстановительный характер. Образование таких электромеров, или редокс-изомеров, происходит в результате внутримолекулярного переноса электрона с металлоцентра соответствующего комплекса на лиганд или с одного лиганда на другой.

Толчком для развития исследований в области редокс-изомерных превращений стала работа Пьерпонтонта (Pierpont) в 1980 г. над изменением редокс-состояния кобальта в семихиноновом комплексе (рис. 14) [34].

Явление редокс-изомерии набирает популярность среди исследователей в области физической, органической и супрамолекулярной химии. Ранее описанный и изученный ряд электроактивных хиноновых лигандов, способных к координации металлов, в особенности кобальта и рутения [34–36], пополняют краун-эфир [37], ферроцены [38], тетратиафульвалены [39] и некоторые тетрапиррольные лиганды [40, 41].

Наряду с редкоземельными металлами переменной валентности, такие переходные металлы как рутений [42] и кобальт [34, 43, 44], обладают достаточной редокс-активностью и широко применяются для образования координационных связей в различных комплексах. С экспериментальной точки зрения, наибольший интерес вызывают редкоземельные металлы, которые обладают развитой электронной системой и способностью управляемо изменять валентное состояние в достаточно разнообразном по своим физико-химическим свойствам ряде комплексов [45, 46].

Несмотря на широкий список соединений, способных к редокс-изомеризации, исследовательских работ, посвященных изучению механизмов и движущих сил процессов внутримолекулярного переноса электрона на сегодняшний день крайне мало. Возможно, сложность состоит в подборе оптимального соединения, которое может выступать в качестве редокс-активного лиганда с различными металлами, так как для редокс-изомеризации должны одновременно соблюдаться несколько условий. Во-первых, оба лиганда или один из лигандов и ион металла должны быть редокс-активны; во-вторых, степень ковалентности взаимодействия между ионом металла и электроактивным лигандом должна быть довольно мала; и, в-третьих, энергии их граничных орбиталей должны быть соизмеримы (рис. 15) [47]. Другими словами, для возникновения редокс-изомерии необходимо, чтобы соответствующие редокс-изомеры имели минимальные энергетические различия. Следует отметить, что подобным требованиям соответствуют не только металлокомплексы, в которых перенос электрона осу-

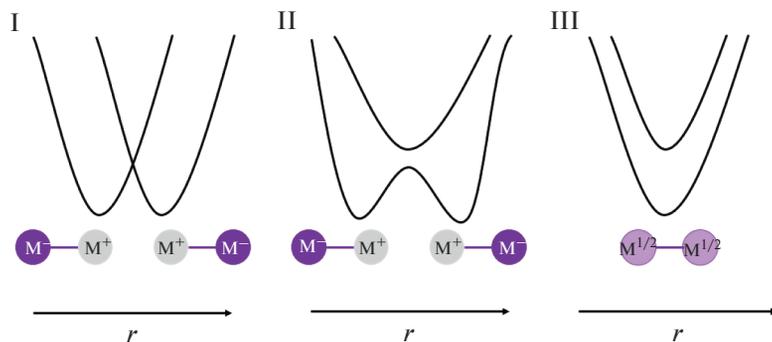


Рис. 15. Кривые потенциальной энергии для систем со смешанной валентностью. Кривые причисляются к трем основным видам в соответствии с классификацией Робина и Дэй [47]. В случае I взаимодействие между редокс-центрами незначительно. В случае III электронное взаимодействие настолько сильно, что рассматриваемый электрон делокализован по всей молекуле. Случай II соответствует системе, где взаимодействие между редокс-центрами недостаточно интенсивно для полной делокализации электрона, но и не настолько слабо, чтобы его можно было исключить; именно в таких системах наблюдается внутримолекулярный перенос электрона [47].

ществляется с мультивалентного иона металла на лиганд и обратно, но и некоторые соединения, в которых редокс-изомеризация осуществляется за счет внутримолекулярного переноса лиганд-лиганд [43] или металл-металл [42].

В настоящее время наиболее изученными факторами, способными индуцировать редокс-изомеризацию химических соединений, являются изменение окружающих условий в растворе (состав растворителя) [34, 35, 48], термическое [36] и фотофизическое воздействия [41], а также рентгеновское облучение [44]. Кроме того, явление редокс-изомерии было обнаружено для монокристаллов некоторых соединений при приложении внешнего давления [49–51]. Тем не менее, если для объемных образцов влияние давления на процессы редокс-изомеризации упоминаются в литературе [49–51], то для планарных систем этот вопрос остается мало изученным. Следует отметить, что, хотя среди потока публикаций можно найти несколько работ, посвященных процессам изомеризации, происходящим на межфазной поверхности [41, 52], в них рассматривается только внутримолекулярный перенос электрона, индуцированный световым облучением в видимом диапазоне. Возможность реализации редокс-изомерных превращений в двумерных системах на межфазной границе под действием латерального сжатия была впервые продемонстрирована в работах нашей лаборатории [46, 53–56].

Другим уникальным способом индуцирования редокс-изомерных превращений является переход химического соединения от объемной фазы раствора к поверхности раздела. Так в исследовательских работах, посвященных изучению этого процесса на примере сэндвичевого краун-замещенного бисфталоцианината церия [53–56], было выявлено, что внутримолекулярный перенос

электрона с лиганда на металлоцентр и обратно, то есть редокс-изомеризация комплекса с участием мультивалентного катиона $\text{Ce}^{3+/4+}$, происходит при нанесении раствора на поверхность воды и последующем сжатии полученного таким образом монослоя. Позднее подобный переход был обнаружен и доказан для аналогичного комплекса европия, валентное состояние которого изменялось от Eu^{3+} в растворе к Eu^{2+} в монослое на поверхности воды [46].

Необходимо подчеркнуть, что описанные в работах [46, 53–56] двухпалубные тетрапиррольные комплексы металлов переменной валентности представляют особый интерес, с точки зрения расширения доступного количества обратимых электрохимических превращений, так как за счет возможности изменения валентного состояния металлоцентра они имеют большее число стабильных редокс-состояний и обратимых переходов между ними [56]. Кроме того, само существование стабильных редокс-изомеров, способных к управляемым взаимопревращениям, связанным с обратимым внутримолекулярным переносом электрона между ионом металлоцентром и лигандом, может представлять значительный интерес для молекулярной электроники, поскольку такие обратимые редокс превращения тетрапиррольных соединений могут сопровождаться изменением не только оптических, но и других, например, электрических и/или магнитных характеристик материала на их основе [56], а также изменением линейных размеров комплексов. Последнее может найти применение при разработке молекулярного мускула [46, 53–56].

Подчеркнем, что супрамолекулярные системы, обладающие способностью к редокс-изомеризации, которая может быть индуцирована различными внешними факторами, привлекают

пристальное внимание мирового научного сообщества. В последние два десятилетия исследования в этом направлении охватывают все больший диапазон различных проявлений данных эффектов, а также все более широкий спектр воздействий, способных их индуцировать [57–60]. Однако, несмотря на широкие перспективы для применения соединений, способных к управляемой редокс-изомеризации, в качестве молекулярных переключателей, эта область остается практически не изученной. Разработка устройств молекулярной электроники на основе редокс-изомерных систем малой размерности, таких как монослои с высокой упорядоченностью активных элементов на границе раздела фаз, остается на стадии подбора перспективных соединений и поиска новых принципов индуцирования изомеризации в планарных системах и способов ее регистрации.

2.1.4. Другие переключения под действием света

Как уже отмечалось выше, воздействие света является важнейшим индуцирующим фактором не только для редокс-изомерных превращений, но и для целого ряда других управляемых переключений на молекулярном уровне. Свет – это универсальный источник энергии, который широко используется в биологических системах, таких как человеческое зрение и фотосинтез у растений. Воздействие излучения вызывает в светочувствительном веществе атомарные перестройки, изменение заселенности электронных уровней, а также другие изменения физико-химических свойств.

Фотохромизм является наиболее изученным и универсальным методом оптических манипуляций. Причем этот термин первоначально относился к явлению индуцированного светом обратимого изменения цвета. В настоящее время термин фотохромизм имеет более обобщенное значение и используется для описания обратимого химического превращения между двумя формами вещества, различающимися соответствующими спектральными характеристиками. При облучении светом наиболее распространенными процессами фотохромизма в таких соединениях являются транс-цис-изомеризация и перициклические реакции. Существуют различные классы органических соединений, которые обладают способностью к фотохромизму, такие как некоторые гидразоны [61, 62], сульфоксиды [63], индиго [64], дигидропирены [65], спиропираны [66] и т.д.

Однако не менее интересным приложением стимуляции светом является область молекулярных машин и переключателей. Внешнее оптическое излучение может действовать не только как кванты энергии в фотохимических процессах, но

и как информационный элемент для мониторинга динамических движений наномашин [67, 68]. Более того, свет может применяться к наномашинам как стимул, исключающий физическое (механическое) воздействие, а его энергию можно контролировать, настраивая длину волны, интенсивность и поляризацию падающего излучения.

Группа Джузеппоне (Giuseppone) описала использование молекулярных роторных моторов с легким приводом для макроскопического сокращения геля под действием света (рис. 16) [69]. При УФ-облучении полимерные цепи свертываются, уменьшая таким образом габаритные размеры гелей миллиметрового масштаба. Приведение такой системы в действие является результатом работы, выполняемой двигателем по скручиванию полимерных цепей и преобразованию нановращения в сжатие в более высоких масштабах.

Воздействие света для реализации молекулярных переключений остается одним из наиболее изученных и популярных стимулов в химии новейших наноматериалов, и ему посвящен ряд современных обзоров [70–72].

2.1.5. Электрохромизм

Не менее перспективным типом молекулярных переключателей для 2D систем является электрохромное переключение, на основе которого разрабатываются электрохромные материалы – материалы, изменяющие свои оптические свойства при приложении к ним электрического напряжения. Актуальность таких систем заключается в том, что электрохромные материалы все более широко используются в оптоэлектронных устройствах различного типа: элементах отображения информации, умных окнах, зеркалах, системах маскировки и т.д.

Электрохромизм в широком смысле определяется как обратимое оптическое изменение в материале, вызванное внешним напряжением, при этом многие неорганические и органические соединения проявляют электрохромизм во всем электромагнитном спектре [73]. В 1961 году Дж.Р. Платтом (J.R. Platt) были продемонстрированы первые примеры электрохромных материалов и устройств [74]. Среди электрохромных материалов оксиды переходных металлов, особенно полупроводниковый оксид вольфрама WO_3 , привлекли к себе наиболее пристальное внимание. Тонкие пленки аморфного или поликристаллического WO_3 были получены вакуумным испарением, реактивным распылением и золь-гель процессом. Если в исходном состоянии пленка полностью прозрачна, то после восстановления катионов WO_3 до M_xWO_3 (где М может быть водородом или щелочным металлом) происходит возникновение интенсивных полос поглощения в видимой области, что делает

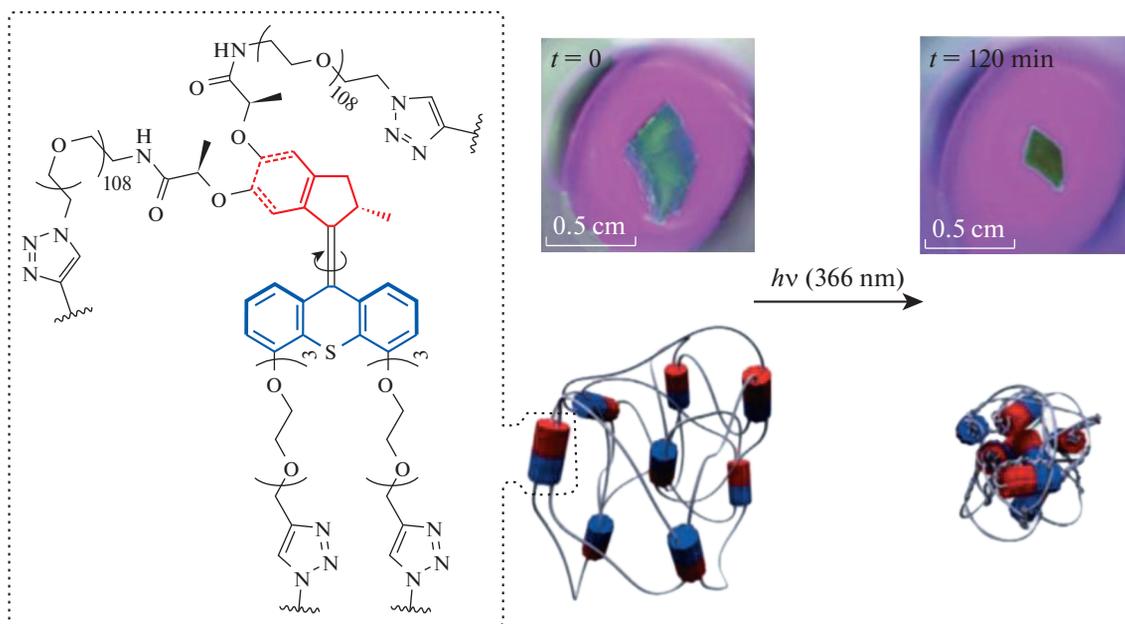


Рис. 16. Преобразование вращательного движения в макроскопическое сжатие полимерного геля под действием света [69].

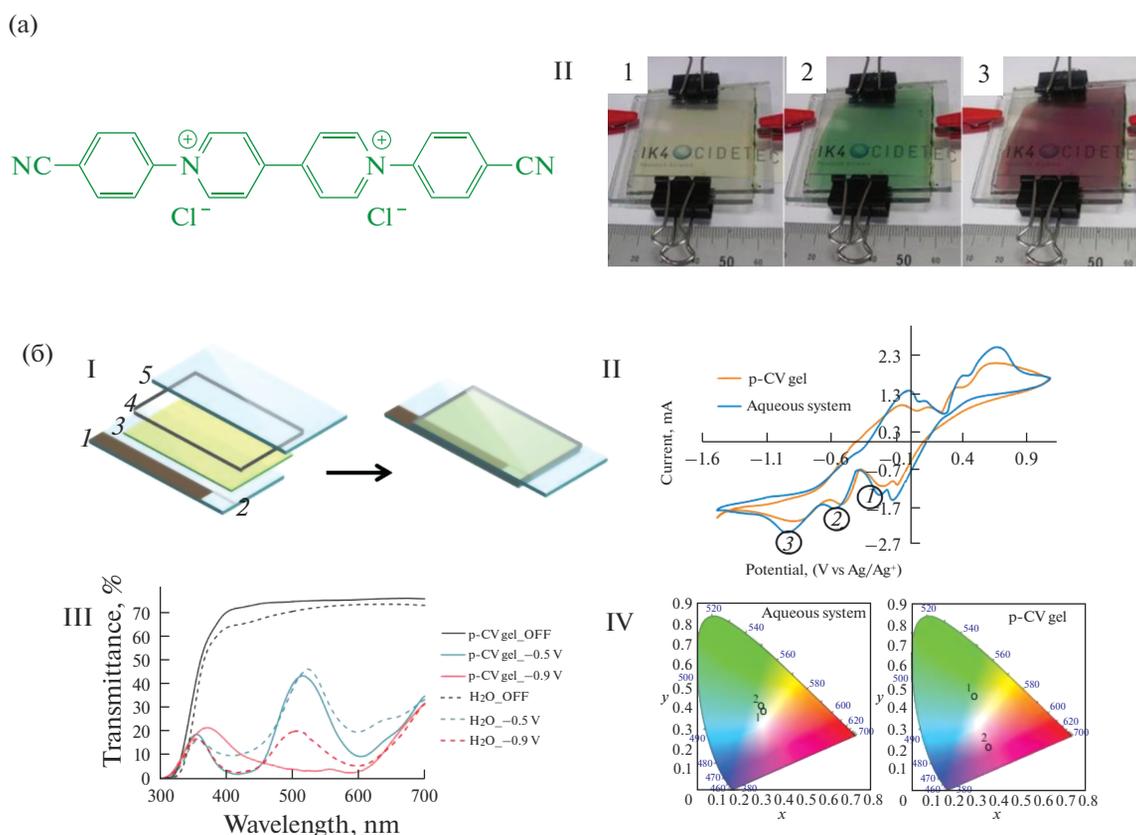


Рис. 17. Типичный пример электрохромного устройства на основе производного виологена, структура которого показана на части рисунка (а, I). (II) фотографии устройства в двухэлектродном исполнении в нейтральном состоянии (1) и при приложении разности потенциалов (2) -1.4 В, (3) -1.8 В. На рисунке (б, I) показана принципиальная схема устройства в трехэлектродном исполнении с гелевым электролитом. (II) Типичные цикловольтамперограммы устройства, (III) спектры пропускания ячейки в нейтральном состоянии и при приложении потенциалов, соответствующих разной окраске, (IV) параметры устройства в координатах цветности CIE $l^*a^*b^*$ (Comission Internationale de l'Eclairage) [рисунок адаптирован из [83] и [79]].

ее катодно-окрашенным материалом. После открытия такого эффекта для тонких пленок оксида вольфрама возможность проявления электрохромных свойств была изучена и для других неорганических материалов, таких как берлинская лазурь, оксиды V, Mo, Nb и Ti (катодное окрашивание) и оксиды Ni, Co и Ir (анодное окрашивание) [75].

Новый толчок к исследованиям электрохромных переключений дало открытие электрохромных соединений, включающих органические молекулы, такие как виологены. Материалы на их основе в нейтральном состоянии прозрачны, а при одноэлектронном восстановлении виологена образуется ярко окрашенный и исключительно стабильный катион-радикал. Тонкопленочный электрохромизм наблюдается для поливиологенов и N-замещенных виологенов [76–79]. Сопряженные полимеры – это третий класс электрохромных материалов, которые приобрели популярность благодаря простоте обработки, быстрому времени отклика, высоким оптическим контрастам и способности изменять свою структуру для создания многоцветных электрохромов. Из ряда сопряженных полимеров наиболее широко изучаются производные политиофена, полипиррола и полианилина [80]. Область применения электрохромов включает различные дисплеи, интеллектуальные окна, оптоэлектронные и зеркальные устройства. Не так давно на основе неорганических оксидов металлов были разработаны прототипы “умных окон” для зданий. Также очень многообещающим типом устройств являются сенсорные датчики для распознавания ионов на основе изменения характеристик хромогенных материалов, что и было продемонстрировано исследователями Национальной лаборатории возобновляемой энергии (National Renewable Energy Laboratory NREL) с использованием WO_3 в качестве датчика молекулярного водорода [81, 82].

Использование явления электрохромизма в качестве инструмента для молекулярных переключений под действием электрического тока, которые могут быть легко зарегистрированы с помощью спектроскопии видимого диапазона, является еще одной перспективной задачей современной химии. С этой точки зрения, макрогетероциклические соединения и их комплексы, для которых характерна яркая окраска и большое число доступных редокс-состояний, представляются особо актуальными.

Отдельного внимания в этой области заслужили порфирины и фталоцианины [84, 85]. Как известно, порфирины и их металлокомплексы демонстрируют наиболее интенсивное поглощение в области от 400 до 500 нм, которое связано с так называемой полосой Soret. Порфирины обладают превосходными электронными и оптическими

свойствами благодаря их большой π -электронной системе [86]. В 2004 г. группа Яхая (Yahaya) разработала электрохромный датчик на основе двух производных металлопорфиринов для обнаружения хлорид-иона [87]. Тонкая пленка на основе металлопорфиринового комплекса продемонстрировала хорошую регенерирующую способность, стабильность после двух циклов электрохимического процесса и время отклика на хлорид-ион в водном растворе около 10 с.

В частности, электрохромные фталоцианины широко используются в качестве тонкопленочных сенсоров для обнаружения оксидов азота [84, 86], нуклеотидов [88] и ряда других аналитов [89].

Как известно, характеристики сенсорного устройства существенно зависят от характеристик самого чувствительного слоя: его размера и морфологии. Сенсоры на основе макроциклических электрохромных соединений в основном отличаются малым временем отклика и большим набором паров органических соединений в качестве аналитов, что указывает на широкие возможности применения таких сенсоров благодаря их структурным особенностям.

В то же время, поиск новых комбинаций на основе известных структурных фрагментов молекулярных рецепторов также является важной задачей супрамолекулярной химии, поскольку, изменяя некоторые фрагменты, которые связывают определяемые ионы или молекулы, можно контролировать способность рецептора к образованию специфических комплексов. Это, в свою очередь, позволяет создавать композиты, обладающие уникальными свойствами. Наиболее изученные примеры таких соединений – это краун- и бутокси-замещенные порфирилаты и фталоцианилаты, в которых заместители являются неотъемлемой частью фталоцианинового макроцикла [90–92].

Причем во многих случаях изменение оптических свойств при взаимодействии с определяемыми ионами или молекулами можно зарегистрировать и без наложения внешнего электрического поля, т. е. в таких системах мы имеем дело с ионохромизмом.

2.1.6. Ионофорные переключатели

Соединения, молекулярные переключения в которых индуцируются взаимодействием с какими-либо ионами и приводят к изменению оптических характеристик системы, называют хромо- и/или флуороионофорами. Например, процесс комплексообразования с металлами в краунированных фрагментах молекул фталоцианина или порфирина легко можно проследить на электронных спектрах и/или спектрах флуоресценции по явным откликам тетрапиррольных составляющих

щих, благодаря которым возможно применение таких соединений в качестве молекулярных оптических датчиков.

В частности, производное фталоцианина, замещенное аза-краун-эфирным блоком, было предложено в качестве сенсора для щелочных и щелочноземельных металлов благодаря его переключаемому флуоресцентному поведению (рис. 18) [93]. В отсутствие катионов рецептор не является флуоресцентным, поскольку его возбужденное состояние релаксирует за счет внутримолекулярного переноса заряда от атома азота краун-эфирной группы к макроциклу фталоцианина цинка. Однако, когда ион щелочного металла связывается с краун-эфирным фрагментом, флуоресценция цинкового металлокомплекса разгорается из-за блокировки внутримолекулярного переноса заряда. В результате в присутствии ионов натрия и калия флуоресценция в растворе тетрагидрофурана усиливалась в 11.5 и 10.5 раз соответственно. Нужно отметить тот факт, что другие катионы щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов не способствовали таким большим значениям разгорания флуоресценции, что обусловлено специфическими характеристиками селективных супрамолекулярных взаимодействий катион – краун-эфир.

Аналогичные эффекты разгорания флуоресценции в присутствии ионов, комплементарных по отношению к краун-эфирному заместителю красителя на основе нафталимида, описаны в работах [94–97].

Возможен и широко используется и другой вариант участия ионофорного заместителя в цепи сопряжения, когда в координационных взаимодействиях с ионом участвуют атомы, входящие в состав сопряженной цепочки (например, атом азота в аза-краун-замещенных красителях при связывании комплементарных катионов металлов). В этом случае вовлечение электронов таких атомов в координационные взаимодействия может привести к обрыву сопряжения и соответствующему значительному гипсохромному сдвигу основной полосы поглощения [98]. Описанный принцип находит широкое применение в сенсорике с использованием в качестве ионофорных групп аза-краун-эфиров [96, 99–102]. Отметим, что такие эффекты могут регистрироваться как для объемных 3D систем, так и для ультратонких пленок, которые обладают целым рядом преимуществ, обусловленных использованием управляемой предорганизации таких наносистем [100–106].

Еще одна разновидность ион-индуцированных молекулярных переключателей основана на специфических взаимодействиях, связанных с кислотно-основным равновесием. Например, благодаря своим амфотерным свойствам тетрап-

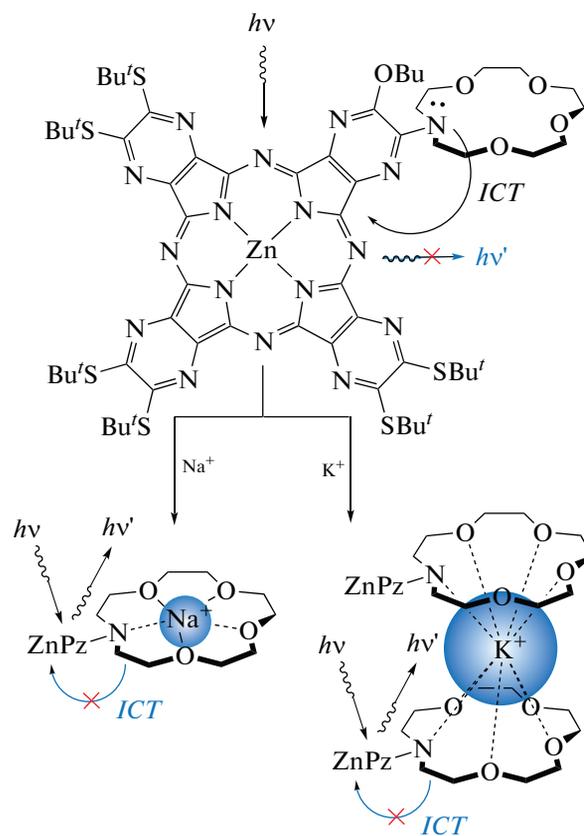


Рис. 18. Аза-краун-фталоцианиновый флуоресцентный сенсор на катионы щелочных металлов и схематическое изображение связывания Na^+ и K^+ , приводящего к усилению флуоресценции [93].

иррольные макроциклы могут участвовать в кислотно-основном равновесии, что отражается на их физико-химических характеристиках, таких как электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции и окислительно-восстановительные потенциалы [107]. В частности, мезо-N-атомы порфиразинов и фталоцианинов могут быть последовательно протонированы в сильноокислых условиях, допустим концентрированной серной кислотой. В отличие от β -замещенных фталоцианинов реакция α -замещения приводит к значительному батохромному сдвигу Q-полосы в ближнюю ИК-область на электронных спектрах поглощения. Дальнейшее последовательное протонирование атомов мезо-азота приводит к еще большему батохромному сдвигу Q-полосы [108].

Этот подход был использован группой из лаборатории новых физико-химических проблем Института физической химии и электрохимии РАН для увеличения числа переключаемых состояний краун-замещенных оксантироцианинов (рис. 19). Было показано, что непериферически замещенный комплекс демонстрирует два различных типа переключения [109]. Он может быть собран в су-

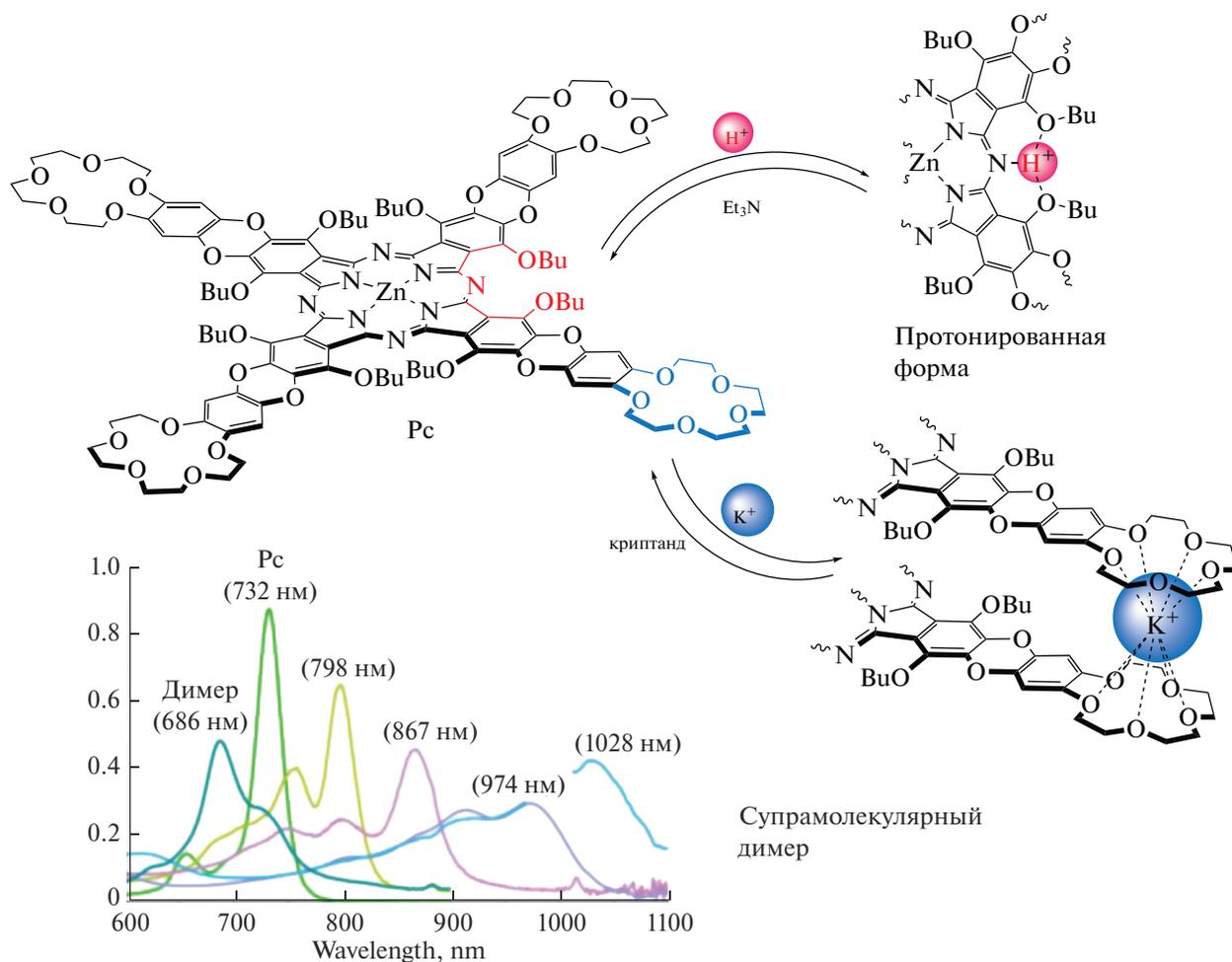


Рис. 19. Центры связывания протонов и катионов в окта-бутоксид-тетра-15-краун-5-оксантироцианинате цинка вместе с электронными спектрами поглощения различных форм, полученных супрамолекулярной димеризацией и протонированием [109].

прамолекулярные димеры в присутствии ионов калия, что сопровождается гипсохромным сдвигом их Q-полос с 732 до 686 нм, или последовательно протонирован добавлением трифторуксусной кислоты. Второй процесс приводит к bathochromному сдвигу Q-полосы комплекса с 732 до 1028 нм. Такой широкий охват спектра поглощения различными формами одного и того же соединения фталоцианина является уникальным, и данный комплекс был назван “молекулярным хамелеоном” из-за впечатляющих изменений его цвета при супрамолекулярной димеризации и протонировании.

Такая уникальная способность производных фталоцианинов к перемене цвета при различных воздействиях, как, например, описанное выше приложение потенциала, в сочетании с возможностью взаимодействия с малыми молекулами, находят применения и в сенсорике.

Тонкие пленки на основе фталоцианинов обладают высокой чувствительностью к воздействиям внешнего электрического поля, причем отклик системы на такие воздействия может существенно изменяться за счет различных физических эффектов, вызываемых в них взаимодействием с молекулами газа, например оксида азота [110]. Механизм такой реакции заключается в координировании молекулы аналита с металлоцентром фталоцианина. Поэтому многочисленные замещенные металлофталоцианины были исследованы на предмет их электрохромных свойств. У фталоцианинатов металлов есть два возможных центра адсорбции аналита: один – это центральный ион металла, а другой – π -электронная система. Причем на окислительно-восстановительные свойства таких соединений может влиять как координация металла и определяемого иона, так и периферийное присоединение дополнительных атомов или групп, которые увеличивают или уменьшают потенциал ионизации.

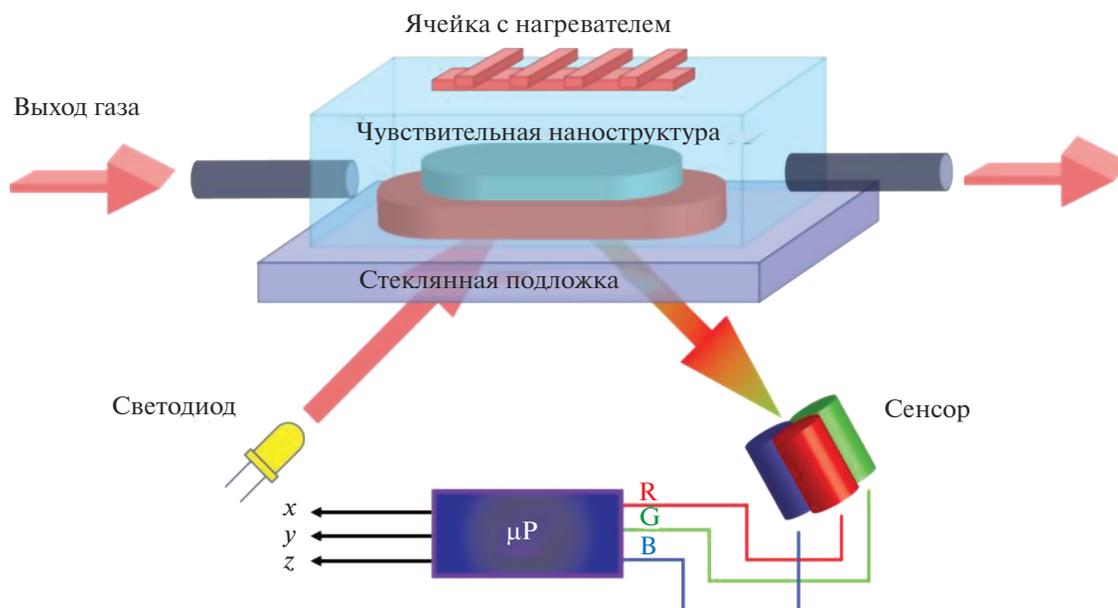


Рис. 20. Схема оптоэлектронной газовой сенсорной системы на основе фталоцианинового металлокомплекса. Датчик цвета определяет интенсивность и изменение цветовых координат RGB (Red-Green-Blue) оптического сигнала в результате воздействия на чувствительную структуру газа определенного типа (в данном случае NH_3). Оптический канал восприятия состоит из трех частей: входной порт, который включает в себя широкополосный источник света, многослойная чувствительная наноструктура, выходной порт, который включает кремниевый датчик цвета, обнаруживающий RGB сигнал. Из-за того, что на чувствительной наноструктуре измерительного канала происходит физико-химический процесс связывания, изменится интерференционный цвет чувствительного элемента и цветовые координаты измеряемого оптического сигнала. По изменению интенсивности оптического сигнала RGB можно измерять концентрацию определенного газа в газовой смеси [111].

Необходимо подчеркнуть, что во многих случаях свойства функциональных материалов на основе соединений, способных к молекулярным переключениям, в значительной степени определяются межмолекулярными взаимодействиями, которые, в свою очередь, зависят от взаимной ориентации молекулярных фрагментов как относительно друг друга, так и относительно материала-носителя [112, 113]. Очевидно, что возможность управления молекулярной ориентацией выгодно отличает планарные 2D системы от 3D материалов и объектов. Данный факт вызывает огромный интерес у специалистов по прикладной химии и стимулирует развитие современных методов формирования высокоорганизованных наноразмерных материалов с заданным взаимным расположением молекул. В первую очередь это относится к ультратонким пленкам – наноразмерным 2D материалам.

2.2. Методы формирования 2D наноразмерных материалов

Выбор того или иного метода формирования ультратонких пленок определяется необходимо-

стью получения конкретных функциональных свойств или обеспечения возможности реализации определенного отклика наноразмерной системы на внешние воздействия [114]. Например, в случаях, когда исследуются электрохромные свойства соединений на поверхности электродов, в основном используются довольно простые способы нанесения, такие как метод полива или метод центрифугирования. Такая технология не требует дополнительной функционализации исследуемых молекул, однако образующиеся пленки не обладают упорядоченностью, что в свою очередь приводит к замедлению полной электрохимической конверсии молекул на поверхности электрода из одного состояния в другое. С этой точки зрения важно развитие методов, позволяющих добиться высокой степени упорядоченности молекул на границе раздела электрод/электролит, что приводит к формированию систем с более коротким временем отклика и большим числом рабочих циклов.

Одним из подходов к созданию упорядоченных систем на основе переключаемых соединений является метод Ленгмюра-Блоджетт [115–117], который позволяет создавать упорядоченные монослои практически на любых поверхностях за счет

контролируемого переноса монослоев, образованных дифильными соединениями на поверхности раздела вода/воздух. Данная технология широко применяется для создания сенсорных 2D-материалов на основе самых разнообразных молекулярных переключателей, используемых для детектирования различных аналитов как в водной, так и в газовой фазах [118, 119], а также для получения электроактивных материалов [120–122].

В настоящее время технология формирования наноразмерных материалов на основе тонких пленок толщиной в одну молекулу, полученных из монослоев Ленгмюра, вызывает огромный интерес у исследователей, работающих в области супрамолекулярной химии и не только. Были изучены характеристики монослоев и ультратонких пленок на основе самых разнообразных функциональных соединений и разработаны подходы, позволяющие направленно изменять характеристики формируемых 2D материалов. Показано, что в качестве управляющих факторов для этого можно использовать не только концентрацию формирующего раствора, температуру и поверхностное давление в монослое, но и состав субфазы, на которой он сформирован [100, 101, 112, 123–125].

Интересно отметить, что сжатие монослоя на поверхности субфазы во многих случаях сопровождается не только сближением молекул в монослое, но и существенными изменениями их расположения относительно подложки, а, следовательно, и друг относительно друга. Например, результаты, представленные в работах [126–129], показали, что молекулы в монослоях, полученных из растворов комплексов двухпалубных фталоцианинов РЗЭ в летучих растворителях, лабильны и под действием подвижных барьеров меняют ориентацию плоскостей дисков относительно плоскости межфазной поверхности с последующими стекинг-взаимоедействиями. Полученные методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) ультратонкие пленки на основе данных монослоев имеют упорядоченную структуру и в нормальных условиях продолжительное время сохраняют исходную архитектуру.

На основании анализа целого ряда публикаций [100, 101, 112, 125, 130–133] можно достоверно утверждать, что техника ЛБ позволяет получать на твердых подложках монослойные пленки, структура и физические свойства которых соответствуют характеристикам монослоев прекурсоров на водной субфазе.

Другим подходом к созданию интеллектуальных наноматериалов является получение самоорганизованных монослоев на основе тиолированных переключаемых соединений на поверхности золота. Несмотря на сложности, связанные с наличием дополнительных стадий синтеза для вве-

дения тиольных групп, данный метод имеет важное преимущество, связанное с возможностью управления ориентацией молекулярных фрагментов относительно поверхности электрода за счет направленного получения соединений с заданным расположением якорных групп, обеспечивающих необходимую архитектуру наноматериала (рис. 21) [134–137]. Особый интерес, с этой точки зрения, представляют работы, направленные на поиск новых функциональных групп, обеспечивающих закрепление макроциклических соединений на поверхности раздела [138–141].

Еще один метод получения 2D пленок на различных твердых поверхностях – метод послойной сборки подробно описан в разделе 3.2 обзора [114].

2.3. Методы исследования наноразмерных систем

Развитие методов получения организованных ультратонких пленок и все более широкое их применение, в свою очередь, выносят на передний план задачи по развитию методов исследования таких планарных систем. Для изучения наноразмерных структур могут быть применимы практически такие же методы, как и для изучения кристаллических материалов. Однако для этих методов предъявляются повышенные требования к разрешающей способности, которая должна обеспечивать возможность исследовать участки поверхности образцов толщиной в одну или несколько молекул. Таким образом, можно выделить ряд методов структурного и химического анализа, применение которых позволяет учесть специфику наноразмерных материалов.

2.3.1. Электрохимические методы

В общем случае электрохимические методы анализа основаны на зависимости между составом анализируемой системы и ее электрохимическими характеристиками: стационарным потенциалом, потенциалами протекания редокс переходов, электрической проводимостью и др., проявляющимися в процессах, протекающих на поверхности электрода или в ближнем приэлектродном слое.

Аналитическим сигналом электрохимических методов являются: напряжение или разность потенциалов, ток или его интегральная величина во времени – количество электричества, зависимость величины тока от приложенной разности потенциалов или сопротивление. В общем случае при классификации электрохимических методов по типу аналитического сигнала обычно выделяют: потенциметрические, амперометрические, кулонометрические, вольтамперометрические и электрогравиметрические [142].

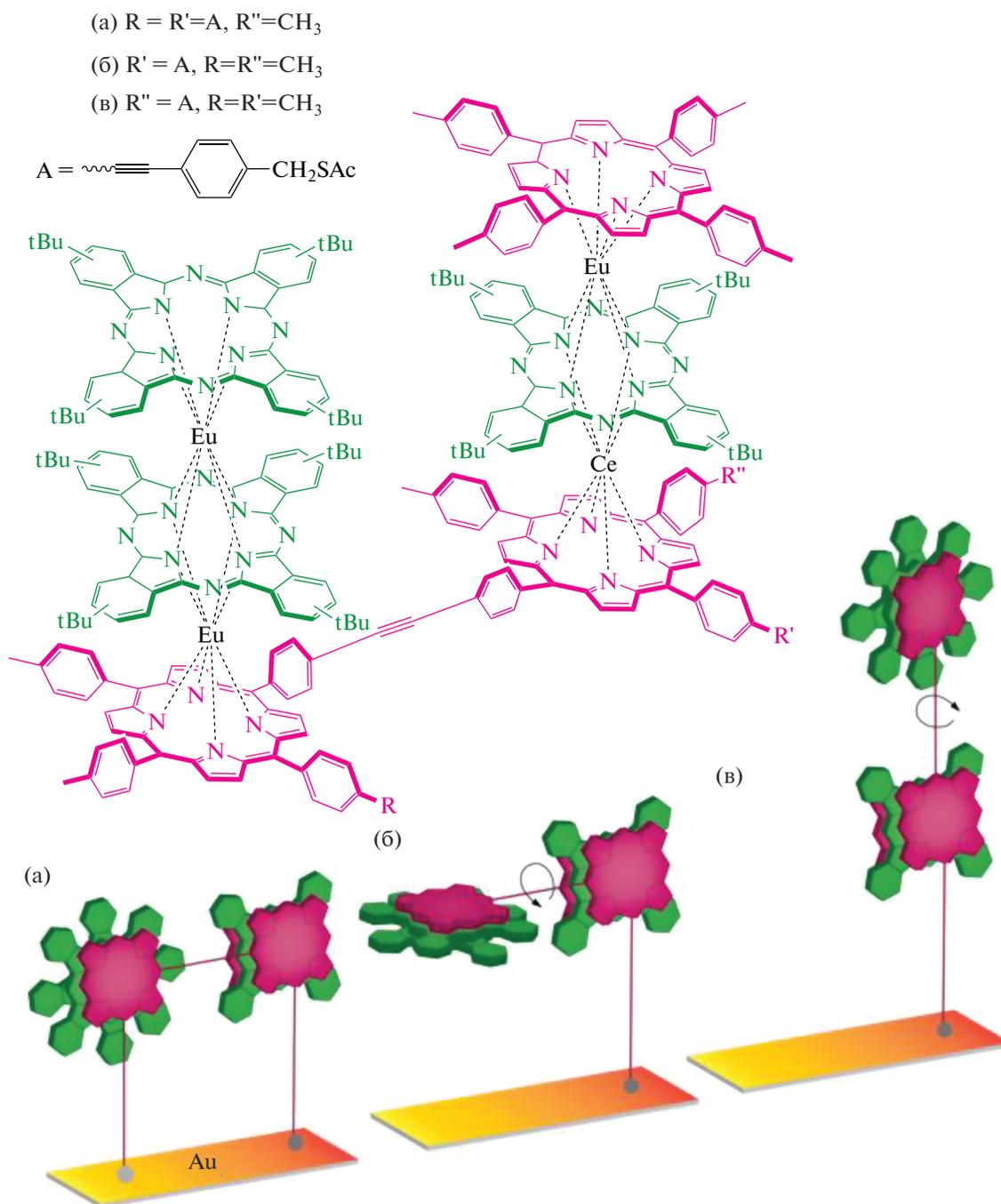


Рис. 21. Архитектура слоев, полученных методом самосборки на поверхности раздела, на основе сэндвичевых комплексов тетрапирролов [134].

С точки зрения исследования и эксплуатации молекулярных переключателей (как одиночных молекул, так и их ансамблей различной природы), наиболее распространенным и информативным электрохимическим методом остается вольт-амперометрия. Регистрация электрического тока, протекающего в трехэлектродной ячейке при при-

ложении закономерно изменяющегося потенциала, позволяет одновременно получить информацию о качественном и количественном составе пробы, компоненты которой восстанавливаются и/или окисляются на электроде, а также о характере электродного процесса [142]. Данный метод широко используется не только для управления

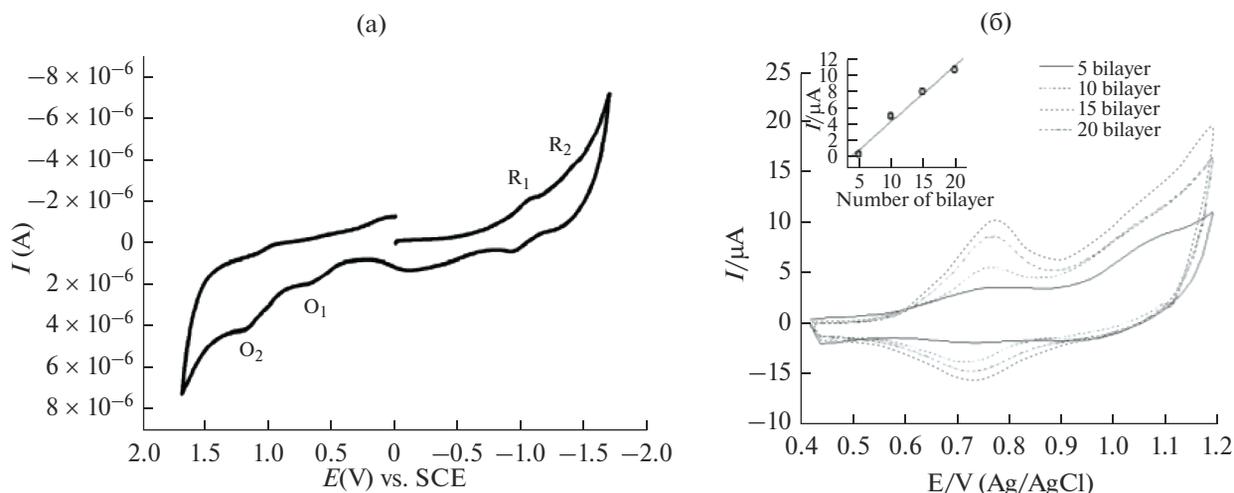
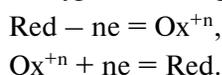


Рис. 22. Циклические вольтамперограммы для (а) краун-замещенного фталоцианината цинка [150] и (б) пленок того же соединения с различным количеством мономолекулярных слоев [151].

молекулярными переключениями в исследуемых объектах, но и для фиксации происходящих при этих переключениях изменений. Регистрируемые при этом пиковые величины силы тока и соответствующие им значения напряжения могут служить характеристиками того или иного состояния молекулярного переключателя [143–148].

В настоящее время существует достаточно большое количество различных вольтамперометрических методов анализа, применимых к исследованию как растворов, так и тонких пленок, нанесенных на поверхность рабочего электрода. Их, в свою очередь, можно классифицировать по нескольким параметрам: по типу индикаторного электрода, по направлению развертки, по способу наложения потенциала, по способу представления вольтамперограмм: прямая и инверсионная вольтамперометрия [142].

Один из наиболее сложных электрохимических методов – это циклическая вольтамперометрия. На сегодняшний день этот метод используется довольно часто, поскольку позволяет получить богатую экспериментальную информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем, таких как, например, аннелированный тетра-тиафульвален фталоцианин [149] или изучить редокс-переходы краун-замещенного фталоцианината цинка (рис. 22а) [150] в том числе в тонких пленках толщиной в одну или несколько молекул (рис. 22б) [151]. Главная особенность этого метода заключается в том, что потенциал изменяется циклически, сначала происходит окисление исследуемого вещества, а затем его восстановление на поверхности твердого электрода (или наоборот) согласно приведенным уравнениям реакций:



В результате в процессе измерений происходит циклическое изменение состояния исследуемого вещества. Графическим отображением происходящих на рабочем электроде электрохимических реакций является циклическая вольтамперограмма, которая состоит из двух ветвей: анодной и катодной. Таким образом, циклическая вольтамперометрия – это совокупность анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов, последовательно проходящих на электроде. Вид вольтамперограммы зависит от многих факторов: особенностей строения двойного электрического слоя исследуемого вещества, геометрии электрода, параметров ячейки и т.д.

Используя электрохимические методы анализа, можно узнать о протекании внутримолекулярных редокс-процессов, об электроактивности наноразмерных систем, степени покрытия электродов и т.д.

Так, например, метод ЦВА активно применяется в исследовании и разработке выше описанных электрохромных наноматериалов, в частности ультратонких пленок фталоцианинатов металлов [152, 153], материалов для модуляции поглощения в ИК-диапазоне [154], и т.д. Для электроактивных САМ, сформированных посредством самосборки, методы электрохимического анализа являются основным инструментом для получения информации о данных системах [141, 155]. Также, вольтамперометрические методы очевидно необходимы при исследовании новых наноматериалов – потенциальных электроактивных соединений [156–159].

С точки зрения молекулярных переключений, методы электрохимического анализа позволяют, во-первых, определить возможность реализации переключений за счет приложения электрическо-

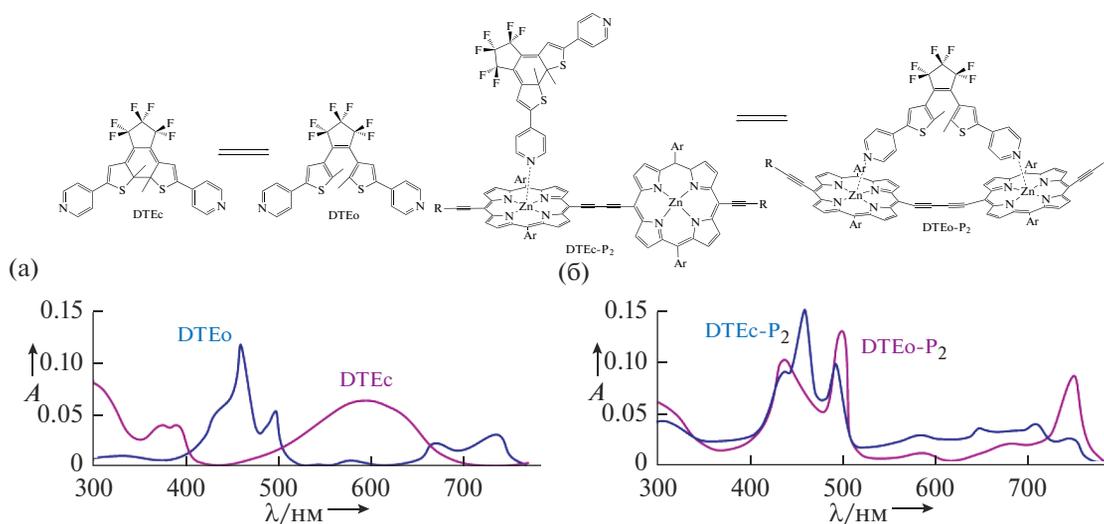


Рис. 23. Спектры поглощения соединений в толуоле [165].

го тока, а во-вторых, определить их скорость и обратимость [155, 160–162].

2.3.2. Электронная спектроскопия

Как известно, электронная спектроскопия охватывает оптические спектры в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного излучения, связанные с переходами между различными электронными состояниями атомов и молекул. Молекулярные электронные спектры исследуются обычно как спектры поглощения или спектры флуоресценции. Электронные спектры поглощения молекул и ионов широко используются для качественного и количественного анализа в химии веществ.

Отметим, что в электронной спектроскопии молекул наряду с электронными переходами между орбиталями одного атома выделяют также переходы с переносом заряда [163, 164], которые представляют собой переходы электрона с орбитали, локализованной в одной части молекулы, на орбиталь, локализованную в другой части молекулы. Такие электронные переходы можно разделить на переходы с внутримолекулярным переносом заряда и переходы в комплексах с переносом заряда.

Изменение структурных характеристик молекулы при введении различного рода заместителей или изменении внешнего молекулярного окружения, взаимодействие с компонентами окружающей среды (аналитами), редокс процессы под действием внешнего электрического тока, изменение температуры и т.д. приводят к сдвигу полос поглощения хромофора и позволяют зарегистрировать и охарактеризовать происходящие изменения.

В работе [165] описан процесс структурного изменения порфиринового димера, вызванный изомеризацией, который, в свою очередь, отражается на спектральных характеристиках самого димера (рис. 23). Аналогичный димер был изучен и в ультратонких 2D системах, где разворот порфириновых макроколец относительно друг друга, также был зарегистрирован с помощью электронной спектроскопии [166].

Очевидно, что широкоизвестный метод электронной спектроскопии поглощения повсеместно применяется для характеристики окрашенных соединений — элементов молекулярных переключателей — в случаях, когда переключения приводят к изменению спектра поглощения. Например, вышеописанное явление электрохромизма, в котором окраска системы меняется при приложении потенциала, очевидно может быть успешно охарактеризовано одновременным применением электрохимических методов и электронной спектроскопии поглощения (так называемые спектро-электрохимические измерения) [84, 152–154].

Следует также отметить, что ряд неортодоксальных модификаций этого классического метода также был разработан для исследования монослоев окрашенных соединений на поверхности раздела фаз [167], определения молекулярной анизотропии в наноразмерных упорядоченных системах [168], измерения поглощения при межмолекулярном переносе заряда в молекулярных системах [169] и так далее.

2.3.3. Рентгеновские методы исследования молекулярных переключений

Все многообразие рентгеновских методов исследования наноматериалов можно разделить на несколько основных групп: рентгеновская дифракция, рентгеноспектральные методы, методы прямой визуализации. Дифракция рентгеновских лучей активно и довольно давно используется для идентификации фаз (рентгенофазовый анализ) и определения кристаллической структуры веществ, в том числе и наноматериалов. Толчком для развития методов рентгеновской спектроскопии (в частности, EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – Рентгеновское Поглощение Тонкой Структуры в Расширенном Диапазоне) и XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure – Рентгеновское Поглощение Краевой Структуры)) послужило появление синхротронных источников, обеспечивающих пучки достаточной интенсивности. Данные методы позволяют исследовать степень окисления и локальное окружение атомов (в пределах нескольких координационных сфер) [170, 171].

При облучении материала рентгеновским излучением возможен ряд процессов: отражение и преломление первичного излучения, поглощение рентгеновских лучей веществом и сопутствующие этому вторичные эффекты, процессы упругого и неупругого рассеяния.

Процессы отражения и преломления не позволяют получить какую-либо информацию о материале, поскольку излучение не взаимодействует с веществом. Эти эффекты широко используются в рентгеновской оптике и монокристалльных монохроматорах [172]. При упругом рассеянии меняется направление импульса падающего излучения, но сохраняется его абсолютная величина и энергия. Следовательно, рассеянное на различных атомах рентгеновское излучение оказывается когерентным, и возможно возникновение дифракции. При наличии в твердом теле трансляционной симметрии появляются дифракционные максимумы в определенных направлениях, что позволяет получать информацию о симметрии элементарной ячейки исследуемого материала. На этом эффекте основаны широко используемые в химии и материаловедении дифракционные методы [173]. Использование этих методов для исследования структуры и организации наноматериалов (в том числе 2D систем) подробно описано в ряде обзоров [174, 175]. В тех случаях, когда молекулярное переключение сопровождается значительными структурными изменениями упорядоченной системы, рентгеновскую дифрактометрию можно использовать для регистрации происходящих изменений и характеристики ее переключаемых состояний.

С другой стороны, в подавляющем большинстве случаев для характеристики состояния отдельных молекул и элементов супрамолекулярных ансамблей, способных к переключениям разной природы, более интересны/применимы методы рентгеновской спектроскопии.

Вещество, облучаемое рентгеновскими фотонами, энергия которых сравнима с энергией ионизации атомов, способно поглощать данное излучение. Как правило, процесс поглощения сопровождается фотоэффектом (выбиванием электронов с основных уровней), в результате чего на внутренних уровнях возникает дырка. Данное состояние крайне неустойчиво и в течение 10^{-15} – 10^{-16} с релаксирует за счет перехода электронов с внешних уровней на освободившееся место. При этом на вышележащих уровнях образуется вакансия, что, в свою очередь, вызывает аналогичные процессы. Излишки энергии при этом теряются за счет процессов рентгеновской флуоресценции и выбивания Оже-электронов.

Таким образом, при поглощении веществом рентгеновского излучения наблюдаются процессы фотоэффекта, выбивания Оже-электронов и рентгеновской флуоресценции. Регистрируемое распределение испускаемых фотонов/электронов по энергии характерно и позволяет получить информацию об электронных уровнях в исследуемом твердом теле. На данных эффектах основаны такие методы как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Необходимо отметить, что данные методы позволяют получить информацию лишь о тонком приповерхностном слое (в несколько атомных слоев). Это обстоятельство снижает возможности их применения к исследованию 3D систем, но обеспечивает высокую информативность для изучения ультратонких пленок.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), или по-английски XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), благодаря высокой поверхностной и элементной чувствительности является одним из наиболее информативных физико-химических методов, позволяющих проводить комплексные исследования пленок наноразмерной толщины. Даже при условии, что толщина пленок не превышает и нескольких монослоев, данный метод позволяет исследовать границу раздела пленка-подложка и реакции, которые протекают там во время температурных и радиационных воздействий.

Метод РФЭС дает информацию как о внешней, так и о внутренней электронной оболочке исследуемых атомов и молекул, уровнях энергии электронов в твердом теле. Для молекул энергии связи электронов во внутренних оболочках обра-

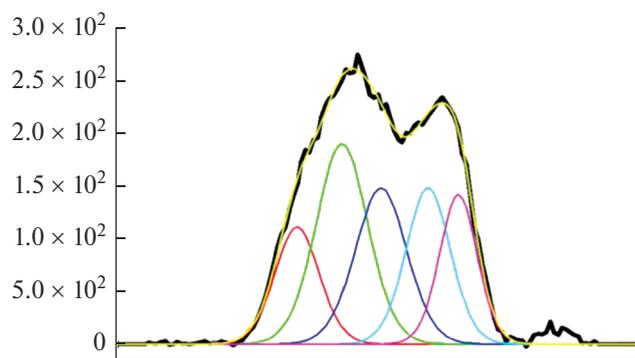


Рис. 24. Спектры РФЭС оксидного слоя, сформированного на титановом образце, с разверткой валентной зоны [176].

зующих их атомов зависят от типа химической связи (химические сдвиги), поэтому РФЭС успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химической связи.

В работе [176] был впервые определен фазовый состав наноразмерных толстых пленок диоксида титана на титановой подложке с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии путем развертки двухпиковой структуры валентной зоны на пять пиков и анализа относительной площади этих пиков. Переключение валентного состояния металлоцентра $\text{Ce}^{3+/4+}$ при редокс-изомеризации соответствующего бисфталоцианината при переходе комплекса из раствора в хлороформе на поверхность раздела воздух/вода было также напрямую подтверждено авторами методом РФЭС [56].

Сам спектр поглощения рентгеновского излучения веществом также чувствителен к строению электронных оболочек атомов и их локальному окружению. На анализе спектра поглощения основаны такие методы, как XANES и EXAFS-спектроскопия.

Спектроскопия XANES (X-ray absorption near edge structure) – отвечает за низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой, которой соответствует энергия фотоэлектронов до ~ 30 эВ, где существенным оказывается многократное рассеяние.

Спектроскопия EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), в свою очередь, отвечает за высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой, где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

На рис. 25 видно, что изменение симметрии (углового распределения) фотонов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на харак-

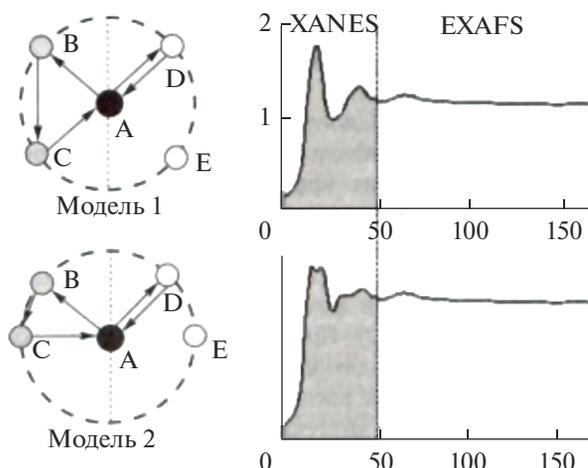


Рис. 25. Сопоставление двух областей рентгеновского поглощения на примере модельного двухатомного или одноатомного вещества. Слева приведены две модели расположения атомов в ближайшей к основному атому координационной сфере.

тер спектра в области XANES, тогда как спектр в области EXAFS остается неизменным.

В работе [177] описывается использование рентгеновской спектроскопии XANES для характеристики электронных конфигураций лантаноидных соединений с валентностью металла 2+, общая формула которых $\text{Ln}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3^{-}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ и

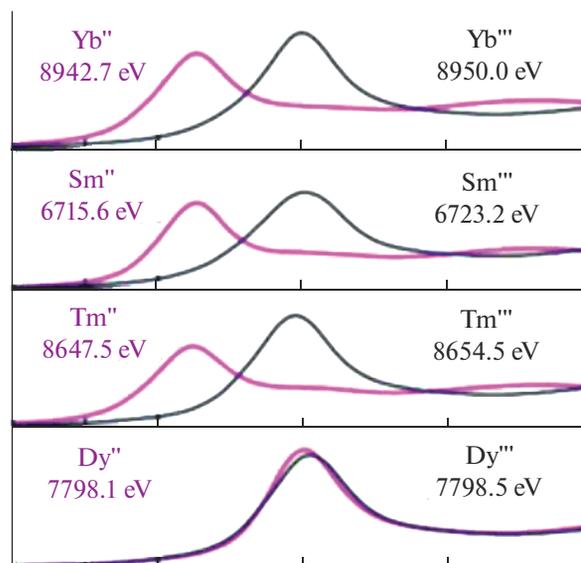


Рис. 26. Спектры XANES, полученные для $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3$ (черный) и $\text{Ln}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3^{-}$ (розовый) для $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Tm}, \text{Dy}$ [177].

Lu. При этом для характеристики проводится сравнение с тщательно подобранной серией стандартов. Спектроскопия XANES была также применена для исследования валентного состояния цериевого металлоцентра гетеролептических фталоцианиново-порфириновых комплексов в зависимости от их строения [178].

Исследования, связанные с молекулярными переключениями, в которые вовлечены атомы металла, например, описанные ранее редокс-изомерные превращения, также хорошо дополняются методами XANES и EXAFS [46, 54, 179, 180], позволяющими, зачастую *in situ*, наблюдать изменения валентности и ближайшего координационного окружения металла в процессе молекулярного переключения. Так, в работе [46] авторами была продемонстрирована редокс-изомеризация комплекса европия, вызванная изменением молекулярной ориентации на границе раздела фаз воздух/вода, что является не только необычным стимулом для индуцирования данного явления, но и первым примером редокс-изомеризации комплекса европия. Применение время-разрешенной версии методики регистрации спектров XANES также позволило зарегистрировать редокс-изомеризацию комплекса кобальта *in situ* под действием импульса света [181]. Ряд других интересных примеров подобных исследований с использованием рентгеновского излучения приведен в обзоре [182].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель данного обзора — показать многообразие возможностей молекулярных переключений: от ферментативных машин в живых организмах до синтетических супрамолекулярных систем, реализованных в самых различных архитектурах и работающих под действием всевозможных внешних факторов. Очевидно, переход к наноразмерным элементам электроники и мультифункциональным системам атомарного масштаба неизбежен с точки зрения дальнейшего развития целого ряда областей науки и техники.

Проведенный анализ литературы показывает, что для дальнейшего расширения потенциальной сферы практического применения принципов молекулярного переключения необходим поиск новых объектов, разработка новых методов характеристики и формирования таких систем, причем наибольший интерес представляют системы с пониженной размерностью. Как продемонстрировано в обзоре, усилия мирового научного сообщества шаг за шагом приближают нас к давней мечте Р. Фейнмана о принципиально новых устройствах, основанных на феноменах, которые имеют место лишь на нано-уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipmann F.* // A Source B. Chem. 1900–1950. 2014. P. 381–383.
<https://doi.org/10.4159/harvard.9780674366701.c141>
2. *Yasuda R., Nojii H., Kazuhiko Kinoshita J. et al.* // FEBS Lett. 1989. V. 253. № 1. P. 289.
3. *Oster G., Wang H.* // Structure. 1999. V. 7. № 4. P. 67–72.
[https://doi.org/10.1016/S0969-2126\(99\)80046-X](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(99)80046-X)
4. *Knowles A.F., Penefsky H.S.* // J. Biol. Chem. 1972. V. 247. № 20. P. 6624–6630.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)44737-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)44737-6)
5. *Walker J.E.* // Rev. ATP Synth. by Rotary Catal. Nobel Lect. 1962.
6. *Noji H., Yasudat R.* // Nature. 1997. V. 386. P. 299–302.
7. *Howard J.* // Nature. 1997. V. 389. № 6651. P. 561–567.
<https://doi.org/10.1038/39247>
8. *Vale R.D.* // J. Cell Biol. 1996. V. 135. № 2. P. 291–302.
<https://doi.org/10.1083/jcb.135.2.291>
9. *Farrell C.M., Mackey A.T., Klumpp L.M. et al.* // J. Biol. Chem. 2002. V. 277. № 19. P. 17079–17087.
<https://doi.org/10.1074/jbc.M108793200>
10. *Vale R.D., Milligan R.A.* // Science. 2000. V. 288. № 5463. P. 88.
<https://doi.org/10.1126/science.288.5463.88>
11. *Howard J., Hudspeth A.J., Vale R.D.* // Nature. 1989. V. 342. № 6246. P. 154–158.
<https://doi.org/10.1038/342154a0>
12. *Finer J.T., Simmons R.M., Spudich J.A.* // Nature. 1994. V. 368. № 6467. P. 113–119.
<https://doi.org/10.1038/368113a0>
13. *Hackney D.D.* // Annu. Rev. Physiol. 1996.
14. *Howard J.* // Nature. 1994. V. 368. № 6467. P. 98–99.
<https://doi.org/10.1038/368098a0>
15. *Huxley H.E.* // Am. Heart J. 1959. V. 58. № 5. P. 777–796.
[https://doi.org/10.1016/0002-8703\(59\)90238-8](https://doi.org/10.1016/0002-8703(59)90238-8)
16. *Howard J.* // Annu. Rev. Physiol. 1996. V. 58. P. 703–729.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ph.58.030196.003415>
17. *Howard J., Hyman A.A.* // Nature. 2003. V. 422. № 6933. P. 753–758.
<https://doi.org/10.1038/nature01600>
18. *Hirokawa N.* // Science. 1998. V. 279. № 5350. P. 519–526.
<https://doi.org/10.1126/science.279.5350.519>
19. *Berliner E., Young E.C., Anderson K. et al.* // Nature. 1995. V. 373. № 6516. P. 718–721.
<https://doi.org/10.1038/373718a0>
20. <https://www.popmech.ru/science/235122-nanoroboty-vnutri-nas-kak-rabotayut-kletki/> [Electronic resource].
21. *Gibbons IR R.A.* // Science. 1965. V. 149. № 3682. P. 424–426.
<https://doi.org/10.1126/science.149.3682.424>
22. *Anelli P.L., Spencer N., Stoddart J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 13. P. 5131–5133.
<https://doi.org/10.1021/ja00013a096>
23. *Bissell R.A., Córdova E., Kaifer A.E. et al.* // Nature. 1994. V. 369. № 6476. P. 133–137.
<https://doi.org/10.1038/369133a0>

24. Kelly T.R., De Silva H., Silva R.A. // *Nature*. 1999. V. 401. № 6749. P. 150–152. <https://doi.org/10.1038/43639>
25. Koumura N., Zijlstra R.W.J., Van Delden R.A. et al. // *Nature*. 1999. V. 401. № 6749. P. 152–155. <https://doi.org/10.1038/43646>
26. Klok M., Boyle N., Pryce M.T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 32. P. 10484–10485. <https://doi.org/10.1021/ja8037245>
27. Eelkema R., Pollard M.M., Vicario J. et al. // *Nature*. 2006. V. 440. № 7081. P. 163–163. <https://doi.org/10.1038/440163a>
28. Berná J., Leigh D.A., Lubomska M. et al. // *Nat. Mater.* 2005. V. 4. № 9. P. 704–710. <https://doi.org/10.1038/nmat1455>
29. Liu Y., Flood A.H., Bonvallet P.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 27. P. 9745–9759. <https://doi.org/10.1021/ja051088p>
30. Lewandowski B., De Bo G., Ward J.W. et al. // *Science*. 2013. V. 339. № 6116. P. 189–193. <https://doi.org/10.1126/science.1229753>
31. Green J.E., Wook Choi J., Boukai A. et al. // *Nature*. 2007. V. 445. № 7126. P. 414–417. <https://doi.org/10.1038/nature05462>
32. Kay E.R., Leigh D.A. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. № 35. P. 10080–10088. <https://doi.org/10.1002/anie.201503375>
33. Bally T. // *Nat. Chem.* 2010. V. 2. № 3. P. 165–166. <https://doi.org/10.1038/nchem.564>
34. Buchanan R.M., Pierpont C.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 15. P. 4951–4957. <https://doi.org/10.1021/ja00535a021>
35. Pierpont C.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 216–217. P. 99–125. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00309-5)
36. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Nevodchikov V.I. et al. // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 10. P. 2434–2436. <https://doi.org/10.1021/ic001449w>
37. Lapierre H.S., Kameo H., Halter D.P. et al. // *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2014. V. 53. № 28. P. 7154–7157. <https://doi.org/10.1002/anie.201402048>
38. Wei J., Diaconescu P.L. // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. № 2. P. 415–424. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00523>
39. Rovira C. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 11. P. 5289–5318. <https://doi.org/10.1021/cr030663+>
40. Kaim W., Schwederski B. // *Pure Appl. Chem.* 2004. V. 76. № 2. P. 351–364. <https://doi.org/10.1351/pac200476020351>
41. Nitahara S., Akiyama T., Inoue S. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 9. P. 3944–3948. <https://doi.org/10.1021/jp046776u>
42. Laye R.H., Couchman S.M., Ward M.D. // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 16. P. 4089–4092. <https://doi.org/10.1021/ic010054p>
43. Lange C.W., Conklin B.J., Pierpont C.G. // *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. № 7. P. 1276–1283. <https://doi.org/10.1021/ic00085a012>
44. Poneti G., Mannini M., Sorace L. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2010. V. 49. № 11. P. 1954–1957. <https://doi.org/10.1002/anie.200906895>
45. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584–10587. <https://doi.org/10.1002/anie.201204452>
46. Shokurov A.V., Kutsybala D.S., Martynov A.G. et al. // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 6. P. 1423–1429. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03403>
47. Robin M., Day P. // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1968. V. 10. P. 247–422.
48. Creutz C., Taube H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1969. V. 91. № 14. P. 3988–3989. <https://doi.org/10.1021/ja01042a072>
49. Gütllich P., Gaspar A.B., Ksenofontov V. et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. V. 16. № 14. P. S1087–S1108. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/019>
50. Roux C., Adams D.M., Itié J.P. et al. // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. № 10. P. 2846–2852. <https://doi.org/10.1021/ic951080o>
51. Caneschi A., Dei A., Fabrizi de Biani F. et al. // *Chemistry*. 2001. V. 7. № 18. P. 3926–3930. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010917\)7:18<3926::AID-CHEM3926>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010917)7:18<3926::AID-CHEM3926>3.0.CO;2-6)
52. Zhao W., Tong B., Pan Y. et al. // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 19. P. 11796–11801. <https://doi.org/10.1021/la901427j>
53. Селектор С.Л., Шокуров А.В., Райтман О.А. и др. // *Коллоидный журн.* 2012. Т. 74. № 3. С. 359–370.
54. Shokurov A.V., Kutsybala D.S., Martynov A.G. et al. // *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. № 3. P. 264–267. <https://doi.org/10.6060/mhc191071s>
55. Селектор С.Л., Шокуров А.В., Арсланов В.В. и др. // *Электрохимия*. 2012. V. 48. № 2. P. 240–256.
56. Selektor S.L., Shokurov A. V., Arslanov V. V. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 8. P. 4250–4258. <https://doi.org/10.1021/jp411936k>
57. Hay M.A., Boskovic C. // *Chem. – A Eur. J.* 2021. V. 27. № 11. P. 3608–3637. <https://doi.org/10.1002/chem.202003761>
58. de Saja J.A., Rodríguez-Méndez M.L. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 116. № 1–3. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.03.004>
59. Vesper B.J., Salaita K., Zong H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 50. P. 16653–16658. <https://doi.org/10.1021/ja045270m>
60. Gottfried J.M. // *Surf. Sci.* 2015. V. 70. № 3. P. 259–379. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>
61. Cvrtila I., Fanlo-Virgós H., Schaeffer G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 36. P. 12459–12465. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03724>
62. Qian H., Pramanik S., Aprahamian I. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 27. P. 9140–9143. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04993>
63. McClure B.A., Abrams E.R., Rack J.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 15. P. 5428–5436. <https://doi.org/10.1021/ja9099399>
64. Huang C.-Y., Bonasera A., Hristov L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 42. P. 15205–15211. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08726>

65. Mitchell R.H., Ward T.R., Chen Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 10. P. 2974–2988. <https://doi.org/10.1021/ja0288136>
66. Kortekaas L., Browne W.R. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 12. P. 3406–3424. <https://doi.org/10.1039/C9CS00203K>
67. Balzani V., Credi A., Venturi M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 6. P. 1542. <https://doi.org/10.1039/b806328c>
68. Credi A., Silvi S., Venturi M. // Molecular Machines and Motors. 2014. P. 1–34.
69. Li Q., Fuks G., Moulin E. et al. // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10. № 2. P. 161–165. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.315>
70. GouletHanssens A., Eisenreich F., Hecht S. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 20. P. 1905966. <https://doi.org/10.1002/adma.201905966>
71. Andréasson J., Pischel U. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. P. 213695. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213695>
72. Šířová-Jungová H., Andrén D., Jones S. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 1. P. 269–287. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00401>
73. Paul M.S. Monk, Roger J. Mortimer, David R. Rosseinsky. Electrochromism: Fundamentals and Applications. 1995. 239 p.
74. Platt J.R. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 3. P. 862–863. <https://doi.org/10.1063/1.1731686>
75. Habib M.A. // Electrochem. 1992. P. 51–62.
76. Palenzuela J., Viñuales A., Odriozola I. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 16. P. 14562–14567. <https://doi.org/10.1021/am503869b>
77. Madasamy K., Velayutham D., Suryanarayanan V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 16. P. 4622–4637. <https://doi.org/10.1039/C9TC00416E>
78. Sun X.W., Wang J.X. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 7. P. 1884–1889. <https://doi.org/10.1021/nl0804856>
79. Alesanco Y., Viñuales A., Rodriguez J. et al. // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 3. P. 414. <https://doi.org/10.3390/ma11030414>
80. Mortimer R.J. // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. № 18. P. 2971–2981. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00046-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00046-8)
81. <https://www.nrel.gov/research/index.html>. [Electronic resource]
82. Argun A.A., Aubert P., Thompson B.C. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 23. P. 4401–4412. <https://doi.org/10.1021/cm049669l>
83. Alesanco Y., Viñuales A., Palenzuela J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 23. P. 14795–14801. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01911>
84. Martynov A.G., Safonova E.A., Tsvadze A.Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 387. P. 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.004>
85. Kutsybala D.S., Shokurov A.V., Kroitor A.P., Martynov A.G., Selektor S.L., Tsvadze A.Yu. et al. // Macroheterocycles. 2021. P. [рукопись принята в печать].
86. Biesaga M. // Talanta. 2000. V. 51. № 2. P. 209–224. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00291-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00291-X)
87. Yahaya M.B., Mat Salleh M., Yusoff N.Y.N. et al. // Proc. SPIE 5276, Device and Process Technologies for MEMS, Microelectronics, and Photonics III, (2 April 2004) P. 422. <https://doi.org/10.1117/12.522857>
88. Basova T., Jushina I., Gürek A. G. et al. // J. R. Soc. Interface. 2008. V. 5. № 24. P. 801–806. <https://doi.org/10.1098/rsif.2007.1241>
89. Rodriguez-Mendez M.L., Antonio de Saja J. // J. Porphy. Phthalocyanines. 2009. V. 13. P. 606–615. <https://doi.org/10.1142/S1088424609000814>
90. Jux N. 2012. Coordination Chemistry of Crown Ether-Porphyrin Conjugates // Handbook of Porphyrin Science. V. 24. P. 181–269. doi:10.1142/9789814397605_0014
91. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. // J. Porphy. Phthalocyanines. 2010. V. 14. № 1. P. 1–40. <https://doi.org/10.1142/S1088424610001799>
92. Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 14. P. 1635–1664. <https://doi.org/10.1134/S0036023614140046>
93. Novakova V., Lochman L., Zajícová I. et al. // Chem. – A Eur. J. 2013. V. 19. № 16. P. 5025–5028. <https://doi.org/10.1002/chem.201300079>
94. Selektor S.L., Shokurov A.V., Revina A.A. et al. // Macroheterocycles. 2015. V. 8. № 2. P. 135–142. <https://doi.org/10.6060/mhc150765s>
95. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Fedorova O.A. et al. // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. № 1. P. 12–14. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2011.01.005>
96. Panchenko P.A., Fedorova O.A., Fedorov Y.V. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. № 2. P. 155–182. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n02ABEH004380>
97. Panchenko P.A., Fedorov Y.V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2018. V. 364. P. 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.003>
98. Ушаков Е.Н.Н., Алфимов М.В.В., Громов С.П.П. // Успехи Химии. 2008. V. 77. № 1. P. 42–59.
99. Mitewa M., Mateeva N., Antonov L. et al. // Dye. Pigment. 1995. V. 27. № 3. P. 219–225. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(94\)00060-F](https://doi.org/10.1016/0143-7208(94)00060-F)
100. Shokurov A.V., Alexandrova A.V., Shcherbina M.A. et al. // Soft Matter. 2020. V. 16. № 43. P. 9857–9863. <https://doi.org/10.1039/d0sm01078b>
101. Shokurov A.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V. et al. // Langmuir. 2018. V. 34. № 26. P. 7690–7697. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01369>
102. Shokurov A.V., Alexandrova A.V., Lukovskaya E.V. et al. // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 560–566. <https://doi.org/10.6060/mhc171140s>
103. Shokurov A.V., Alexandrova A.V., Shepeleva I.I. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. № 1. P. 74–76. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.01.025>
104. Saleem M., Rafiq M., Hanif M. // J. Fluoresc. 2017. V. 27. № 1. P. 31–58. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-1933-x>

105. *Ermakova E.V., Koroleva E.O., Shokurov A.V. et al. // Dye. Pigment. 2021. V. 186. P. 108967. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108967>*
106. *Chang X., Zhou Z., Shang C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 4. P. 1757–1765. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12749>*
107. *Stuzhin P.A. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 1999. V. 3. № 6–7. P. 500–513. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1409\(199908/10\)3:6/7<500::aid-jpp168>3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1409(199908/10)3:6/7<500::aid-jpp168>3.0.co;2-9)*
108. *Donzello M.P., Ercolani C., Gaberkorn A.A. et al. // Chem. – A Eur. J. 2003. V. 9. № 17. P. 4009–4024. <https://doi.org/10.1002/chem.200304929>*
109. *Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 5. P. 2450–2459. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02831>*
110. *Claessens C.G., Blau W.J., Cook M. et al. // Monatshefte fuer Chemie/Chemical Mon. 2001. V. 132. № 1. P. 3–11. <https://doi.org/10.1007/s007060170140>*
111. *Maciak E., Pustelny T., Opilski Z. // Procedia Eng. 2012. V. 47. P. 738–741. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.253>*
112. *Selektor S.L., Shokurov A.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 2. P. 171–203. <https://doi.org/10.1134/S2070205115020161>*
113. *Okada Y., Chiba K. // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 9. P. 4592–4630. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00400>*
114. *Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. [рукопись принята в печать]. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>*
115. *Zhavnerko G., Marletta G. // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 169. № 1–3. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.005>*
116. *Lee I.C., Frank C.W., Yamamoto T. et al. // Langmuir. 2004. V. 20. № 14. P. 5809–5828. <https://doi.org/10.1021/la0361518>*
117. *Kan J., Chen Y., Qi D. et al. // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 13. P. 1755–1758. <https://doi.org/10.1002/adma.201200006>*
118. *Li X., Zhang G., Bai X. et al. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. № 9. P. 538–542. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.210>*
119. *Muramatsu M., Akatsuka K., Ebina Y. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. № 14. P. 6590–6595. <https://doi.org/10.1021/la050293f>*
120. *Gütlich P., Garcia Y., Woike T. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 221. P. 839–879.*
121. *Barszcz B., Bogucki A., Biadasz A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier. 2011. V. 218. № 1. P. 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.12.002>*
122. *Obratsov I., Noworyta K., Hart A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 11. P. 8688–8701. <https://doi.org/10.1021/am501446g>*
123. *Sadullah M.S., Panter J.R., Kusumaatmaja H. // Soft Matter. 2020. V. 16. № 35. P. 8114–8121. <https://doi.org/10.1039/D0SM00766H>*
124. *Kalinina M.A., Golubev N.V., Raitman O.A. et al. // Sensors Actuators B Chem. 2006. V. 114. № 1. P. 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.04.021>*
125. *Selektor S.L., Shcherbina M.A., Bakirov A.V. et al. // Langmuir. 2016. V. 32. № 2. P. 637–643. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04075>*
126. *Selector S.L., Arslanov V.V., Birin K.P. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2008. V. 12. № 3–6. P. 713.*
127. *Selector S.L., Arslanov V.V., Gorbunova Y.G. et al. // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2008. V. 12. № 11. P. 1154–1162. <https://doi.org/10.1142/S1088424608000522>*
128. *Selektor S.L., Sheinina L.S., Shokurov A.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. V. 47. № 4. P. 447–456. <https://doi.org/10.1134/S2070205111040162>*
129. *Shokurov A.V., Selektor S.L., Arslanov V.V. et al. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4–5. P. 358–365. <https://doi.org/10.6060/mhc2012.121106s>*
130. *Ariga K., Yamauchi Y., Mori T. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 45. P. 6477–6512. <https://doi.org/10.1002/adma.201302283>*
131. *Hussain S.A., Dey B., Bhattacharjee D. et al. // Heliyon. 2018. V. 4. № 12. P. e01038. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038>*
132. *Hussain S.A. // arXiv preprint arXiv:0908.1814, 2009. P. 1–9.*
133. *Ariga K. // Langmuir. 2020. V. 36. № 26. P. 7158–7180. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01044>*
134. *Schweikart K.-H., Malinovskii V.L., Diers J.R. et al. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 4. P. 808–828. <https://doi.org/10.1039/b108520d>*
135. *Lu X., Zhang L., Li M. et al. // ChemPhysChem. 2006. V. 7. № 4. P. 854–862. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500492>*
136. *Yasserli A.A., Syomin D., Malinovskii V.L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 38. P. 11944–11953. <https://doi.org/10.1021/ja047723t>*
137. *Gryko D.T., Clausen C., Roth K.M. et al. // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 22. P. 7345–7355. <https://doi.org/10.1021/jo000487u>*
138. *Martin C.A., Ding D., Sørensen J.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 40. P. 13198–13199. <https://doi.org/10.1021/ja804699a>*
139. *Wang L., Polyansky D.E., Concepcion J.J. // J. Am. Chem. Soc. 2019. P. jacs.9b01044. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01044>*
140. *Sosa-Vargas L., Kim E., Attias A.-J. // Mater. Horizons. 2017. V. 4. № 4. P. 570–583. <https://doi.org/10.1039/C7MH00127D>*
141. *Shokurov A.V., Yagodin A.V., Martynov A.G. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 051006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9a5e>*
142. *Плэмбек Д. Электрохимические методы анализа: основы теории и применение. 1985. 504 p.*
143. *Guille-Collignon M., Delacotte J., Lemaître F. et al. // Chem. Rec. 2021. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100022>*
144. *Amatore C., Bouret Y., Maisonhaute E. et al. // Comptes Rendus Chim. 2003. V. 6. № 1. P. 99–115. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00019-5)*

145. *Kaifer A.E., Gómez-Kaifer M.* Supramolecular electrochemistry. 2008. books.google.com.
146. *Chen Q., Sun J., Li P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 43. P. 14242–14245. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09880>
147. *Barcena H.S., Liu B., Mirkin M.V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 21. P. 7652–7660. <https://doi.org/10.1021/ic051048m>
148. *Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V. et al.* // *Chem. – A Eur. J.* 1997. V. 3. № 1. P. 152–170. <https://doi.org/10.1002/chem.19970030123>
149. *Loosli C., Jia C., Liu S.X. et al.* // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. № 13. P. 4988–4992. <https://doi.org/10.1021/jo0501801>
150. *Biyiklioglu Z., Çakir V., Çakir D. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 749. P. 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.079>
151. *Crespilho F.N., Zucolotto V., Siqueira J.R. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2006. V. 1. № 4. P. 151–159.
152. *Selector S.L., Shokurov A.V., Arslanov V.V. et al.* // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V. 48. № 2. P. 218–233. <https://doi.org/10.1134/S1023193512020164>
153. *Basova T., Jushina I., Gürek A.G. et al.* // *J. R. Soc. Interface.* 2008. V. 5. № 24. P. 801–806. <https://doi.org/10.1098/rsif.2007.1241>
154. *Cui B.-B., Tang J.-H., Yao J. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. № 32. P. 9192–9197. <https://doi.org/10.1002/anie.201504584>
155. *Eckermann A.L., Feld D.J., Shaw J.A. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 15–16. P. 1769–1802. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.023>
156. *Morlanés N., Takanabe K., Rodionov V.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 5. P. 3092–3095. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00543>
157. *Xiao Y.-H., Gu Z.-G., Zhang J.* // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 24. P. 12712–12730. <https://doi.org/10.1039/D0NR03115A>
158. *Lin S., Pineda-Galvan Y., Maza W.A. et al.* // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. № 3. P. 514–522. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601181>
159. *Shokurov A.V., Kutsybala D.S., Martynov A.G. et al.* // *Thin Solid Films.* 2019. V. 692. P. 137591. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137591>
160. *Seo S., Kim Y., You J. et al.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2011. V. 32. № 8. P. 637–643. <https://doi.org/10.1002/marc.201000791>
161. *Tang J.-H., He Y.-Q., Shao J.-Y. et al.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. <https://doi.org/10.1038/srep35253>
162. *Liu Z., Ren S., Guo X.* // *Top. Curr. Chem.* 2017. V. 375. № 3. P. 56. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0144-5>
163. *Oquendo L.E., Ehamparam R., Armstrong N.R. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 12. P. 6970–6980. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10301>
164. *Lehtivuori H., Kumpulainen T., Efimov A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 26. P. 9896–9902. <https://doi.org/10.1021/jp8026918>
165. *Kärnbratt J., Hammarson M., Li S. et al.* // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2010. V. 49. № 10. P. 1854–1857. <https://doi.org/10.1002/anie.200906088>
166. *Shokurov A.V., Meshkov I.N., Bulach V. et al.* // *New J. Chem.* 2019. V. 43. № 28. P. 11419–11425. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01807G>
167. *Stuchebrukov S.D., Selektor S.L., Silantjeva D.A. et al.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. № 2. P. 189–197. <https://doi.org/10.1134/S2070205113020044>
168. *Flora W.H., Mendes S.B., Doherty W.J. et al.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 1. P. 360–368. <https://doi.org/10.1021/la0480078>
169. *Kim H.-B., Kim J.-J.* // *Org. Electron.* 2018. V. 62. P. 511–515. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.06.022>
170. *Alagna L., Capobianchi A., Casaletto M.P. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 7. P. 1928–1935. <https://doi.org/10.1039/b1000411>
171. *Chang Y.H., Choi K.H., Ford W.T. et al.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994. № 6. P. 785–788. <https://doi.org/10.1039/C39940000785>
172. *Ceglio N.M.* // *J. Xray. Sci. Technol.* 1989. V. 1. № 1. P. 7–78. <https://doi.org/10.3233/XST-1989-1103>
173. *Warren B.E.* // *J. Appl. Phys.* 1941. V. 12. № 5. P. 375–383. <https://doi.org/10.1063/1.1712915>
174. *Narayanan T., Kononov O.* // *Materials (Basel).* 2020. V. 13. № 3. P. 752. <https://doi.org/10.3390/ma13030752>
175. *Sedigh Rahimabadi P., Khodaei M., Koswattage K.R.* // *X-Ray Spectrom.* 2020. V. 49. № 3. P. 348–373. <https://doi.org/10.1002/xrs.3141>
176. *Krishna D.N.G., George R.P., Philip J.* // *Thin Solid Films.* 2019. V. 681. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.044>
177. *Fieser M.E., Ferrier M.G., Su J. et al.* // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 9. P. 6076–6091. <https://doi.org/10.1039/C7SC00825B>
178. *Bian Y., Jiang J., Tao Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 40. P. 12257–12267. <https://doi.org/10.1021/ja036017+>
179. *Evangelio E., Ruiz-Molina D., Ruiz-Molina D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 2005. № 15. P. 2957–2971. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
180. *Kim S., Bae I.T., Sandifer M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 24. P. 9063–9066. <https://doi.org/10.1021/ja00024a006>
181. *Ash R., Zhang K., Vura-Weis J.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 10. P. 104201. <https://doi.org/10.1063/1.5115227>
182. *Collet E., Guionneau P.* // *Comptes Rendus Chim.* 2018. V. 21. № 12. P. 1133–1151. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.02.003>

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1+612.111

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПИРРОЛА
НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. И. В. Горончаровская^{1, *}, А. К. Евсеев¹, Ю. М. Вольфович², В. Е. Сосенкин²,
М. М. Гольдин³, А. К. Шабанов¹, С. С. Петриков¹

¹Научно-исследовательский институт им. Н.В. Склифосовского, Большая Сухаревская пл., 3, Москва, 129090 Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

³Колледж Глен Окс Коммьюнити, Центerville, MI 49032, Шиммель-роуд, 62249 США

*e-mail: goririna22@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследовано влияние режима электрополимеризации пиррола на поверхности активированного угля (АУ) марки Norit RXS на физико-химические свойства, биосовместимость полученных композитных материалов и их порометрические характеристики. Методом эталонной контактной порометрии было показано, что полипиррол, осажденный на данном АУ, при предварительном контакте с раствором пиррола практически не оказывает влияния на кривые распределения объема пор по размерам получаемых композитов, однако влияет на их гидрофильные свойства: увеличение длительности контакта приводит к увеличению гидрофильности поверхности синтезированных композитов. Впервые обнаружена электрохимическая активность композитов АУ/полипиррол, при отсутствии такой активности у исходного АУ. Обнаруженное явление является доказательством образования на поверхности синтезированных композитов электрохимически активных комплексов предполагаемого состава [поверхностные соединения]/[промежуточные продукты электрополимеризации пиррола]. Существенное влияние микроколичеств полипиррола на поверхности АУ (около 0.13%) на его электрохимические, гидрофильно- гидрофобные и адсорбционные свойства вероятно свидетельствует об электрокаталитических свойствах указанных комплексов на поверхности композитов. Обнаружено также влияние режима электрополимеризации на активность композитов по отношению к клеткам крови.

Ключевые слова: активированный уголь, полипиррол, гемосовместимость, эталонная контактная порометрия, гидрофильно-гидрофобные свойства

DOI: 10.31857/S0044185621050089

1. ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование поверхности активированных углей для придания им необходимых свойств является объектом интереса многих исследователей. Это связано с широкой областью применения активированных углей, в первую очередь в качестве сорбентов – для очистки сточных вод и воздуха, носителей катализаторов [1], для электродов электрохимических суперконденсаторов [2–6] и емкостной деионизации воды [7–11], также в медицине в качестве гемо- и плазмсорбентов для экстракорпоральной детоксикации [12]. При этом к углям – потенциальным биосорбентам выдвигаются особые требования: они должны обладать высокой сорбционной емкостью по отношению к удаляемым веществам, низкой зольностью и, что особенно важно, биосовместимостью [13, 14].

Несмотря на то, что активированный уголь обладает высокими адсорбционными характеристиками, гемосорбенты на его основе часто вступают во взаимодействие с компонентами крови – адсорбируют на своей поверхности не только целевые токсиканты, но и белки плазмы крови, а также травмируют клетки крови, в частности, вызывая гемолиз и образование микротромбов [15]. Поэтому повышение биосовместимости активированных углей является чрезвычайно актуальной задачей, которую можно решить путем модификации поверхности активированного угля.

Электрохимическое модифицирование поверхности активированного угля является одним из возможных путей достижения их биосовместимости, оно может быть реализовано как посредством поляризации угля до определенных потенциалов [16], так и посредством нанесения на по-

верхность угля электропроводных полимеров методом электрохимической полимеризации [17]. В качестве полимера-модификатора поверхности активированного угля может использоваться полипиррол. Известно также, что композитные материалы на основе активированного угля, покрытого полипирролом, использовались в качестве сорбентов для очистки сточных вод от сульфат-анионов [18, 19] и бромат-анионов [20], а также как материалы для изготовления электродов суперконденсаторов [21–23]. Применение полипиррола в качестве покрытия в медицинских целях обусловлено его стабильностью и биосовместимостью. Ранее было показано, что нанесение полипиррола на поверхность активированного угля позволяет добиться его гемосовместимости [17], а также придавать свойства селективности, например, по отношению к свободному гемоглобину [24].

Поскольку молекула пиррола имеет меньший размер, чем диаметр микро и мезо пор, она может адсорбироваться в порах активированного угля и при электрохимической полимеризации закрывать активные центры угля, улучшая его гемосовместимость и одновременно придавая стабильность поверхности. Так, в работе [17] показано, что величина стационарного потенциала угля, покрытого полипирролом, сохраняется постоянной в течение длительного времени, при этом сохраняются также приданные углю СКТ-6А гемосовместимые свойства.

Можно предположить, что предварительный контакт активированного угля с раствором мономера до начала электросинтеза позволит пирролу проникнуть в мезо- и микропоры угля и, таким образом, вовлечь большее количество пиррола в процесс электрополимеризации. Среди немногочисленных работ по электрохимической полимеризации пиррола на поверхности активированного угля, лишь в некоторых указывается, что до проведения процесса полимеризации активированный уголь предварительно выдерживается в растворе мономера от 2 до 16 ч [19], однако нет данных о том, влияет ли длительность предварительного контакта раствора пиррола с углем на конечные характеристики композитного материала на его основе.

Кроме того, в настоящее время не найдено данных о влиянии концентрации пиррола в электролите для электрополимеризации и количестве полипиррола на поверхности полученного композитного материала на его свойства.

Целью настоящей работы является исследование влияния режима электрополимеризации пиррола на активированном угле марки Norit RXS на физико-химические и биологические свойства синтезированного композитного материала.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез композитов

Электрохимический синтез полипиррола на поверхности активированного угля марки Norit RXS проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF (ЗАО “Кронас”, Россия) в потенциостатическом режиме при потенциале +800 мВ из раствора 0.15 М NaCl, содержащего 0.1 М пиррола, электрополимеризацию пиррола заканчивали по достижении количества пропущенного электричества 20 Кл. В качестве вспомогательного электрода использовали прокатанный лист из термически расширенного графита, электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Для выявления влияния предварительного контакта исходного угля с раствором пиррола, уголь выдерживали в растворе пиррола в течение от 1 ч до 1 сут, после чего проводили электрохимическую полимеризацию. Синтезированные композитные материалы состава [Norit RXS/ПП/Cl⁻] тщательно отмывали в дистиллированной воде и хранили в течение месяца в растворе 0.15 М NaCl, контролируя величины потенциала композита при разомкнутой цепи (ПРЦ), которую измеряли по методике, описанной в [25]. Одновременно оценивали величины pH с помощью pH-метра Beckman Ф360 (Beckman Coulter, USA).

2.2. Характеристика композитов

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на гранулах немодифицированного и модифицированного угля снимали в растворе 0.15 М NaCl со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с.

Гемосовместимости углей по отношению к клеткам крови оценивали по степени гемолиза эритроцитов при контакте с образцами углей. В контакт приводили 0.5 мл угля и 5 мл эритроцитарной массы, отмытой от остатков плазмы и разбавленной физиологическим раствором до гематокрита 0.4. Время экспозиции составляло 1 ч. Концентрацию свободного гемоглобина определяли спектрофотометрически по методу Harboe [26].

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств исходного немодифицированного угля марки Norit RXS и композитов из углей, модифицированных полипирролом, использовался метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [27, 28]. В отличие от других порометрических методов, в том числе БЭТ, МЭКП позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~ от 1 до 3×10^5 нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При использовании в качестве измерительной жидкости октана измеряются порометрические кривые для всех пор, а при использовании воды – только гидрофильных пор. Этот метод был признан IUPAC [29]. Остановимся на вопросе, почему для данного исследования важны гидрофиль-

Таблица 1. Физико-химические и биологические параметры исходного и модифицированного угля марки Norit RXS

Название	ПРЦ, мВ			рН			Гемолиз, $\Delta C_{\text{Нб.св.}}$, г/л
	0-е сут	30-е сут	Δ	0-е сут	30-е сут	Δ	
Norit RXS немодиф.	26	176	150	10.64	9.16	-1.48	0.12
[Norit RXS /Ox]	177	232	55	7.12	8.14	1.02	0.11
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 0 ч	159	199	40	7.63	8.14	0.51	0.05
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 1 ч	155	188	33	6.96	7.88	0.92	-0.02
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 24 ч	147	178	31	6.2	7.48	1.28	-0.02

но-гидрофобные свойства исходных и модифицированных углей, контактирующих с кровью. Как известно, смачиваемость материалов зависит от поверхностного натяжения контактирующих с ними жидкостей. Согласно [30], чем более высокое поверхностное натяжение σ , тем хуже смачиваемость материалов, в том числе углей. Октан, величина σ для которого при комнатной температуре равна $\sim 20.5 \times 10^{-3}$ Н/м, практически идеально смачивает все материалы, в том числе угли. Угли смачиваются водой, величина поверхностного натяжения которой 72×10^{-3} Н/м, лишь частично. Согласно [27, 31], активированные угли имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры. Известно, что величина поверхностного натяжения крови составляет 55.9×10^{-3} Н/м, согласно [32], или 53.45×10^{-3} и 55.35×10^{-3} Н/м для мужчин и женщин, соответственно, согласно данным, приведенным в исследовании [33]. А величина поверхностного натяжения сыворотки крови составляет 51×10^{-3} Н/м [34].

Поскольку все эти величины достаточно близки к величине поверхностного натяжения воды, то измерения МЭКП с использованием воды достаточно хорошо моделируют смачивающие свойства крови по отношению к активированным углям.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Физико-химические свойства синтезированных композитов

Прежде всего, по закону Фарадея (1) была оценена масса нанесенного на активированный уголь полипиррола в расчете на 1 г угля:

$$m = \frac{QM}{nFm_{AC}}, \quad (1)$$

где Q – количество электричества, затраченное на полимеризацию пиррола, Кл; M – 67.09 – молярная масса пиррола, г/моль; n – число электронов, принимающих участие в электрополимеризации, принимали равным 2, согласно [35]; F – 96500, константа Фарадея, Кл/моль; m_{AC} – масса образца угля, на который осаждали полипиррол, г. При

оценке было принято допущение о 100% выходе по току, чтобы расчеты не были заниженными.

Оказалось, что в среднем масса полипиррола, приходящаяся на 1 г активированного угля, составляет 4.9 мг (0.35% от общей массы угля).

Доля поверхности, занимаемая полипирролом, была рассчитана по формуле, приведенной в работе [36]. Так, при величине количества электричества, затраченного на электрополимеризацию пиррола равной 20 Кл, доля поверхности, покрытой полипирролом, оказалась равной всего лишь 0.13%.

Подчеркнем, однако, что, как показано выше, электрополимеризация пиррола значительно влияет на биологическую активность синтезированных композитов, вопреки столь низкой величине степени заполнения. Таким образом, изменение электрохимических свойств и биологической активности композитного материала по отношению к клеткам крови, вероятно обусловлено каталитическими свойствами, которые полипиррол придает композитам.

Затем нами было исследовано влияние условий электросинтеза полипиррола на поверхности активированного угля Norit RXS на характеристики сорбента, определяющие его гемосовместимость, ПРЦ и рН. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что электрополимеризация пиррола на угле после его контакта с раствором мономера приводила к смещению величин ПРЦ угля в область положительных потенциалов (табл. 1), что может являться либо следствием анодного окисления поверхности угля, либо следствием процесса электрополимеризации пиррола на поверхности угля. Действительно, как было показано нами ранее на примере электрополимеризации пиррола на активированных углях марок АГ-3 и СКТ-6А [37], электрохимическая полимеризация пиррола, как и анодное окисление углей в отсутствие пиррола, приводят к увеличению содержания кислых групп на поверхности указанных углей, в результате чего было обнаружено смещение величин ПРЦ углей в положительную область. Наряду с этим было отмечено смещение величин рН полученных модифицированных углей в область кислых значений

(табл. 1), что также смещает величину ПРЦ в положительную область.

Мониторинг величин ПРЦ и рН образцов немодифицированных углей, электрохимически окисленного при +800 мВ угля [Norit RXS/Ox] и углей, покрытых полипирролом в различных условиях [Norit RXS/ПП/Cl⁻], при хранении в течение 30 сут в растворе 0.15 М NaCl показал, что длительность предварительного контакта угля с раствором пиррола оказывает существенное влияние на величину ПРЦ синтезированных композитов. Так, по мере увеличения длительности предварительного контакта происходил сдвиг величин ПРЦ от 159 мВ непосредственно после проведения электрополимеризации пиррола до 147 мВ при контакте с раствором пиррола в течение суток; и от 199 до 178 мВ через 30 сут хранения после проведения электрополимеризации. Подчеркнем, что сдвиги потенциалов в положительную область при хранении в течение 30 сут уменьшаются с увеличением времени предварительного контакта угля с раствором пиррола.

Существенное влияние оказал предварительный контакт угля с раствором пиррола также на величину рН полученных композитов: с увеличением длительности контакта величины рН получаемых композитов снижались (табл. 1). Так, если у композита [Norit RXS/ПП/Cl⁻], синтезированного без предварительного контакта с раствором пиррола, величина рН составляла 7.63, то у композита, синтезированного после контакта с раствором пиррола в течение 1 ч, величина рН составила 6.96, а в течение 1 сут – 6.2. Однако при хранении образцов композитов величина рН практически во всех случаях, за исключением образца, контактировавшего с раствором пиррола в течение 1 сут, сместилась в область величин рН от 7.88 до 8.14, не соответствующих физиологическим нормам (рН 7.35–7.45 для крови).

У исходного угля Norit RXS величина ПРЦ составила 26 мВ, при его хранении в физиологическом растворе в течение 30 сут она смещалась до 170 мВ, что, по-видимому, следует объяснить окислением поверхности немодифицированного образца.

Также при сравнении полученных образцов [Norit RXS/ПП/Cl⁻] с образцом угля, электрохимически окисленным при потенциале +800 мВ при отсутствии пиррола, оказалось, что образец угля, модифицированный полипирролом, оказался менее окисленным, по сравнению с образцом [Norit RXS/Ox].

Было предположено, что этот эффект, может быть связан с образованием на поверхности модифицированного угля [Norit RXS/ПП/Cl⁻] устойчивых комплексов полипиррола или промежуточных его соединений при электрополимеризации пиррола с поверхностными группами угля. Впервые предположение об образовании подобных стабильных комплексов полипиррола было сделано

нами в работе [17] и развито в работе [37]. Косвенным доказательством этого предположения являлась исключительная стабильность композитов углей СКТ-6А, модифицированных полипирролом. Величины ПРЦ этих композитов мало менялись в течение длительного хранения композитов в водных растворах.

Детальное исследование кислотно-основных свойств поверхности углей АГ-3 и СКТ-6А, модифицированных полипирролом [37] показало, что природа угля в значительной степени оказывает влияние на итоговые характеристики композитов. Так, при нанесении полипиррола на поверхность угля АГ-3 не происходило дополнительного снижения количества основных групп на поверхности, относительно окисленного угля, в то время как нанесение полимера на поверхность угля СКТ-6А приводило к большему снижению количества основных групп. Эти наблюдения выявили влияние состава поверхностных групп углей различной природы на электрохимические свойства синтезированных на их основе композитов.

Однако прямых доказательств, подтверждающих гипотезу образования стабильных комплексов полипиррола с поверхностными соединениями угля в цитированных работах найдено не было.

3.2. Исследование гемосовместимости

Исследование травмирующей активности полученных в настоящей работе образцов (табл. 1) по отношению к эритроцитам показало, что исходный уголь Norit RXS оказался обладающим наибольшей травмирующей активностью, что приводило к частичному разрушению эритроцитов и, соответственно, увеличению уровня свободного гемоглобина на 0.12 г/л. Отсутствие гемосовместимости этого угля, связано, вероятно, с высокими величинами рН угля (табл. 1). Нанесение полипиррола на поверхность угля приводило к сдвигу рН до физиологических значений, и, соответственно, повышению его гемосовместимости. Так, при контакте с эритроцитами композита [Norit RXS/ПП/Cl⁻], синтезированного без предварительного контакта с раствором пиррола, уровень гемолиза снизился до 0.05 г/л, а предварительный контакт угля с раствором пиррола до проведения электрохимического синтеза позволил получить композиты с еще меньшим травмирующим действием. Отметим, что норма содержания свободного гемоглобина в плазме крови составляет не более 50 мг/л [38].

Так, при предварительном контакте угля в течение 1 ч с раствором пиррола испытания синтезированного композита [Norit RXS/ПП/Cl⁻] с эритроцитами показали, что изменение уровня свободного гемоглобина составило –0.02 г/л, так же, как и при контакте композита в течение 1 сут – –0.02 г/л. Отрицательные изменения концентрации свободного гемоглобина могут быть объясне-

ны повышением по отношению к нему адсорбционной активности синтезированных композитов. Подобный эффект влияния полипиррола на сорбционную активность по отношению к свободному гемоглобину известен [36, 37].

С учетом оценки травмирующего действия и характеристик углей при хранении, было установлено, что предварительный контакт угля Norit RXS в растворе пиррола в течение 1 сут до синтеза оказался вполне достаточным для получения композитов, практически не разрушающих эритроциты.

Таким образом, было обнаружено влияние предварительного контакта угля с раствором пиррола на важнейшие характеристики поверхности угля – ПРЦ и рН. Было предположено, что изменение условий электросинтеза может повлиять на структурные характеристики синтезированных композитов и их гидрофобно-гидрофильные свойства. В то же время сдвиги величин ПРЦ композита относительно исходного угля указывают на изменение электрохимических свойств синтезированных композитов. Подчеркнем, что связь изменений величин ПРЦ в результате электрополимеризации пиррола на угле с образованием упомянутых выше комплексов полипиррола с поверхностными соединениями угля представляется нам весьма вероятной, но для прояснения механизма процесса электрополимеризации пиррола на углях требуется получение дополнительных данных.

3.3. Электрохимическая характеристика композитов

С этой целью было предпринято изучение электрохимических свойств углей и композитов на их основе, с электрохимически полимеризованным пирролом. Для этого были исследованы образцы исходного и синтезированных материалов методом циклической вольтамперометрии в растворе 0.15 М NaCl (рис. 1).

Из рис. 1 можно видеть, что ЦВА для угля Norit RXS относительно симметрична в диапазоне потенциалов – от –200 до +100 мВ. При потенциалах отрицательнее –200 мВ начинают протекать необратимые катодные процессы восстановления кислородосодержащих групп. Кроме того, из рис. 1 видно, что ЦВА кривые при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, имеют равновесный характер, что означает соответствие этой скорости развертки скорости протекающих на электроде процессов.

Как известно, для двойнослойных конденсаторов на основе активированных угольных электродов в концентрированных электролитах форма ЦВА кривых имеет форму, близкую к прямоугольной [2–6]. Вогнутую форму ЦВА кривых на рис. 1 можно объяснить использованием разбавленного электролита. Согласно закону Гуи–Чапмена для диффузной части двойного электриче-

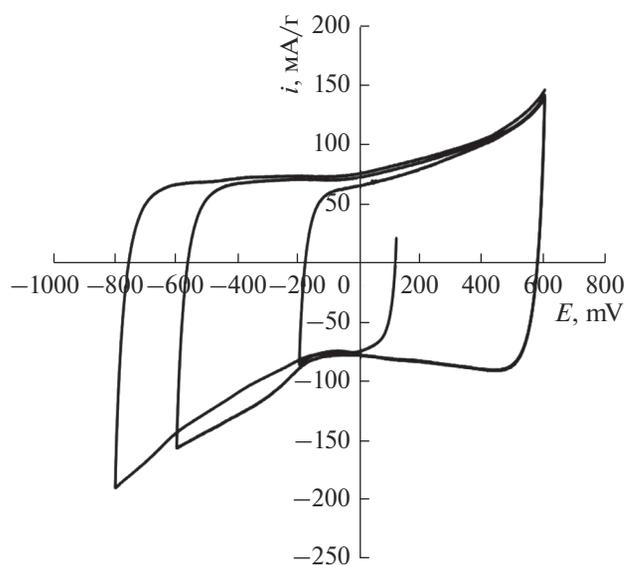


Рис. 1. ЦВА активированного угля Norit RXS в 0.15 М NaCl, скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

ского слоя ЦВА кривые для электродов в разбавленных электролитах имеют минимумы [39]. Отсюда можно заключить, что ЦВА кривые на рис. 1 имеют двойнослойный характер.

Из данных ЦВА была рассчитана средняя дифференциальная емкость угля Norit RXS, используя уравнение (2), предложенное в [40]:

$$C = Q/mE = \int Idt/m\Delta E, \quad (2)$$

где C – удельная емкость материала, Ф/г; m – масса гранулы угля, г; ΔE – изменение потенциала, В, за время dt ; dt – время, с, за которое потенциал электрода изменился на величину ΔE .

Согласно проведенным расчетам, средняя дифференциальная емкость исходного угля Norit RXS составила 82.5 Ф/г.

Оценка средней дифференциальной емкости исследованных образцов показала, что величина емкости пленки полипиррола, синтезированного при заданных условиях, значительно меньше по сравнению с исходным углем.

Оказалось также, что при увеличении времени предварительного контакта угля с раствором пиррола происходит определенное уменьшение удельной емкости образцов Norit RXS/ПП/Cl⁻ (табл. 2).

Большая разница между величиной емкости полипиррольной пленки (22.4 Ф/г), исходного немодифицированного угля (82.48 Ф/г), окисленного угля, не содержащего полипиррола (79.32 Ф/г) и синтезированных нами композитов (от 74.27 до 72.9 Ф/г), обусловлена, вероятно, кардинальными различиями природы поверхностей полипиррола и активированных углей, как исходного, так и модифицированных полипирролом.

Таблица 2. Средняя дифференциальная емкость исходного и модифицированных углей

Название	C , Ф/г
Norit RXS немодиф.	82.48
[Norit RXS /Ox]	79.32
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 0 ч	74.27
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 1 ч	70.97
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 24 ч	72.95
[ПП/Cl ⁻]	22.4

С другой стороны, обнаружена также значительная разница (около 10 Ф/г) между величинами дифференциальной емкости исходного угля и композита, содержащего на своей поверхности лишь 0.13% полипиррола и гораздо меньшая разница (около 3 Ф/г) между исходным и углем, окисленным при потенциалах, соответствующих электрополимеризации пиррола (+800 мВ). Более того, величины дифференциальной емкости модифицированных полипирролом углей тем больше отличаются, чем больше время предварительного контакта пиррольного раствора с углем (т.е. чем больше пиррола адсорбируется в порах угля).

Таким образом, полученные данные по определению дифференциальной емкости синтезированных композитов и исходного угля указывают на существенное изменение электрохимических свойств угля при модифицировании его поверхности путем электрополимеризации пиррола. Обнаруженные эффекты указывают на влияние

электрополимеризации пиррола на физико-химические свойства поверхности угля, вероятно, за счет изменения состава его поверхности.

Весьма неожиданные данные были получены методом циклической вольтамперометрии при исследовании исходного угля, Norit RXS, этого же угля, покрытого полипирролом [Norit RXS/ПП/Cl⁻], и полипиррольной пленки. Эти данные представлены на рис. 2.

Очевидно, что лишь на синтезированном композите [Norit RXS/ПП/Cl⁻] имеется четкий анодный пик при потенциалах, положительнее +400 мВ, а также небольшая катодная волна при потенциалах отрицательнее -200 мВ. Более того, оказалось, что на этой кривой (рис. 2, пунктир) отсутствуют пики допирования и дедопирования, характерные для чистой пленки полимера (рис. 2, точки).

Таким образом, получены прямые электрохимические доказательства отличия природы продуктов взаимодействия полипиррола, образовавшихся на угле, от заведомо чистого полипиррола. По-видимому, эти продукты, в отличие от полипиррола и от поверхностных соединений угля, способны вступать в электрохимические реакции.

Для того чтобы оценить вероятность и возможные направления процессов взаимодействия молекул пиррола, находящихся в возбужденном состоянии в результате переноса зарядов с угля электрода, с поверхностными соединениями на поверхности угля, рассмотрим состав и некоторые свойства поверхностных соединений. Количество и номенклатура этих веществ зависят от природы угля и способа его активирования.

Это, как правило, реакционно способные алифатические фрагменты, “кислые” или “основные”, в том числе карбоксильные, карбонильные, фенольные функциональные группы, спиртовые гидроксилы, хинонные, лактонные, гиперперекисные и др. группы. Большое число названных функциональных групп являются комплексообразователями [41], то есть стремятся к взаимодействию с различными субстратами, находящимися в нестабильном состоянии [42].

Отметим, что в процессе электрополимеризации подобные субстраты имеются. Хотя механизм электрополимеризации исследовался многими авторами, он в настоящее время не вполне ясен [43]. По мнению этих авторов, старт процесса электрополимеризации пиррола связан с окислением молекул пиррола с образованием катион-радикалов, после чего идет димеризация путем α - α присоединения двух катион-радикалов или присоединения к катион-радикалу другой молекулы пиррола. За счет выраженного сопряжения π -связей в димере окисление и присоединение повторяются, что приводит к росту полимерных цепей. Рост цепей приостанавливается при

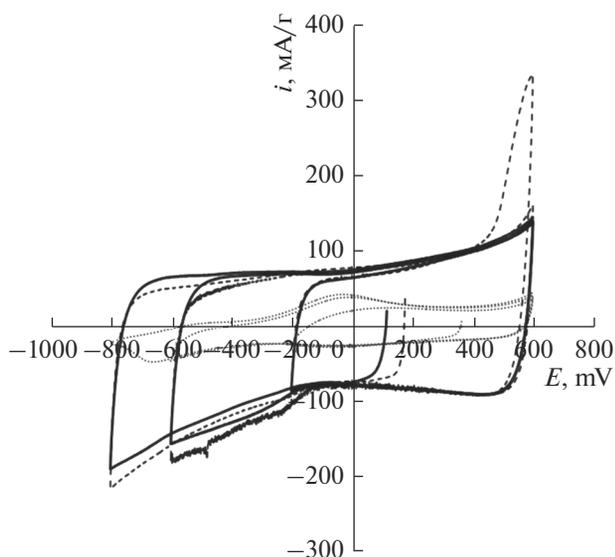


Рис. 2. ЦВА активированного угля Norit RXS (—), для композита Norit RXS/ПП/Cl⁻ (---) и для ПП/Cl⁻ (.....) в 0.15 M NaCl, скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

взаимодействии катион радикалов с водой или при стерической блокировке активного центра.

Однако, при наличии на электроде поверхностных соединений, склонных, как указано выше, к комплексообразованию, рост полипиррольных цепей может быть также приостановлен при взаимодействии промежуточных продуктов полимеризации с различными функциональными группами. Кроме этого, лактонные группы склонны к полимеризации [44, 45] и, таким образом, можно ожидать образования продуктов их сополимеризации с пирролом.

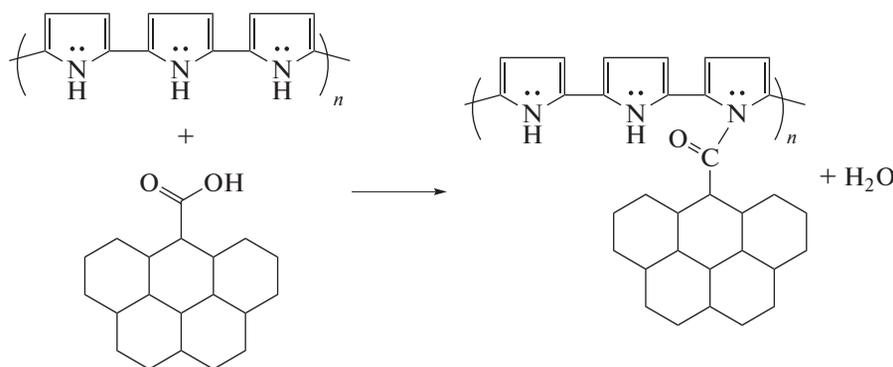


Схема 1. Возможный механизм взаимодействия полипиррола и карбоксильной группы на поверхности активированного угля.

Таким образом, проводя реакцию электрополимеризации на электроде из активированного угля, чья поверхность заполнена поверхностными функциональными группами различной природы, следует говорить о высокой вероятности образования комплексных соединений полипиррола с поверхностными соединениями, готовыми к реакциям нуклеофильного замещения S_N (например, с карбоксильными или хинонными функциональными группами) или с группами, вступающими в реакции полимеризации (например, лактонными) или иными группами, склонными к комплексообразованию.

Такие поверхностные комплексы стабилизируют свойства поверхности за счет того, что исходные поверхностные соединения имеют прочные связи с поверхностью углей [47] и дополнительно связывают с поверхностью прореагировавшие с ними полипиррольные цепи. Повторим, что электрохимические подтверждения этого стабилизирующего эффекта были обнаружены еще в 2012 г. [17]. Полученные в данной работе пик электроокисления и небольшая по сравнению с анодным пиком катодная волна на циклической вольтамперной кривой, присутствие исключительно композитному материалу из угля и полипиррола, доказывают явное отличие природы поверхности композита от исходного немодифицированного и

Карбоксильная группа сочетает в себе две функциональные группы – карбонильную ($>C=O$) и гидроксильную ($-OH$), взаимно влияющие друг на друга. Характерной реакцией для карбоксильных функциональных групп является реакция с разрывом связи $C-O$ под действием нуклеофильного реагента $Nu:$, который замещает OH -группу. Это реакция нуклеофильного замещения S_N с образованием функциональных производных карбоновых кислот, она наиболее интересна для нас, поскольку пиррол как раз является нуклеофильным реагентом [46]. Взаимодействие пиррола на поверхности угля с карбоксильной группой представлено на схеме (1):

модифицированного электроокислением в отсутствие пиррола угля.

3.4. Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства

Итак, поскольку доля поверхности угля, занимаемая полипиррол-содержащими комплексами, незначительна даже в предположении о 100% выходе полимера по току, можно ожидать, что присутствие полипиррола на поверхности активированного угля не окажет влияния на его пористую структуру. Более того, в работе [18] была исследована пористая структура активированного угля до и после электрохимической полимеризации пиррола методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и было показано, что в случае электрохимической полимеризации пиррола на поверхности активированного угля не происходило значительных изменений, как общей удельной площади поверхности, так и объема микро- и мезопор.

На рис. 3 приведены интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для исходного угля марки Norit RXS (1), угля без предварительного выдерживания в растворе пиррола (2) и углей, предварительно выдержанных в растворе

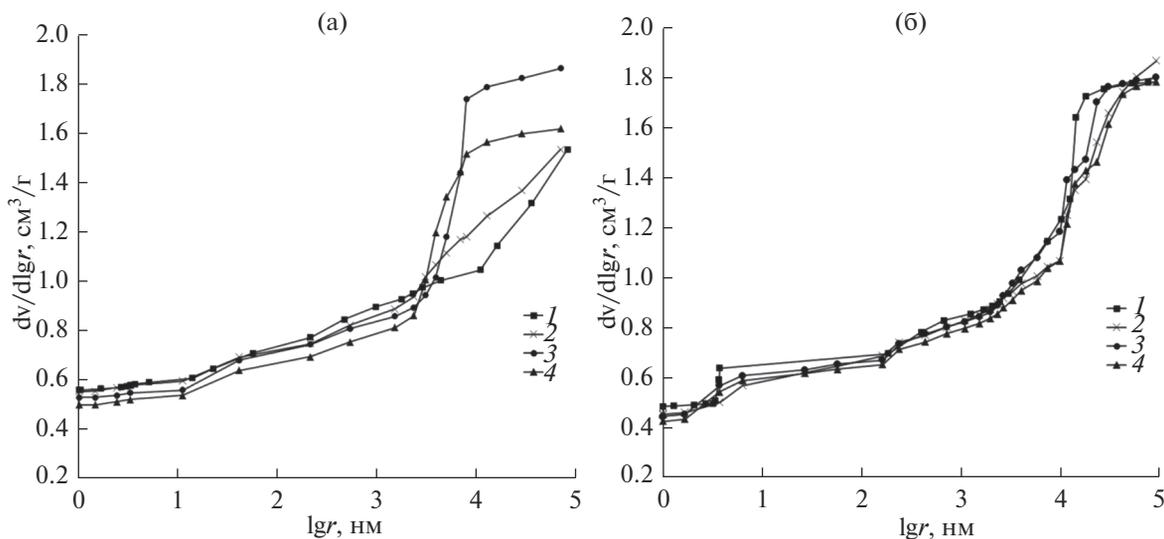


Рис. 3. Интегральные кривые распределения пор по радиусам для модифицированного полипирролом и исходного угля марки Norit RXS, измеренные с использованием октана (а) и воды (б): 1 – исходный уголь Norit RXS, 2 – [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (0 ч), 3 – [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (1 ч), 4 – [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (24 ч).

пиррола в течение 1 ч (3) и 1 сут (4) измеренные, соответственно, в октане (рис. 3а) и воде (рис. 3б).

Как можно видеть из представленных данных, в интервале радиусов пор от $r = 1$ нм до $r \sim 3$ мкм все порометрические кривые близки друг к другу, что свидетельствует об отсутствии влияния полипиррола на объем мезопор. Расхождения же кривых в интервале r от ~ 3 до 100 мкм обусловлены тем, что эти крупные поры расположены между частицами порошкообразного угля и поэтому воспроизводимость порометрических кривых в этой области не является достаточной для получения определенных выводов вследствие влияния на эти поры малейших изменений давления сжатия образцов.

Ввиду незначительности содержания полипиррола, и, как следствие, отсутствия его значимого влияния на пористую структуру угля, в данной работе было решено исследовать влияние полипиррола на смачиваемость полученных композитов водой, поскольку ранее [37] нами было установлено, что нанесение пленки полипиррола на поверхность активированного угля марки СКТ-6А приводило к его гидрофиллизации вследствие гидрофильности полипиррола.

В табл. 3 приведены величины полной площади удельной поверхности ($S_{\text{полн}}$) и площади удельной поверхности мезопор ($S_{\text{мезопор}}$), измеренные октаном и водой.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, величины $S_{\text{полн}}$ для всех образцов композитов, измеренных октаном, больше, чем соответствующие величины $S_{\text{полн}}$, измеренных водой. Это объясняется наличием в угле кроме гидрофильных микропор также и некоторой доли гидрофобных микропор.

Это обусловлено тем, что из сопоставления соответствующих кривых на рис. 3 следует, что объем микропор, измеренных по октану, для всех образцов больше соответствующего объема микропор, измеренных по воде. Из табл. 3 также видно, что соответствующие величины $S_{\text{полн}}$, измеренные и по октану, и по воде, уменьшаются после полимеризации. Это объясняется блокировкой полипирролом некоторой части микропор, что видно из рис. 3. При этом нужно иметь ввиду, что величина $S_{\text{полн}}$ для Norit RXS более, чем на порядок больше, чем $S_{\text{мезопор}}$ вследствие очень малого радиуса микропор с $r < 1$ нм и их достаточно большого объема (см. табл. 3 и рис. 3). Поскольку нами не было выявлено значительных изменений гидрофильно-гидрофобных свойств микропор, то было решено проанализировать влияние полипиррола на смачиваемость водой мезопор.

Из табл. 3 видно, что модифицирование полипирролом угля Norit RXS приводит к увеличению $S_{\text{мезопор}}$, измеренных водой, причем разность между величинами $S_{\text{мезопор}}$, измеренными водой и октаном возрастает с увеличением времени контакта угля с раствором пиррола вплоть до 1 сут.

На рис. 4 приведены интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам для исходного угля Norit RXS (а), угля без предварительного контакта с раствором пиррола (б), угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 ч (в) и угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 сут (г), измеренные в октане и воде, а на рис. 5 приведены дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам для исходного угля Norit RXS (а), угля без предварительного контакта с раствором пиррола (б), угля после

Таблица 3. Величины полной площади удельной поверхности ($S_{\text{полн}}$) и площади удельной поверхности мезопор ($S_{\text{мезопор}}$), измеренные октаном и водой

Название	$S_{\text{полн}}, \text{ м}^2/\text{г}$			$S_{\text{мезопор}}, \text{ м}^2/\text{г}$		
	октан	вода	Δ	октан	вода	Δ
Norit RXS исходный	1470	1310	160	38.8	86.8	-48
[Norit RXS/Ox]	1530	1290	240	44.9	102	-57
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 0 ч	1453	1230	223	41.7	83.9	-42.2
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 1 ч	1310	1165	145	39.3	133	-93.7
[Norit RXS /ПП/Cl ⁻] 24 ч	1390	1210	180	35.8	135	-99.2

предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 ч (в) и угля после предварительного контакта с раствором пиррола в течение 1 сут (г), измеренные в октане и воде.

Как видим, во всех случаях площадь гидрофильной поверхности допированного угля больше, чем у исходного угля. Из рис. 4 и 5 видно, что с увеличением времени предварительного кон-

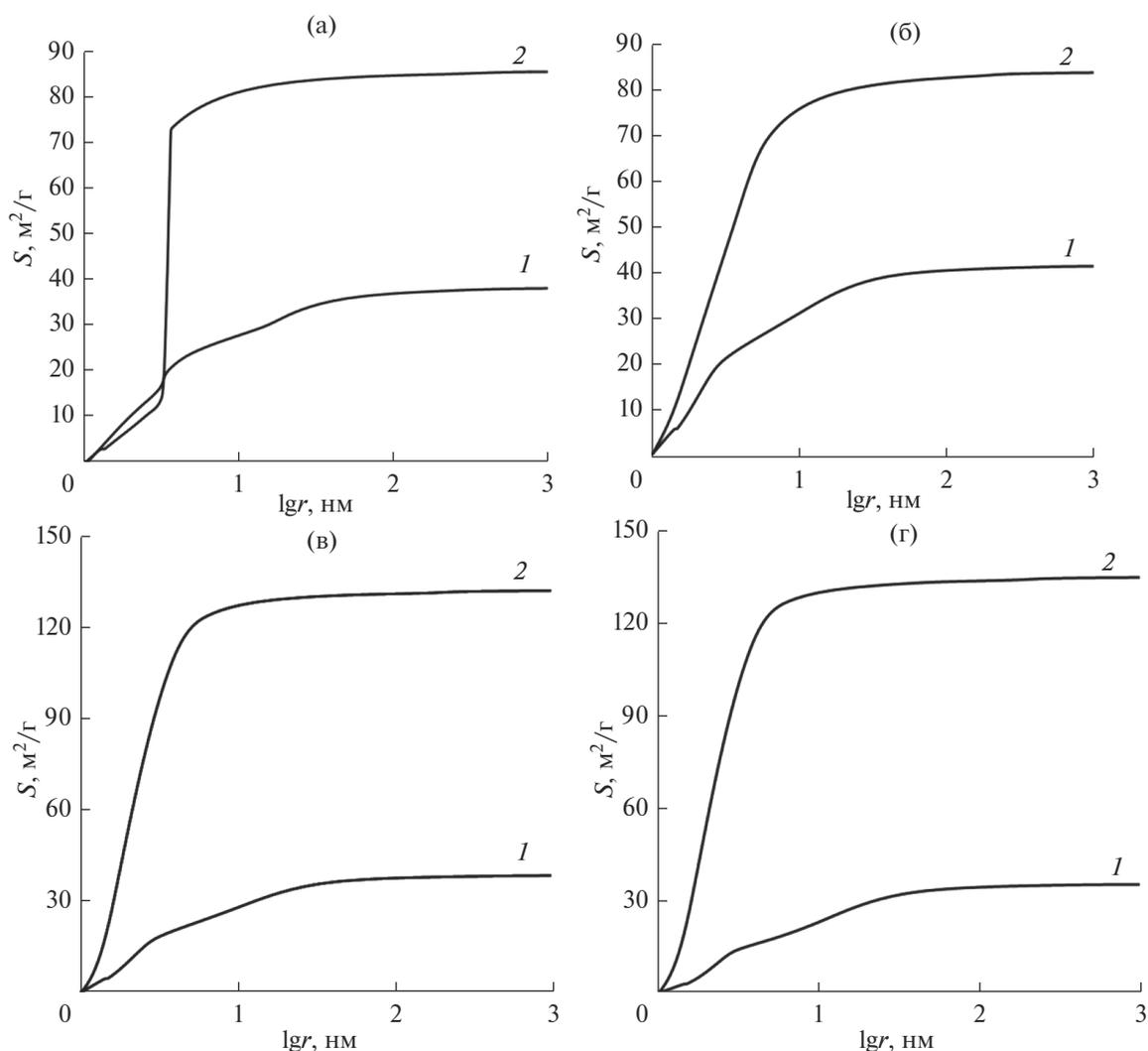


Рис. 4. Интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам, измеренные с использованием октана (1) и воды (2) для исходного угля Norit RXS (а), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (0 ч) (б), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (1 ч) (в), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (24 ч) (г).

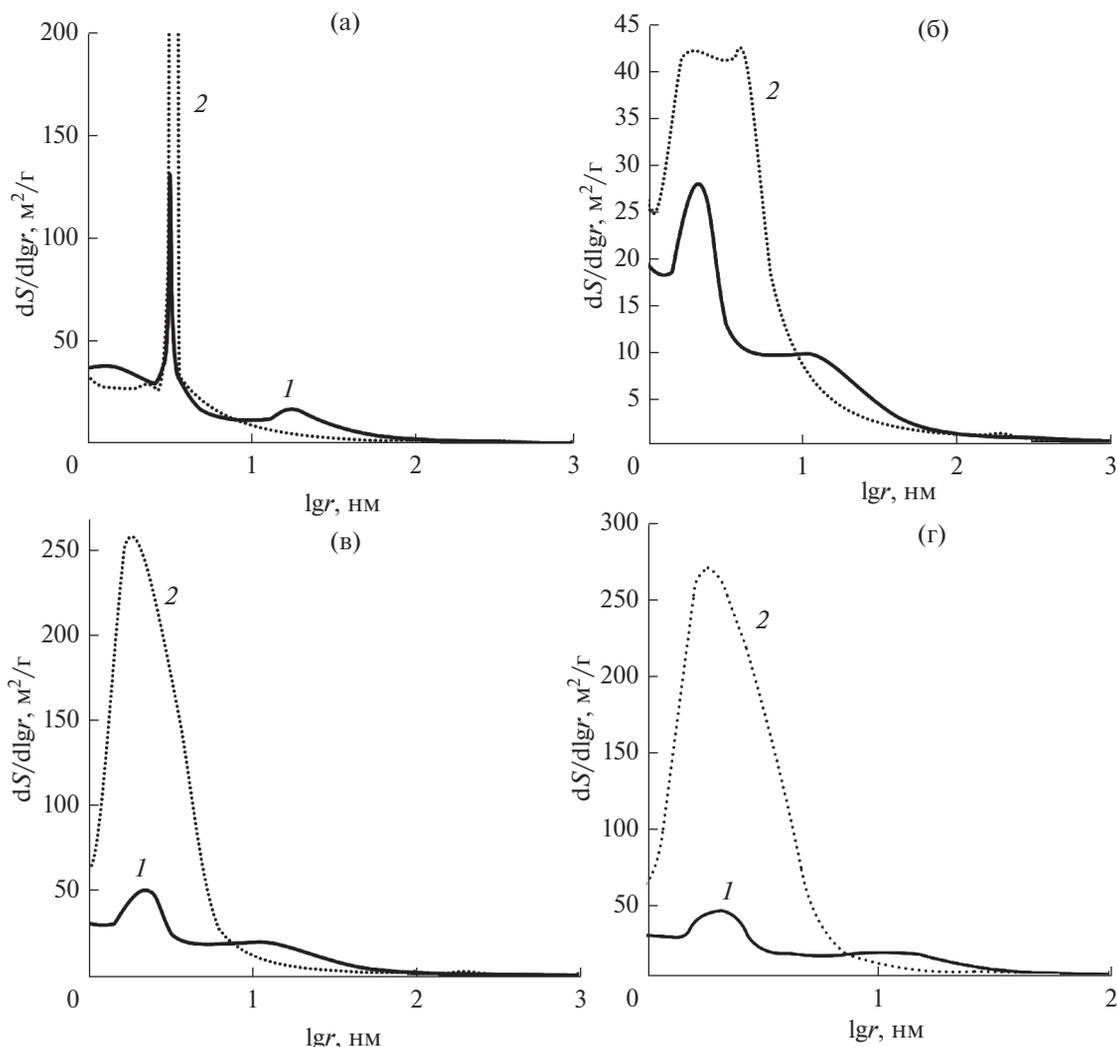


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения поверхности пор по радиусам, измеренные с использованием октана (1) и воды (2) для исходного угля Norit RXS (а), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (0 ч) (б), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (1 ч) (в), [Norit RXS/ПП/Cl⁻] (24 ч) (г).

такта угля с раствором пиррола разность между величинами максимальной удельной поверхности, измеренными по воде и октану возрастает.

На рис. 6 приведена рассчитанная согласно [27] зависимость угла смачивания водой θ от радиуса пор для композита [Norit RXS/ПП/Cl⁻], синтезированного после контакта исходного угля с раствором пиррола в течение 1 сут.

Сложный вид этой зависимости объясняется, во-первых, наличием поверхностных групп [27, 37] и, во-вторых, гидрофилизацией поверхности полипирролом. Следует также учесть, что состав поверхностных групп должен изменяться после проведения электроосаждения полипиррола на поверхности угля [35]. Как видно из указанной выше кривой, $\theta = 0$ в области мезопор в диапазоне \sim от $r = 3$ до $r = 25$ нм. Именно в этой области, со-

гласно вышеизложенному, имеет место гидрофилизация. Анализ порометрических данных показал, что этот вывод относится и к зависимостям θ от радиуса пор для композитов [Norit RXS/ПП/Cl⁻] с предварительным контактом исходного угля с раствором пиррола.

Таким образом, на основании полученных порометрических данных можно заключить, что, несмотря на малое содержание полипиррола на поверхности угля Norit RXS (десятые доли процента по массе), он оказывает существенное гидрофилизирующее влияние на этот уголь в области мезопор.

Более того, сравнение данных [24, 37] с данными, полученными в настоящей работе, показало, уменьшение доли поверхности активированного угля, занимаемой полипирролом, с 5–8 до 0.13%.

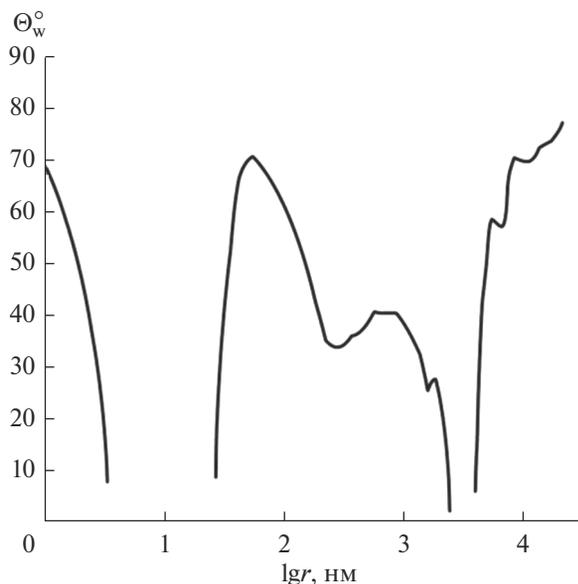


Рис. 6. Зависимость Θ_w от r для [Norit RXS/ПП/СГ] 24 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние предварительного контакта угля марки Norit RXS с раствором пиррола и электрополимеризации пиррола на поверхности этого угля на физико-химические свойства полученных композитных материалов. Показано, что длительность указанного контакта оказывает влияние на электрохимические свойства композитов и их гидрофобно-гидрофильные свойства.

Предварительный контакт угля с раствором пиррола позволяет стабилизировать изменение потенциала композитного материала при разорванной цепи и величины pH.

Методом МЭКП было показано, что полипиррол, осажденный на угле марки Norit RXS при предварительном контакте с раствором пиррола концентрации 0.1 М, практически не оказывает влияния на кривые распределения объема пор по радиусам получаемых композитов, однако влияет на их гидрофильные свойства: увеличение длительности контакта приводит к увеличению гидрофильности поверхности синтезированных композитов.

Впервые обнаружено существенное влияние микроколичеств полипиррола на поверхности активированного угля (доля, занимаемой поверхности составила 0.13%) на его электрохимические, гидрофобно-гидрофильные и адсорбционные свойства (имеется в виду активность композита по отношению к клеткам крови на примере эритроцитов).

Можно с большой долей вероятности предположить, что изменение указанных характеристик композита на основе активированного угля, покрытого микроколичествами полипиррола, свя-

заны с его электрокаталитическим воздействием на указанную систему.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина (регистрационный номер: АААА-А19-119041890032-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC press, 2005. 520 p.
2. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. N.Y.: Springer Science & Business Media, 2013. 698 p.
3. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 24. P. 7880.
4. Ermakova A.S., Popova A.V., Chayka M.Yu. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 6. P. 608.
5. Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volkovich Yu.M. Electrochemical power sources. Batteries, fuel cells, supercapacitors. Hoboken: John Wiley & Sons Inc. Publisher, 2015. 400 p.
6. Lu Y., Zhang S., Yin J. et al. // Carbon. 2017. V. 124. P. 64.
7. Oren Y. // Desalination. 2008. V. 228. P. 10.
8. Avraham E., Noked M., Bouhadana Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 10. P. 157.
9. Volkovich Yu.M. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. P. 18.
10. Porada S., Zhao R., Van Der Wal A. et al. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 8. P. 1388.
11. Soffer A., Folman M. // J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1972. V. 38. № 1. P. 25.
12. Mikhailovsky S.V. // Perfusion. 2003. V. 18. P. 47.
13. Clark W.R., Ferrari F., Ronco C. Sorbents: from basic structure to clinical application. In: Ronco C., Kellum J.A., Bellomo R., Ricci Z. (eds.) Critical Care Nephrology, 3rd edn. Elsevier, 2019. P. 1137.
14. Пьянова Л.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 107.
15. Malik D.J., Warwick G.L., Mathieson I. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 2317.
16. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. J91.
17. Khubutiya M.Sh., Goldin M.M., Stepanov A.A. et al. // Carbon. 2012. V. 50. P. 1146.
18. Hou P., Byrne T., Cannon F.S. et al. // Carbon. 2014. V. 79. P. 46.
19. Hong S., Cannon F.S., Hou P. et al. // Chemosphere. 2017. V. 184. P. 429.
20. Hong S., Deng S., Yao X. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 467. P. 10.
21. Sudhakar Y.N., Cortiñas S.M., Selvakumar M. // Mater. Technol. 2019. V. 34. № 3. P. 126.
22. Wang J., Li X., Du X. et al. // Chem. Pap. 2017. V. 71. P. 293.
23. Muthulakshmi B., Kalpana D., Pitchumani S. // J. Power Sources. 2006. V. 158. P. 1533.

24. *Khubutiya M.S., Tsivadze A.Y., Garzaeva G.R. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2013. V. 49. P. 440.
25. *Goldin M.M., Kolesnikov V.A., Khubutiya M.S. et al.* // J. Appl. Electrochem. 2008. V. 38. № 10. P. 1369.
26. *Harboe M.* // Scand. J. Clin. Lab. Invest. 1959. V. 11. P. 66.
27. *Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology. London: Springer Publisher, 2014. 328 p.
28. *Volfkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. V. 2. P. 292.
29. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* // Pure. Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
30. *Zisman W.A.* Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: Fowkes F.M. (ed) Contact angle, wettability, and adhesion. Advan. Chem. Ser. V. 43. Washington: American Chemical Society, 1964. P. 1.
31. *Volfkovich Y.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G. et al.* // J. Porous Mater. 2019. V. 26. P. 1111.
32. *Hrnčíř E., Rosina J.* // Physiol. Res. V. 46. P. 319.
33. *Yadav S.S., Sikarwar B.S., Ranjan P. et al.* // J. Med. Eng. Technol. 2020. V. 44. P. 227.
34. *Lewin S.* // Br. J. Haematol. 1972. V. 22. № 5. P. 561.
35. *Vernitskaya T.V., Efimov O.N.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 5. P. 443.
36. *Khubutiya M.Sh., Tsivadze A.Yu., Garaeva G.R. et al.* // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4–5. P. 321.
37. *Volfkovich Yu.M., Goroncharovskaya I.V., Evseev A.K. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1334.
38. *Dufour N., Radjou A., Thuong M.* // ASAIJ. 2020. V. 66. P. 239.
39. *di Caprio D., Borkowska Z., Stafiej J.* // J. Electroanal. Chem. 2003. V. 540. P. 17.
40. *Zou W.J., Mo S.S., Zhou S.L. et al.* // J. Electrochem. Sci. Eng. 2011. V. 1. № 1. P. 67.
41. *Di Natale F., Erto A., Lancia A. et al.* // J. Hazard Mater. 2009. V. 169. P. 360.
42. *Jones R.A.* (ed.) Pyrroles, Part 1. The synthesis and the physical and chemical aspects of the pyrrole ring / By ed. Jones R.A. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1990. P. 410.
43. *Syugaev A.V., Maratkanova A.N., Smirnov D.A.* // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 2127.
44. *Albertsson A.-C., Varma I.K.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 1466.
45. *Mai Y.-W., Yu Z.-Z.* (eds.) Polymer nanocomposites. Boca Raton: CRC Press, 2006. 594 p.
46. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. Т. 3 / Пер. с англ. под ред. Юрьева Ю.К. М.: Иностранная литература, 1954. 366 с.
47. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. 200 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 66.081.6

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПЛЕНОК ММПА, МПС И МФФК

© 2021 г. С. И. Лазарев^{1, *}, Ю. М. Головин¹, С. В. Ковалев^{1, 2, **}, С. И. Котенев¹, А. А. Левин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kafedra_mig@mail.ru

**e-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2020 г.

После доработки 14.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

В работе исследовались изменения кристалличности и аморфности в поверхностных слоях коммерческих микрофильтрационных пленок. Экспериментальные исследования надмолекулярных образований и изменений структуры микрофильтрационных пленок проводились методами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрическими измерениями в геометрии на отражение в области больших углов. В процессе водонабухания полупроницаемых пленок типа ММПА, МПС и МФФК наблюдается изменение структуры решетки пленок за счет увеличения межатомного расстояния, то есть, вероятно, происходит изменение и размера диаметра пор по всей структуре, как активного слоя, так и подложки пленки. Наблюдаемые изменения надмолекулярной структуры пленок при набухании происходят в большей степени за счет разупорядочения макроцепей во всех слоях пленок. Снижение степени кристалличности пленок при сорбции воды, скорее всего, связано с перераспределением соотношения между количеством совершенных кристаллических фаз в кристаллитах полиамида, имеющих разные величины энтальпии плавления.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, пленка, кристалличность, аморфность, энтальпия плавления

DOI: 10.31857/S0044185621050168

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы, связанные с исследованием надмолекулярных образований и изменений в структуре полупроницаемых пленок, в настоящее время, являются актуальными [1–13]. Например, авторами работы [1] установлено, что при исследовании пленок методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при повышении температуры отжига увеличивается толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. Показано, что при повышении температуры отжига возрастает пористость и проницаемость пористых пленок в результате увеличения числа и размеров сквозных каналов.

В работе [2] выявлены различия в максимальной пористости, величине внутренней удельной поверхности, объеме макропор и других структурных характеристиках, связанных с различными условиями сульфирования волокон. Образование

пор в фазе волокна при диффузии мономеров в процессе изготовления мембран подтверждено данными растровой электронной микроскопии и ДСК.

В работах [3–5] отмечается, что малоугловой метод рентгеновского рассеяния (SAXS) активно применяется для исследования структуры сегментированных блок-сополимеров, который позволяет оценить изменение их кристалличности и аморфности.

Авторы работы [6] исследовали морфологию и свойства поверхности полученных ультрафильтрационных мембран при их модификации наночастицами серебра с помощью методов полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Были определены свойства разделения, антимикробная эффективность и количество высвобождения серебра из нанокompозитных мембран ПЭС во время ультрафильтрации раствора с поперечным потоком.

В работе [7] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии исследовались морфология поверхности и антиадгезионные свойства мембран при бактериальном обрастании. При исследовании морфологии было подтверждено, что, несмотря на то, что после прививки серебра поверхность стала более гидрофобной, при этом однородность поверхности увеличилась.

В работе [8] представлен сравнительный анализ газотранспортных свойств и конформационных параметров мембран, полученных из двух полиамидов и полисульфонов. Было показано, что введение сульфоновой группы вместо метиленовой группы в аминном компоненте полиимида приводит к повышению температуры стеклования полимерной мембраны, увеличению коэффициента проницаемости и снижению селективности.

Авторами работы [9] изучено релаксационное поведение полимерных композиций на основе латексных полимеров и водорастворимых модификаторов различной химической структуры с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. Авторами отмечается, что изменение интенсивности диссипативных потерь процессов α -релаксации на спектрах внутреннего трения полимеров в зависимости от природы модификаторов сопоставлено с их модулем упругости (дефектом модуля), а также морфологическими особенностями полимерной системы. При использовании феноменологических представлений теоретически обобщены связи между частотой колебательного процесса и модулем упругости полимерного материала, а также – релаксационной неоднородности, оцениваемой по ширине непрерывного спектра времен релаксации в нормированных координатах зависимости λ/λ_{\max} от соотношения $\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$.

Авторами работы [10] при использовании рентгеновской порошковой дифракции и применением расчета по методу Ритвельда установлено, что в результате сорбции тяжелых металлов происходит изменение параметров кристаллической решетки морденита, прослеживается уменьшение размеров в направлении осей a и b и уменьшение объема элементарной ячейки обработанного цеолита по сравнению с исходной в ряду $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$.

Авторы работы [11] исследовали морфологию, надмолекулярную структуру и газотранспортные свойства пленочных образцов на основе полимеров разной химической структуры. При этом было установлено влияние надмолекулярной структуры полимеров на морфологию пленочных образцов и их газоразделительные свойства.

В работе [12] исследована возможность интенсификации разделения водомасляных эмульсий

на основе масла марки “И-20А”, с использованием ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран. Методами растекающейся капли, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, проведены исследования поверхностных и структурных характеристик ультрафильтрационных полисульфонамидных мембран, обработанных в потоке высокочастотной плазмы пониженного давления в среде аргона и азота.

В работе [13] обосновано расширение областей применения традиционных мембранных технологий, что обуславливает повышение требований к мембранам, в первую очередь, повышение производительности и прочности. Наиболее перспективным способом решения этой проблемы является модификация промышленно выпускаемых мембран. Лучшие результаты были достигнуты при применении в качестве модифицирующего агента хитозана. Доказано, что хитозан играет роль структурирующей добавки, непосредственно влияющей на формирование структуры модифицированных полиамидных мембран.

Выполненный анализ работ [1–13] позволил оценить значимость рентгенодифрактометрических и термических исследований в изучении структуры пористых пленок. Поэтому целью работы явилось исследование изменений кристалличности и аморфности в поверхностных слоях микрофильтрационных пленок дифференциально-сканирующей калориметрией и рентгенодифрактометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменения надмолекулярной структуры микрофильтрационных мембран проводили аналитическими методами – ДСК и рентгеновским рассеянием в больших углах (WAXS). Теплофизические характеристики образцов микрофильтрационных мембран измерялись на модернизированном дифференциальном сканирующем калориметре, на базе прибора ДСК-2 (Perkin-Elmer, США), который соединен с персональной ЭВМ через специализированную плату сбора данных NI USB-6009. Специальное программное обеспечение при этом реализовывает функции визуализации и обработчика данных эксперимента. Рабочими параметрами являлась скоростью нагрева 10°C в минуту при интервале температур от 50 до 300°C . Термический анализ проводился в воздушной атмосфере, при этом использовались образцы с массой от 4.5 до 12 мг. Рентгенодифрактометрические исследования осуществлялись на дифрактометре Дрон-3 с автоматической записью на ПК в геометрии на отражение в области больших углов (WAXS) 2θ в интервале от 6° – 70° , где использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Монохроматизация обеспечивалась Ni-филь-

Таблица 1. Основные показатели микрофльтрационных пленок

№	Наименование показателя	Микрофльтрационная пленка типа		
		МФФК	МПС	ММПА
1	Внешний вид	Мелкопористая пленка белого цвета на нетканой подложке без видимых дефектов, механических включений и повреждений	Пленка белого цвета без видимых дефектов, механических включений и повреждений	Пористая пленка белого цвета без видимых дефектов: отверстий, царапин, складок
2	Диаметр диска, м	0.293	0.24	0.293
3	Толщина диска, мкм	110	110	100
4	Производительность пор, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	Этиловому спирту при давлении 0.05 МПа, не менее 7500	Воде при давлении 0.1 МПа (1 атм), не менее 60	Дистиллированной воде при давлении 0.1 МПа (1 атм), не менее 50
5	pH	1–13	1–14	2–13
6	Максимальная температура, К	353	373	338
7	Диаметр пор, мкм		0.45	
8	Цена 2019 года., руб./ м^2 (без НДС)	308	635	231

тром. Полученные экспериментальные данные из пакета Difwin-1 передавались в программный пакет Origin 7.5 на ПК для дальнейшей интерпретации и идентификации фазового состава мембран.

В качестве объекта исследования служили образцы промышленно выпускаемых микрофльтрационных пленок ММПА, МПС и МФФК воздушно-сухого и водонасыщенного состояния.

Промышленно выпускаемые ООО НПП “Технофильтр” г. Владимир пористые микрофльтрационные пленки: МФФК (гидрофобная пленка, изготовленная на основе фторопласта Ф42Л (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида), армированная нетканым лавсаном), МПС (гидрофильная полиэфирсульфоновая мембрана с ассиметричной структурой пор), ММПА (гидрофильная мембрана из полиамида (Nylon-6 и Nylon-66) с положительным потенциалом), основные показатели для которых представлены в табл. 1.

Результаты исследований пористых микрофльтрационных пленок ММПА⁺, МПС, МФФК методами (ДСК) (рис. 1а–1в) и дифракции рентгеновских лучей в интервале больших углов (WAXS) приведены на рис. 2а–2в.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ДСК воздушно-сухих образцов микрофльтрационных пленок ММПА (рис. 1а, кривая 1), МФФК (рис. 1в, кривая 1) проявляются по два бимодальных эндотермических пика в

низко- и высокотемпературном интервалах. При этом отмечается нелинейность кривой изменения теплоемкости полимера в широком интервале температур ~120 до 280°C с явным проявлением экзотермического эффекта.

Отмеченный факт, предполагается, можно отнести к кинетической упорядоченности макромолекул аморфной фазы при повышении температуры в калориметре. При этом в водонасыщенных образцах кривизна и нелинейность термограмм заметно уменьшается. Более наглядно это проявляется на термограммах микрофльтрационной пленки МПС (рис. 1б). Если на кривой ДСК пленки МПС (рис. 1б, кривая 1) воздушно-сухого образца после расстеклования на фоне широкого экзотермического пика возникает еще и слабый экзотермический пик при $T = 231.3^\circ\text{C}$ с выделением тепла $\Delta H = 4.86 \text{ Дж/г}$, то в водонасыщенном образце пленки МПС (рис. 1б, кривая 2) эти явления исчезают. Эта особенность, исходя из изложенного выше утверждения, объясняется ограничением движения молекулярных цепочек взаимодействующих с молекулами воды или упорядочением макромолекул аморфной фазы вдоль оси молекул.

Идентификацию эндотермических пиков, отвечающих за плавления кристаллитов, осуществляли на основании литературных данных [14–19]. Сопоставление с литературными данными, приведенными в работах [14–19] термограмм образцов микрофльтрационных пленок ММПА (рис. 1а), указывает, что кристаллическая структура мембраны полиамидна, состоит из полиамида 6 (ПА 6)

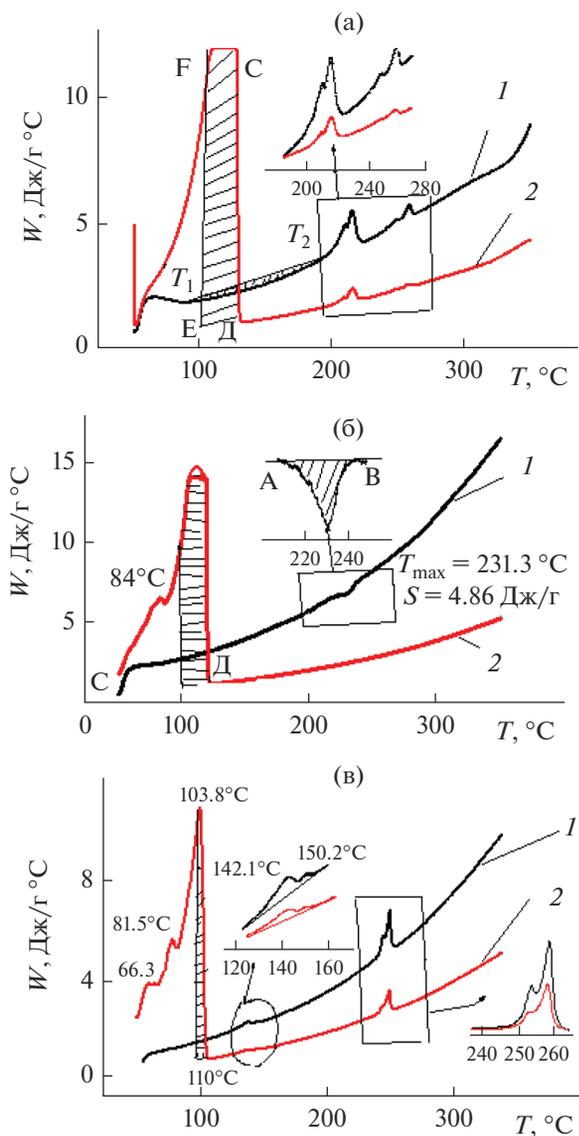


Рис. 1. Экспериментальные кривые по ДСК образцов микрофильтрационных пленок ММПА⁺ (а), МПС (б), МФФК (в): 1 – воздушно-сухой, 2 – водонасыщенный.

и полиамида 66 (ПА 66). Отмечается, что обе структуры полиморфны, образуют α и γ кристаллические формы, при этом α -фаза ПА 66 термодинамически устойчива. Действительно, на кривых ДСК образцов микрофильтрационных пленок ММПА (рис. 1а мембраны регистрируется первый низкотемпературный бимодальный эндотермический пик в интервале температур от 210 до 223°C, и второй – в интервале температур от 245 до 263°C. Проявление двойной низкотемпературной эндотермы, на которой первый пик примерно на $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ ниже основного пика плавления при $T_{\text{пл}} = 216^\circ\text{C}$ (см. (рис. 1а и данные табл. 2), можно объяснить плавлением двух раз-

личных кристаллических фаз ПА 6, сосуществующих изначально. Первый пик соответствует плавлению низкотемпературной γ -фазы, а второй пик – α -фазе ПА 6, что согласуется с литературными данными, где значение 46 кал/г (192 Дж/г) было принято за тепло идеал полиамид-6,6 кристалла [20]. Двойной эндотермический пик в интервале температур от 245 до 263°C на кривой ДСК соотносится с плавлением кристаллитов ПА 66. Поскольку, α -фаза в ПА 66 термодинамически устойчива, то проявление двойного пика плавления кристаллического ПА 66 соответствует, очевидно, плавлению разных по размерам или совершенству кристаллитов.

Для образцов микрофильтрационной пленки МФФК, на кривой ДСК (рис. 1в) в интервале температур 135–144°C наблюдаются слабо разделяющиеся эндотермические пики. Выделяют три основных полиморфных модификации α -, β -, γ -фазы. Авторы работы [19] утверждают, что пик при $T = 139^\circ\text{C}$ отвечает за изменение доменной структуры β -фазы, а при $T = 142^\circ\text{C}$ за плавление α -фазы сополимеров ВДФ/ТФЭ. Высокотемпературный пик с близкими температурами плавления $T_1 = 254^\circ\text{C}$ и $T_2 = 258^\circ\text{C}$, согласно табличным данным [21] и кополимерности мембраны, характерен для температуры плавления кристаллического лавсана (ПЭТФ), который выступает армирующим материалом подложки мембраны МФФК (данные разработчика). Кристаллическая структура лавсана (ПЭТФ) описывается триклинной решеткой Браве с одной молекулярной единицей [19]. Бимодальный характер эндотермы, очевидно, вызван плавлением кристаллитов с различной структурной иерархией.

Степень кристалличности ДСК образцов пленок рассчитывали по значениям тепловых эффектов плавления с помощью формулы источника [22].

$$X_{(\text{ст. кр ДСК})} = (\Delta H_{\text{экс}} / \Delta H_{100\%}) \times 100\%, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{экс}}$ – энтальпия плавления кристаллита в образце, которая равна площади этого эндотермического пика; $\Delta H_{100\%}$ – значение энтальпии плавления для исследуемого образца полностью кристаллического, соответствующей фазовому переходу I рода [22].

На основании литературных данных [23], энтальпия плавления 100% кристаллического ПА 6, была принята как 167.2 Дж/г (40 кал/г). Значение 46 кал/г (192 Дж/г) было принято за тепло идеал ПА 66 кристалла [20]. Энтальпия плавления ПЭТ-кристаллов 100% – $\Delta H_{100\%}$ принимается равной 120 Дж/г [24]. Энтальпия плавления 100% кристаллического образца, ПВДФ составляет 104.6 Дж/г [25–27]. Значения термодинамических параметров и степени кристалличности сведены в табл. 2.

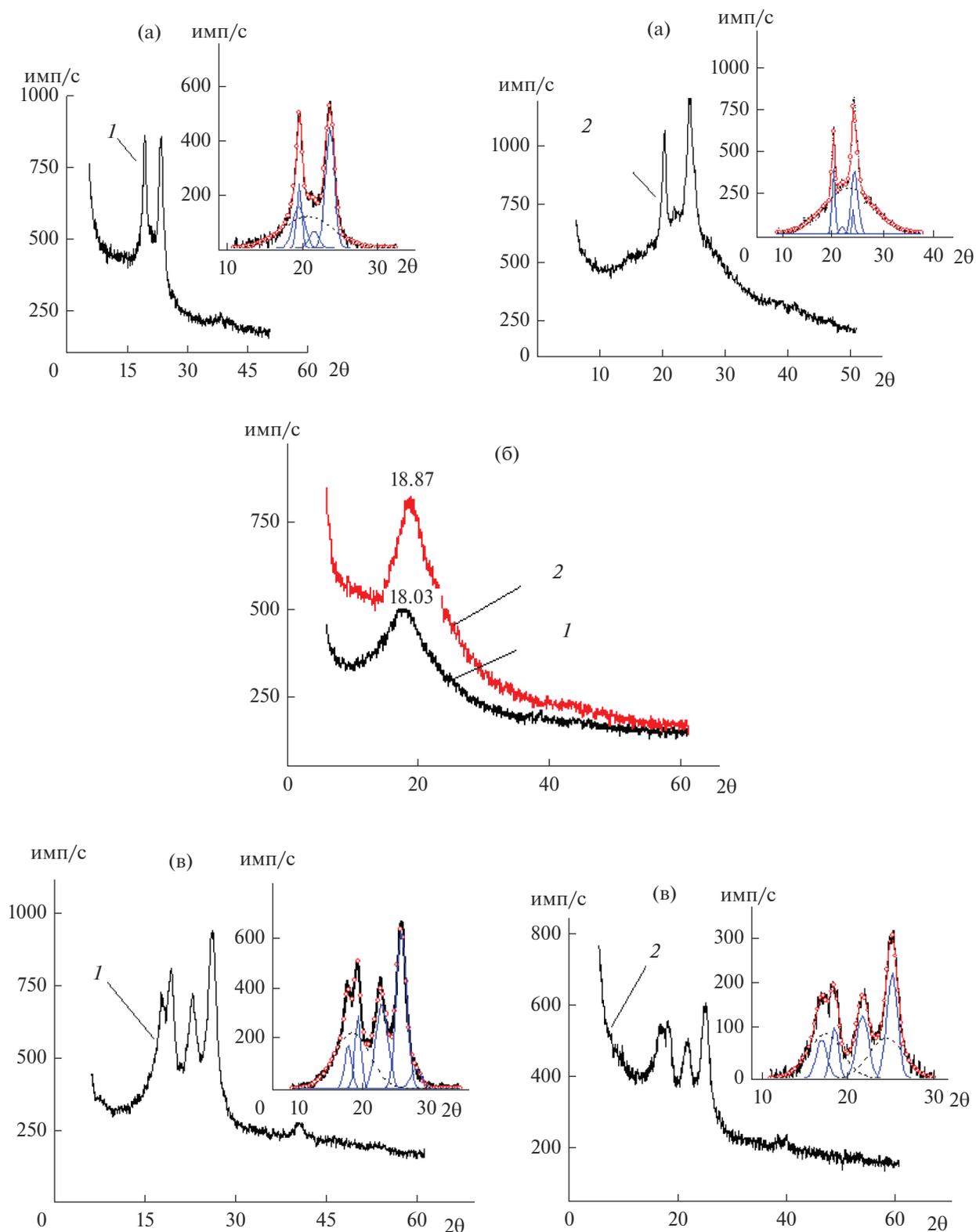


Рис. 2. Экспериментальные дифрактограммы микрофильтрационных пленок: ММПА+ (а), МПС (б), МФК (в): 1 – воздушно-сухой, 2 – водонасыщенный.

Таблица 2. Теплофизические параметры микрофльтрационных пленок

Мембрана		Испарение воды			Максим. Темпер. Плавление кристаллитов						Σ
		$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	
ММПА	Воздушно-сухой	—	—	—	210.1	215.4	18.16 (*) 11%	247.9	258.8	4.12 (*) 2%	13%
	Водонасыщенный	51.5	132.5	532.6	209.8	215.8	4.47 3%	248.1	257.6	1.04 0.5%	3.5%
МФФК	Воздушно-сухой	—	—	—	142	150	2.38 2.55%	253.3	258.6	9.44 (*) 8%	10.55%
	Водонасыщенный	51.5	110	213.5	142.5	149.7	0.9 1%	252.2	258.1	4.57 4%	5%
МПС	Водонасыщенный	51.5	132.5	427.3	—	—	—	—	—	—	—

(*) В скобках приведено – проценты кристалличности фаз.

Термограммы ДСК водонасыщенных образцов мембран ММПА, МФФК (рис. 1а, кривая 2), (рис. 1в, кривая 2) от воздушно-сухих (рис. 1а, кривая 1, рис. 1в, кривая 1) отличаются меньшей интенсивностью пиков плавления кристаллических фаз полимеров, и соответственно, уменьшением суммарной степени кристалличности с 13 до 3.5% и с 10.55 до 5% (табл. 2). В то же время проявляется интенсивный эндотермический пик и на мембране МПС, в интервале температур от 50°C до ~135°C, который отвечает за испарение молекул сорбированной воды. Известно, что вода специфически взаимодействует с полимером [28]. Одна часть называется “связанной” – гидратной, количество которой определяется в основном природой противоионов, а другая сорбируется как подвижная фаза со свойствами, близкими к свойствам объемной воды, и которая, возможно, образует кластеры с помощью водородных связей внутри слоя. Четкую границу между “связанной” – гидратной и не гидратной водой провести достаточно сложно. Однако если принять во внимание тот факт, что “связанная” вода не замерзает при 0°C, а испаряется при температуре выше 100°C, то возможно установить доли гидратной и не гидратной воды, а также способность материала микрофльтрационных полимерных пленок к сорбционным свойствам. Для этого во всем интервале температур $\Delta T_{T_2} = T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C}$ вычислялись площади под эндотермическим пиком, затем площади в интервале температур $\Delta T_{T_1} = T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C}$, и определяли соотношение площадей по формуле:

$$L = (S(\Delta T_{T_1})/S(\Delta T_{T_2})) \times 100\% = (S(T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C})/S(T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C})) \times 100\%, \quad (2)$$

где $S(T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C})$, $S(T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C})$ – площади под эндотермическими пиками в интервале температур на ДСК кривых $\Delta T_{T_1} = T_{\text{кон}} - 100^\circ\text{C}$; $\Delta T_{T_2} = T_{\text{кон}} - 50^\circ\text{C}$.

Так для микрофльтрационных пленок это отношение равно: ММПА – 42%, для МФФК – 28%, а для МПС – 37%. Учитывая отмеченный факт, можно предположить, что поровое пространство блокируется молекулами гидратной воды в большей мере для пленки ММПА чем для МФФК. При этом заметим, что на эндотерме испарения воды для пленки МПС (рис. 1б, кривая 2), проявляется пик при температуре $T = 84.0^\circ\text{C}$, а для пленки МФФК два пика – при $T = 66.3^\circ\text{C}$, и $T = 81.5^\circ\text{C}$. Эта важная особенность в общем случае, очевидно, отражает сложную кластерную структуру внутри фазы не гидратной воды.

На рис. 2 представлены экспериментальные дифрактограммы микрофльтрационных пленок ММПА (а), МПС (б), МФФК (в): для воздушно-сухого (кривая 1) и водонасыщенного (кривая 2) образцов. Примечательной особенностью всех рентгенограмм является наличие узких интенсивных дифракционных пиков в угловом интервале от $2\theta \sim 15^\circ$ до $\sim 35^\circ$, что свидетельствует о кристалличности полимерного материала пленок ММПА и МФФК. Анализ экспериментальных рентгенограмм (WAXS) полимерных пленок и идентификация пиков позволяют оценить характер и эволюцию текстуры, а, следовательно, и степень кристалличности.

Дифрактограммы пленки ММПА воздушно-сухих и водонасыщенных образцов (рис. 2а, кривая 1, 2), практически подобны, но отличаются по ширине и смещению положения пиков при углах 2θ от 19.69° до 20.12° и от 23.84° до 24.2° и увеличением аморфного гало (рис. 2а, кривая 2 на вставке). Согласно ранним исследованиям пик при $2\theta = 20.3^\circ$ принадлежит к (200) плоскости, а пик при $2\theta = 23.7^\circ$ принадлежит к (002)/(202) плоскостям α -формы ПА 6 [29]. В свою очередь можно заметить перегиб на рентгенограмме в районе $2\theta \sim 21.6^\circ$, который возникает при дифракции от плоскостей (200) и (201) γ -формы.

Таблица 3. Микроструктурные параметры ММПА⁺, МФФК пленок

Мембрана		Относительная интенсивность кристаллических пиков		Относительная интенсивность аморфных пиков		ОКР (н.м.)		РСК%
ММПА ⁺	Параметры	$I_{(200)}$	$I_{(002)/(202)}$	I		$L_{(200)}$	$L_{(002)/(202)}$	
	Воздушно-сухой	0.135 (*) ($2\theta = 19.7^\circ$)	0.296 ($2\theta = 23.8^\circ$)	0.44 ($2\theta = 20.8^\circ$)		5.4	6.9	
	Водонасыщенный	0.07 ($2\theta = 20.07^\circ$)	0.14 ($2\theta = 24.2^\circ$)	0.84 ($2\theta = 23.1^\circ$)		13.1	6.6	24%
МФФК	Параметры	$I_{(100)}$ ПВДФ	$I_{(100)}$ ПЭТФ	ПВДФ	ПЭТФ	$L_{(100)}$	$L_{(100)}$	65%
	Воздушно-сухой	0.06 ($2\theta = 17.6^\circ$)	0.29 ($2\theta = 25.87^\circ$)	0.35 ($2\theta = 18.5^\circ$)	–	7.9	5.4	
	Водонасыщенный	0.08 ($2\theta = 17.4^\circ$)	0.20 ($2\theta = 25.55^\circ$)	0.27 ($2\theta = 17.78^\circ$)	0.25 ($2\theta = 24.69^\circ$)	6.6	6.9	

(*) В скобках отмечены углы, соответствующие дифракционным пикам.

Однако, выполненные ранее исследования термических свойств мембраны ММПА методами ДСК указывают, что в образцах выявляются кристаллиты ПА 66 α -фазы. Характерные дифракционные пики ПА 66 проявляются при $2\theta = 20.1^\circ$ (α 1-пик) и 23.8° (α 2-пик) от соответствующих плоскостей (100) и (010/110) α -фазы [30] которые на экспериментальной дифрактограмме маскируются рефлексами ПА 6. Поэтому для извлечения информации об эволюции надмолекулярной структуры полимера была проведена деконволюция кривых интенсивности рентгеновского рассеяния от пленки ММПА (а ниже и для МФФК). На каждой рентгенограмме выделялась область дифракции в углах 2θ от $\sim 10^\circ$ до $\sim 35^\circ$, проводилось линейное вычитание фоновой составляющей, далее подбирались количество Гауссовых функций необходимых соответствию профиля кривой рентгенограммы с наибольшим коэффициентом регрессии. В нашем случае, хорошая подгонка была выполнена суперпозицией пятью функций Гаусса при $R^2 = 0.993$ ((рис. 2а, 2в), кривая 1, 2), со вставками). Широкий пик, отмеченный пунктиром, относится к аморфной фазе.

Результаты расчетов микроструктурных параметров из процедуры деконволюции рентгенограмм от соответствующих кристаллографических плоскостей титульной фазы ПА 6 (это (200) и (002)/(202)) приведены в табл. 3.

Из анализа табличных данных следует, что приведенная интенсивность рефлекса от (200) плоскости водонасыщенного образца уменьшается с 0.135 до 0.07, а от плоскостей (002)/(202) с 0.296 до 0.14 практически в два раза, а относительная интенсивность аморфного пика увеличивается в 1.9 раза. Это означает, что вода на границе раздела полимер-вода, вследствие образования водородных связей разрушает мелкие дефектные кристаллиты, увеличивая аморфную фазу. При

этом отметим, гидратная вода смещает угловое положение аморфного гало в область больших углов дифракции с $2\theta = 20.87^\circ$ до 23.16° . Следуя формальному признаку можно утверждать, что вода за счет капиллярного эффекта увеличивает плотность аморфной составляющей полиамида. Таким образом, вода меняет кристаллическую и аморфную фазы полимерной пленки ММПА. Рентгеновская степень кристалличности уменьшается с 56 до 24% (табл. 3). Приведенная интегральная интенсивность рефлексов рассчитывалась по отношению к интегральной интенсивности под всей кривой рассеяния в углах от $2\theta \sim 10^\circ$ до $\sim 35^\circ$.

Средний размер кристаллитов определяли, используя уравнение Шеррера–Селякова

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta, \quad (3)$$

а рентгеновскую степень кристалличности (РСК) определяли по традиционной методике [31].

Эффект изменения плотности аморфной фазы наблюдается и на дифрактограмме полимерной гидрофильной мембраны МПС, структура которой полностью аморфна. На (рис. 2б, кривая 2), видно, что положение максимума аморфного гало для водонасыщенного образца пленки смещается в сторону больших углов по сравнению с воздушно-сухим (рис. 2б, кривая 1) на величину $\Delta 2\theta = 0.84^\circ$ с уменьшением Брегговского параметра от $d = 0.547$ нм до $d = 0.523$ нм.

Дифрактограммы воздушно-сухого и водонасыщенного образцов МФФК мембраны представлены на рис (рис. 2в, кривая 1 и кривая 2 соответственно). Известно [32], что МФФК мембрана композитна и сформирована на основе сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТФЭ) (ПВДФ) на полимерном каркасе из полипропилена или лавсана (ПЭТФ). Выше отмечалось, что каркас мембраны МФФК по

данным ДСК выполнен из лавсана – (ПЭТФ). Кристаллическая фаза ПВДФ сополимеров винилиденфторида + тетрафторэтилена характеризуется наличием трех основных полиморфных модификаций, отличающихся конформацией и характером упаковки макромолекул в элементарной ячейке. Выделяют три основных полиморфных модификации α , β , γ [17], α -фаза является стабильной и наиболее распространенной из кристаллических фаз. На рентгенограммах α -фаза проявляется характерными рефлексами в при $2\theta = 17.66^\circ$, 18.30° и 19.90° от плоскостей (100), (020) и (110) соответственно и пиком при $2\theta = 26.70^\circ$, соответствующему дифракции от плоскости (021) [33]. Кристаллическая структура полиэтилентерефталата (ПЭТФ [34] с параметрами элементарной ячейки $a = 0.45$ нм, $b = 0.59$ нм, $c = 10.7$ нм [35], идентифицируется дифракционными пиками при t $2\theta = 17^\circ$, 23° , 26° , от кристаллографических плоскостей (010), (110), (100). Необходимо отметить, что оси макромолекул ПВДФ и ПЭТФ в кристаллических ячейках располагаются параллельно кристаллографической оси c и плоскости поверхности пленки, что является критерием, определяющим особые свойства композитного материала мембраны, его кристалличности и термостойкости.

Сравнение экспериментальных рентгенограмм с данными авторов [17, 36] по рентгеноструктурному исследованию чистых ПВДФ и ПЭТФ полимеров позволяет допустить, что дифрактограмма от образцов МФФК мембраны представляет суперпозицию двух кристаллических фаз кополимеров перекрывающих друг друга. Рефлексы от воздушно-сухого образца при $2\theta = 17.48^\circ$, 19.11° от соответствующих плоскостей (100), (110) ПВДФ маскируют рефлекс при $2\theta \sim 17.23^\circ$ от плоскости (010) ПЭТФ, а рефлексы при $2\theta \sim 22.72^\circ$; 25.92° от плоскостей ((110) (100)) ПЭТФ маскирует пик при $2\theta = 26.70^\circ$ от плоскости (021) ПВДФ. На дифрактограмме от воднонасыщенного образца не наблюдается дополнительных рефлексов, но заметно отличается их интенсивность и положение. Угловое смещение рефлексов в сторону малых дифракционных углов, отражает обычный процесс расширения кристаллитов. Для идентификации наблюдаемых фактов, которые свидетельствуют о структурных изменениях фаз в образцах МФФК мембраны, была проведена деконволюция кривых интенсивности рентгеновского рассеяния. Кривые рентгеновского рассеяния удалось удовлетворительно суммировать суммой шестью функциями Гаусса при $R^2 = 0.992$, из которых два широких пика, отмеченные пунктирными линиями (рис. 2в на вставке), соответствуют аморфным фазам.

В табл. 3 приведены микроскопические параметры, которые определяются рефлексами основных кристаллографических плоскостей при

$2\theta = 17.48^\circ$ от (100) для ПВДФ фазы, а при $2\theta = 25.92^\circ$ от (100) фазы ПЭТФ. Табличные данные свидетельствуют: 1) в сополимере ПВДФ воднонасыщенного образца приведенная интенсивность рефлекса от (100) плоскости увеличивается на 25%, а аморфной фазы уменьшается на 23%, размеры ОКР уменьшаются с 7.9 до 6.6 нм; 2) в сополимере ПЭТФ интенсивность рефлекса от (100) плоскости уменьшается на 30%, но одновременно в этой области кристаллического рефлекса выделяется аморфное гало при $2\theta = 24.9^\circ$, размеры ОКР увеличиваются с 5.4 до 6.9 нм. Отмеченное не симбатное изменение размеров кристаллитов свидетельствует о различной энергии водородных связей возникающих между молекулами сополимеров и молекулами гидратной воды. Увеличение приведенной интенсивности рефлекса при $2\theta = 17.48^\circ$ от (100) плоскости для сополимера ПВДФ на 25% при уменьшении ОКР возможно связано с наложением отражения от плоскости (010) при $2\theta \sim 17.23^\circ$ для ПЭТФ. Таким образом, можно утверждать, что гидратная вода увеличивает аморфизацию кополимеров мембраны МФФК, уменьшая плотность упаковки сегментов аморфной фазы. Кристалличность полимерной основы мембраны уменьшается от 65 до 48%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по изменению кристалличности и аморфности в поверхностных слоях, микрофильтрационных пленок, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенодифрактометрии можно сделать следующие выводы:

1. На основании термических исследований следует отметить, что в микрофильтрационных мембранах присутствует гидратная (связанная) и не гидратная вода, между которыми нет четкой границы. Можно отметить, что поровое пространство блокируется молекулами гидратной воды в большей мере для пленки ММПА, чем для МФФК. При этом следует заметить, что на эндотерме испарения воды для пленки МПС проявляется пик при температуре $T = 84.0^\circ\text{C}$, а для пленки МФФК – два пика при $T = 66.3^\circ\text{C}$, и $T = 81.5^\circ\text{C}$. Эта важная особенность, очевидно, отражает сложную кластерную структуру не гидратной воды.

2. Результаты рентгеновских исследований свидетельствуют о структурных изменениях фаз в образцах пленок ММПА и МФФК. С позиции отмеченных структурных особенностей эти изменения указывают на различный характер взаимодействия молекул воды с молекулами сополимеров, очевидно α -фаза ПВДФ проявляет более сильные гидрофобные свойства, чем ПЭТФ. Таким образом, сорбированная вода изменяет надмолекулярную структуру в аморфной и кристал-

лической фазах полимерной пленки МФФК, а кристалличность уменьшается с 65 до 48%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ельяшевич Г.К., Курьиндин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Вукосек В.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975.
2. *Вольфкович Ю.М., Кардаш М.М., Кононенко Н.А., Александров Г.В., Черняева М.А.* // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1243.
3. *Hossieny N., Shaayega V., Ameli A., Saniei M., Park C.B.* // Polymer. 2017. V. 112. P. 208.
4. *Xu W., Zhang R., Liu W., Zhu J., Dong X., Go H., Hu G.H.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 5931.
5. *Fernández-D'Aras B., Balko J., Baumann R.P., Pösel E., Dabbous R., Eling B., Thurn-Albrecht T., Müller A.J.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 7952.
6. *Toroghi M., Raisi A., Aroujalian A.* // Polym. Adv. Technol. 2014. V. 25. P. 711.
7. *Atouamouha M., Badalians Gholikandi G.* // Membranes (Basel). 2017. V. 12. № 7(4). P. 64.
8. *Ronova I.A., Kryuchkova S.V., Yablokova M.Y., Alentiev A.Y., Gasanova L.G., Buzin M.I., Kepman A.V.* // High Performance Polymers. 2018. V. 30(1). P. 58.
9. *Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Y.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 6. P. 1081.
10. *Belova T., Ershova L., Ratchina T.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19(6). С. 673.
11. *Крючкова С.В., Яблокова М.Ю., Алентьев А.Ю., Гасанова Л.Г., Кепман А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 3. С. 126.
12. *Федотова А.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Абдуллин И.Ш., Свергузова С.В.* // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 167.
13. *Панов Ю.Т., Тарасов А.В., Лепешин С.А., Ермолаева Е.В.* // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 12-2. С. 258.
14. *Bureau M.N., Denaulty J., Cole K.C., Enright G.D.* // Polymer Engineering and Science. 2002. V. 42. P. 1897.
15. *Li L., Li C.Y., Ni C., Rong L., Hsiao B.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 3452.
16. *Lu Y., Zhang Y., Zhang G., Yang M., Yan S. and Shen D.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8999.
17. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. № 10(65). С. 936.
18. *Антонова Л.В., Матвеева В.Г., Твердохлебов С.И., Бузник В.М.* // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 4. С. 30.
19. *Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S.* // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
20. *Starkweather H.W., Jr., Zoller P., Jones G.A.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. 1984. V. 22. P. 1615.
21. *Лунатов Ю.С.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
22. Спецпрактикум / Под редакцией чл.-корр РАН, проф. В.П. Шибаева. М.: МГУ, 2013.
23. *Kunugi T., Chida K., Suzuki A.* // J. Applied Polymer Science. 1998. V. 67. P. 1993.
24. *Zaroulis J.S., Boyce M.C.* // Polymer. 1997. V. 38. P. 1303.
25. *Teyssedre G., Bernes A., Lacabanne C.* // J. Polym. Sci. Pol. Phys. 1993. V. 31. № 13. P. 2027.
26. *Priya J.P.* // J. Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2002. V. 41. P. 31.
27. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. М.: Мир, 1984. 555 с.
28. *Kohan M.* Nylon Plastics Handbook, Hanser // Gardner Publications, Inc.: Cincinnati, 1995.
29. *Li L., Li C.Y., Ni C., Rong L., Hsiao B.* // Polymer 2007. V. 48. 3452.
30. *Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА. 1999. 628 с.
31. *Hult E., Iversen J., Sugiyama J.* // Cellulose. 2003. № 10. P. 103.
32. Технофильтр: сайт ООО НПП Технофильтр. [Электронный ресурс]. Дата обновления: 15.10.2019. URL: <https://www.technofilter.ru/prod/laboratornaya-filtraciya/filtr-disc/mffk/> (дата обращения: 10.02.2020).
33. *Gregorio R.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 3272–3279.
34. *Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1954. V. 226. P. 531.
35. *Daubeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J.* Proc. Roy. Soc. A226. 1955. 531 – электронный ресурс.
36. *Arkhangelsky E., Kuzmenko D., Gitis V.* // J. Membr. Sci. 2007. V. 305. P. 176–184.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793.18:620.22-419.8-492

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННО-БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ,
ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И ЖАРОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ
TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlO_x И TiAlSiCN/SiBCN

© 2021 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев¹, *, К. А. Купцов¹, Н. Ю. Табачкова¹, Н. В. Андреев¹,
Т. Б. Сагалова¹, М. Golizadeh², А. В. Бондарев¹

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСЦ”,
Ленинский просп., 4, Москва, 119049 Россия

²Montanuniversitat Leoben, Franz-Josef-Strasse, 18, Leoben, 8700 Austria

*e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Изучены диффузионно-барьерные свойства, стойкость к термоциклированию, жаростойкость и термическая стабильность однослойных покрытий TiAlSiCN и многослойных покрытий TiAlSiCN/SiBCN и TiAlSiCN/AlO_x. Покрытия получены с помощью вакуумной ионно-плазменной технологии, комбинирующей магнетронное и ионное распыление керамических мишеней TiAlSiCN, Si₄₂B₄₅C₁₃ или Al₂O₃ с высокоэнергетической ионной имплантацией растущего покрытия ионами Ti²⁺. Исследование структуры и свойств покрытий в исходном состоянии выполнено с использованием методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения, энерго-дисперсионной спектроскопии, наноиндентирования. Для оценки высокотемпературных характеристик были выполнены изотермические и неизотермические отжиги, ступенчатый нагрев и термоциклирование в среде воздуха и в вакууме. Установлено, что покрытие TiAlSiCN сохраняет специфическую нанокolonную структуру nc-TiAlCN/a-SiCN и сверхвысокую твердость 37–49 ГПа в диапазоне температур 20–1300°C, жаростойкость до 1000°C, диффузионно-барьерные свойства ограниченные температурой 800°C. По сравнению с базовым покрытием TiAlSiCN многослойные покрытия TiAlSiCN/SiBCN имеют более высокую термическую стабильность до 1400°C (TiAlSiCN/SiBCN), жаростойкость до 1100°C, стойкость к диффузии элементов из подложки до 1000°C, стойкость к термоциклированию при 1000°C (TiAlSiCN/SiBCN, TiAlSiCN/AlO_x).

DOI: 10.31857/S0044185621050132

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным твердым износостойким и коррозионно-стойким покрытием, получаемым на настоящий момент с помощью методов PVD и CVD по-прежнему остается нитрид титана TiN [1–3]. Связано это в основном с его низкой себестоимостью и простотой изготовления. Покрытие TiN обладает твердостью на уровне 20–25 ГПа, износостойкостью около $(1–20) \times 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ и жаростойкостью до 500–600°C [4–8], высокими декоративными свойствами. Повышение эксплуатационных характеристик TiN может быть обеспечено за счет легирования различными металлическими и неметаллическими элементами, например Zr [9], Hf [10], Ta [11], V [12], W [13], Se [14] и др. Однако использование дорогостоящих компонентов [15] сильно ограничивает практическое применение подобных покрытий. С этой точки

зрения перспективным является введение в состав более доступных элементов, таких как Al, Cr, C, Si. Ti–Al–N является на настоящий день достаточно популярным промышленно-выпускаемым покрытием, имеющим твердость до 40 ГПа, высокую износостойкость и рабочую температуру на уровне 900–1000°C [16]. Покрытия Ti–Al–C–N демонстрируют более высокие триботехнические характеристики чем Ti–Al–N, что связано с формированием фазы алмазоподобного углерода, выполняющего роль твердой смазки [17]. Введение в Ti–Al–N малых добавок Si позволяет существенно модифицировать структуру покрытий. Наноконпозиционные покрытия в системе Ti–Al–Si–N, содержащие кристаллиты ГЦК-фазы на основе (Ti, Al)N, диспергированные в матрице аморфной фазы Si : N, имеют твердость до 40–50 ГПа, высокую коррозионную стойкость, жаростойкость до 1000–1100°C, а также отличную

термическую стабильность до тех же температур, высокую износостойкость в различных условиях трения [18–24]. В работе [25] были впервые описаны покрытия Ti–Al–Si–C–N, характеризовавшиеся твердостью 45 ГПа, также изучено влияние соотношения Ti/Al на механические и трибологические свойства покрытий. Более поздние работы [26–30] выявили ряд преимуществ данной системы, включая экстремально высокую термическую стабильность до 1300–1400°C [30], антикоррозионные свойства, высокую износостойкость в условиях скольжения и ударных циклических нагрузок, а также сообщали о положительных результатах промышленных испытаний режущего инструмента с покрытием. Тем не менее, надо отметить отсутствие данных по исследованию диффузионно-барьерных свойств покрытий Ti–Al–Si–C–N, часто определяющих возможности практического применения разрабатываемых покрытий [31].

Наиболее существенным недостатком покрытий Ti–Al–Si–C–N является их относительно низкая жаростойкость, ограниченная $T = 1000^\circ\text{C}$, что не позволяет полностью реализовать их потенциал, связанный с высокой термической стабильностью до 1400°C. Применение дополнительных верхних слоев Al/AlOx было успешно апробировано с целью повышения жаростойкости Ti–Al–Si–C–N до 1100°C [32]. Дальнейшая оптимизация характеристик Ti–Al–Si–C–N может быть направлена на создание многослойных покрытий, содержащих слои основного состава и вспомогательные слои, обладающие высокой жаростойкостью и препятствующие проникновению кислорода вглубь покрытий. Подобный подход был использован в работах [33–35]. Среди перспективных составов вспомогательных слоев могут выступать AlOx [36] и SiBCN [37–42], показавшие высокую жаростойкость. Подслои SiBC были ранее апробированы при создании покрытий MoSiB/SiBC и ZrSiB/SiBC [43, 44].

Целью данной работы является сравнительное исследование диффузионно-барьерных свойств, жаростойкости и термической стабильности покрытий TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlOx, TiAlSiCN/SiBCN.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления покрытий применялась вакуумная установка, оснащенная магнетронными и ионными распылительными источниками, а также имплантором высокоэнергетических ионов металла, схема представлена в работе [14]. Однослойные покрытия TiAlSiCN толщиной 1.6–1.8 мкм осаждались с помощью магнетронного распыления мишени TiAlSiCN диаметром 120 мм и толщиной 8 мм состава, ат. %: 42.2 Ti, 21.5 Al, 10.1 Si, 12.2 C, 14.0 N, полученной методом самораспространя-

ющегося высокотемпературного синтеза [45]. Осаждение выполнялось при мощности около 1.1 кВт.

Многослойные покрытия наносились путем поочередного магнетронного распыления мишени TiAlSiCN и ионного распыления монокристаллической мишени Al₂O₃ стехиометрического состава или горячепрессованной SiBC состава Si₄₂B₄₅C₁₃ [46]. Параметры магнетронного распыления сохранялись теми же, а дополнительные слои осаждались при подаче на ионный источник, напряжения 3 кВ при токе 80 мА. Толщина каждого отдельного слоя для многослойных покрытий была постоянной и равнялась 170 нм (слой TiAlSiCN) и 60–65 нм (слой SiBCN или AlOx). Для получения общей толщины многослойных покрытий TiAlSiCN/AlOx и TiAlSiCN/SiBCN на уровне 1.8–1.9 мкм осаждалось 8 пар слоев.

В качестве подложек использовались диски из никелевого сплава ХН65ВМТЮ диаметром 30 мм и толщиной 4 мм, диски из твердого сплава ВК6М того же размера, а также модельные подложки в виде пластин из поликристаллического Al₂O₃ марки ВК-100-1 размером 20 × 40 × 1 мм. Перед осаждением подложки подвергались ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте в течение 5 мин, а затем проводилась ионная очистка непосредственно в вакуумной камере в течение 10 мин с помощью ионного источника при напряжении 3 кВ и токе 50 мА. Для увеличения адгезии перед осаждением производилась бомбардировка подложки высокоэнергетическими ионами в течение 5 мин с помощью ионного имплантера типа MEVVA с энергией ионов Ti²⁺ равной приблизительно 70 кэВ. Ускоряющее напряжение, ионный ток и ионный поток сохранялись постоянными на уровне 35 кВ, 10 мА, и $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Принцип получения многослойных покрытий представлен в работе [14].

Нанесение всех покрытий происходило в газовой смеси аргона и азота при соотношении N₂/(N₂ + Ar) равном 15% при давлении 0.1 Па, напряжение смещения на подложке поддерживалось на уровне –50 В и температура подложки составляла приблизительно 350°C.

Покрытия исследовались с применением методов оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler-2 Horiba JY [47, 48] и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-7600F JEOL, оснащенный модулем для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 Advanced Bruker с использованием CuKα излучения. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовились с применением ионного травления на приборе FIB Strata 201 FEI Company (Нидерланды) при энергии пучка 30 кВ (ионы галлия). Просвечивающая электронная мик-

роскопия (ПЭМ) проводилась на микроскопе JEM-2100 Jeol, также оснащенном ЭДС-спектрометром. Измерение твердости (H), модуля упругости (E) и упругого восстановления (W) производили методом наноиндентирования с использованием прецизионного наноиндентора Nanohardness tester (CSM Instruments), оснащенного алмазным индентором Берковича, нагрузка составляла 8 мН. Перечисленные методы детально описаны в работе [49].

Для исследования диффузионно-барьерных свойств использовались покрытия, нанесенные на подложки из никелевого сплава. Покрытия ступенчато отжигались в муфельной печи типа SNOI на воздухе при температурах 800–1200°C с шагом в 100°C, время изотермической выдержки составляло 1 ч по аналогии с [50]. Дополнительно при 1000 и 1100°C, выдержке 1 ч, была оценена жаростойкость покрытий нанесенных на Al_2O_3 . Для оценки термической стабильности покрытия на подложках из оксида алюминия отжигались в вакуумной печи ВакЭто при температурах 900–1600°C в течение 1 ч. Остаточное давление во время вакуумного отжига было ниже 10^{-2} Па. Термически обработанные покрытия были повторно исследованы с применением вышеперечисленных методов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и свойства исходных покрытий

На рис. 1 представлены микрофотографии поперечных изломов покрытий, осажденных на подложки из Al_2O_3 . Покрытия обладали плотной малодефектной структурой. Для многослойных покрытий толщина индивидуальных слоев составляла ~170 нм для TiAlSiCN (более светлые области на микрофотографии) и 60–65 нм для SiBCN или AlOx (более темные области). Общие толщины покрытий TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlOx и TiAlSiCN/SiBCN на подложках из поликора равнялись 3, 2 и 1.9 мкм соответственно.

На дифрактограммах покрытий, снятых в диапазоне $2\theta = 20^\circ$ – 90° , линии соответствующие материалу покрытия находились в более узком интервале углов (рис. 2). По данным РФА основной составляющей покрытий TiAlSiCN является ГЦК-фаза на основе TiAlCN с сильной текстурой в направлении (111). Пики, выявляемые для ряда покрытий в положении $2\theta = 37.0^\circ$ – 37.5° соответствуют оксидам титана Ti_2O_3 (карточка PDF2 карточка 00-011-0218), Ti_3O_5 (00-009-0309) или SiO_2 (01-082-1569). РФА образцов однослойных покрытий SiBCN и Al_2O_3 на подложках из поликора и кремния, аналогичных отдельным слоям в многослойных покрытиях, выявил их аморфную структуру. Таким образом, многослойные покрытия представляли собой структуры с чередованием слоев композиционного строения

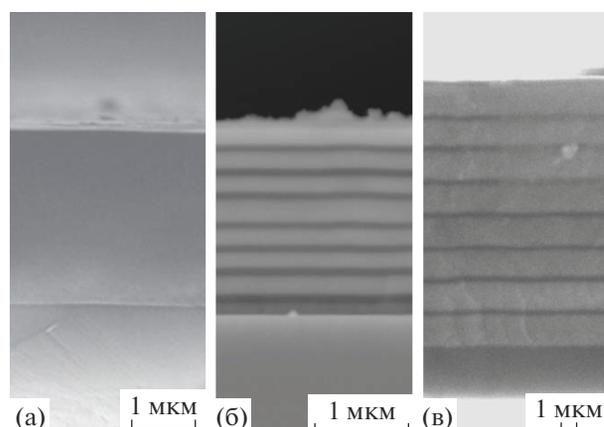


Рис. 1. РЭМ-изображения изломов осажденных на подложки Al_2O_3 исходных покрытий TiAlSiCN (а), TiAlSiCN/SiBCN (б), TiAlSiCN/AlOx (в).

(nc-TiAlCN/a-SiCN) и аморфных слоев (a-SiBCN или a-AlOx). Размер кристаллитов фазы TiAlCN, оцененный по формуле Шеррера в однослойных и многослойных покрытиях существенно не отличался и составлял 8–10 нм. Период решетки фазы TiAlCN, определенный по линии (111) для покрытий TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlOx и TiAlSiCN/SiBCN составлял 0.428–0.429 нм.

По данным ПЭМ покрытие TiAlSiCN содержит столбчатые кристаллиты ГЦК-фазы на основе карбонитрида титана с растворенными в нем атомами Al, разделенные аморфными прослойками на основе фазы SiCN, толщиной 2–3 нм (рис. 3). Поперечный размер зерен составляет 10–30 нм, а длина соответствует толщине покрытия. Многослойные покрытия содержат слои состава TiAlSiCN, перемежающиеся аморфными слоями AlOx и SiBCN. Важно отметить, что структура слоев TiAlSiCN неоднородна. В области, примыкающей к аморфному слою формируется наноконпозиционная колонная структура nc-TiAlCN/a-SiCN, характерная для однослойных покрытий TiAlSiCN, а затем, по мере роста, образуется мелкозернистая равноосная структура из кристаллитов размером 5–20 нм (рис. 3).

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [28, 30] однослойные покрытия состоят из фаз nc-TiAlCN и a-SiCN.

Элементные профили покрытий, осажденных на никелевый сплав, полученные с помощью ОЭСТР, представлены на рис. 4. На элементном профиле однослойного покрытия TiAlSiCN, нанесенного на ХН65ВМТЮ можно выделить три зоны: первая, содержащая преимущественно Ni и Cr, — соответствует подложке из никелевого сплава, вторая (сигнал от Ti, Al, Si, C, N) — покрытию и третья, с высокой концентрацией при-

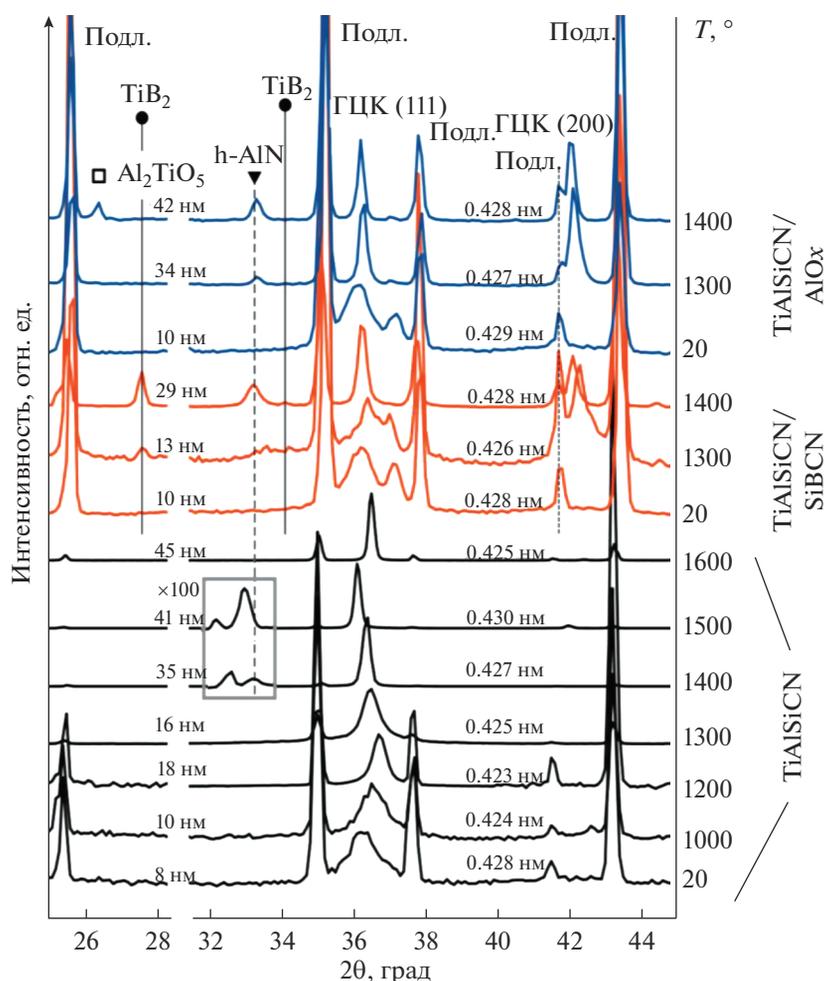


Рис. 2. Результаты РФА исходных и отожженных в вакууме покрытий на подложках Al_2O_3 .

месей кислорода и углерода – приповерхностному слою. Интенсивность сигнала Ni в основном слое невелика (3.4 ат. %) и может быть вызвана влиянием шероховатости образца на результаты измерений или локальными отслоениями. В случае покрытий TiAlSiCN/SiBCN на ОЭСТР-профилях четко прослеживаются слои TiAlSiCN и SiBCN. Наблюдаются колебания концентраций азота и углерода из-за их различного содержания в каждом слое. Верхний слой соответствует SiBCN. Концентрация никеля в основном слое не превышает 3.0 ат. %. В покрытиях TiAlSiCN/ AlO_x также выявляются слои соответствующих компонентов, об аморфных слоях можно судить по пикам алюминия повышенной интенсивности. Концентрация кислорода в них невысока, а содержание азота находится на том же уровне, что и для слоев TiAlSiCN. Концентрация Ni в покрытии составляет 2.2 ат. %. Схожие тенденции обнаруживаются и при анализе распределения хрома (табл. 1). Важно отметить, что слоистая структура покры-

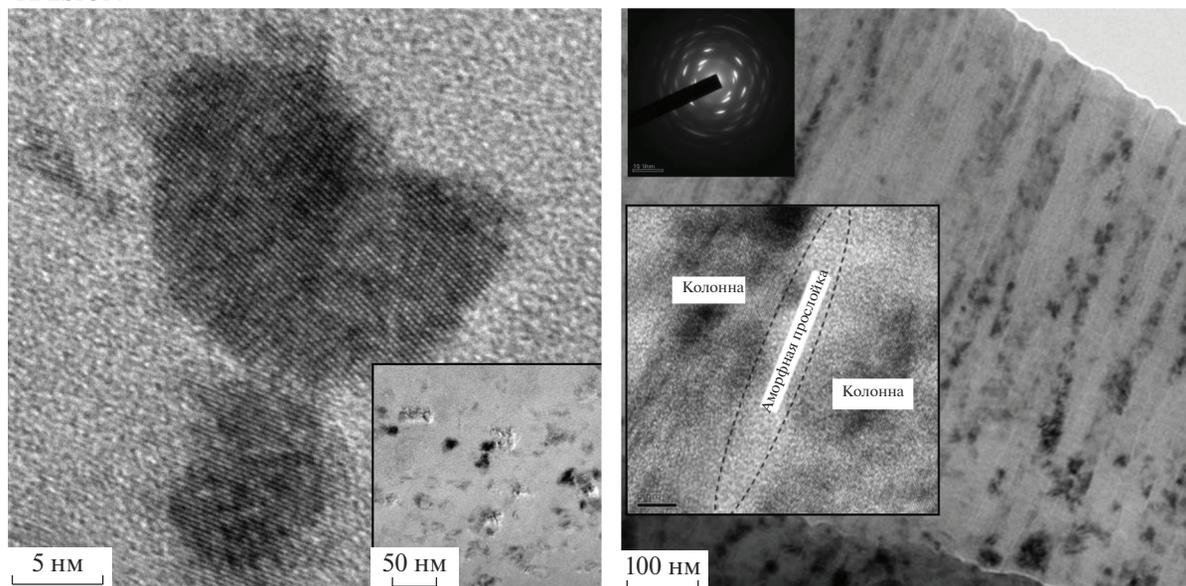
тий на подложках из никелевого сплава и модельных подложках из поликора идентична.

Покрытия в исходном состоянии имели следующие механические свойства: $H = 41.5$ ГПа, $E = 450$ Па, $W = 56\%$ (TiAlSiCN), $H = 23.5$ ГПа, $E = 320$ ГПа, $W = 60\%$ (TiAlSiCN/ AlO_x), $H = 33.6$ ГПа, $E = 350$ ГПа, $W = 67\%$ (TiAlSiCN/SiBCN).

3.2. Термическая стабильность

Данные РФА для покрытий TiAlSiCN после термообработки в вакууме в диапазоне температур 1000–1600°C представлены на рис. 2. Во всех случаях, независимо от температуры отжига, обнаруживается единственный пик (111), принадлежащий сильно текстурованной кубической фазе типа NaCl. Обзорные рентгенограммы ($20^\circ < 2\theta < 65^\circ$) покрытий TiAlSiCN также не показали других пиков, кроме относящихся к кубической фазе [28]. Особенно следует отметить, что даже после отжига при 1400°C не наблюдалось значимых отражений от фазы h-AlN, что типично для покрытий на

TiAlSiCN



TiAlSiCN/SiBCN

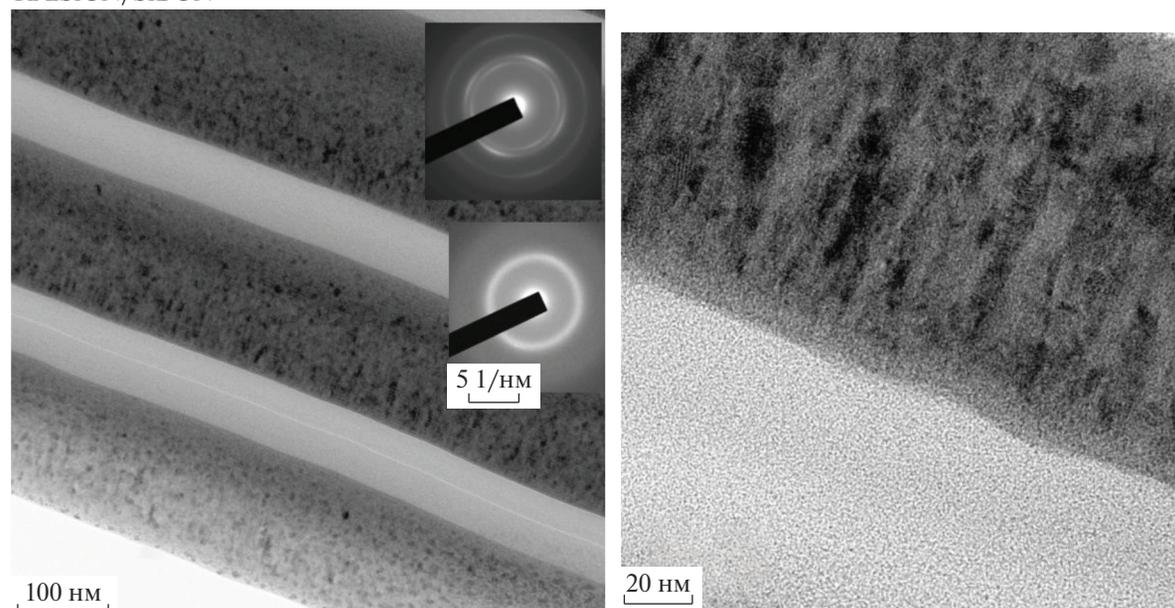


Рис. 3. Результаты ПЭМ исходных покрытий TiAlSiCN (вид сверху и поперечное сечение) и TiAlSiCN/SiBCN на подложках Al_2O_3 .

основе TiAlN [51] и говорит о высокой термической стабильности исследуемых покрытий TiAlSiCN. В целом эволюцию пика (111) при отжиге можно разделить на три стадии. После отжига в температурном диапазоне 1000–1200°C пик смещался в сторону более высоких значений 2θ , период решетки уменьшался с 0.428 до 0.423 нм, размер кристаллитов покрытий TiAlSiCN, увеличился соответственно с 8 до 18 нм (значения показаны на рис. 2). В диапазоне температур от 1200 до 1500°C пик смещается в противоположном на-

правлении к более низким значениям 2θ . Из-за роста кристаллитов с 18 до 41 нм, пик становится более узким. После отжига при 1600°C пик (111) переместился в положение, близкое к положению TiN (0.425 нм), что связано с заметной потерей углерода из кубической фазы. Размер кристаллитов увеличивается до 45 нм. Уменьшение периода решетки ГЦК-фазы между 25 и 1200°C можно объяснить релаксацией сжимающих напряжений и незначительными структурными превращениями из-за перераспределения эле-

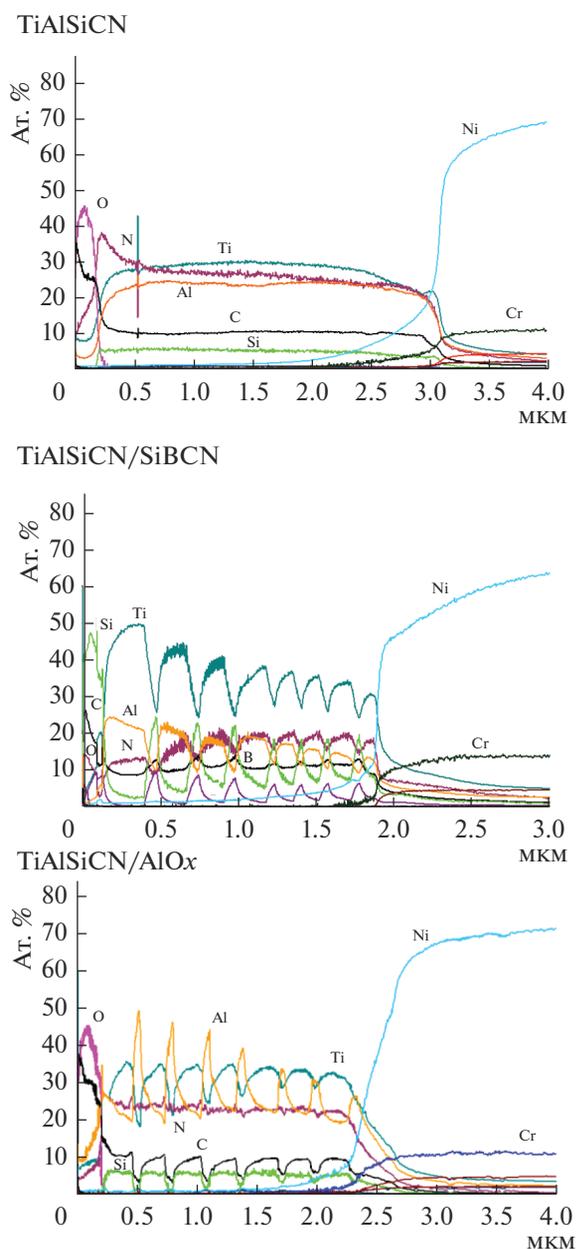


Рис. 4. Результаты ОЭСР исходных покрытий на подложках из никелевого сплава.

ментов в пределах кристаллической и аморфной фаз. Увеличение периода решетки кубической фазы после термообработки между 1200 и 1500°C, может быть связано с изменением состава кубической фазы, которая становится более стехиометрической при высоких температурах.

Данные РФА многослойных покрытий после отжига в вакууме при 1300 и 1400°C показаны на рис. 2. После вакуумного отжига при 1300°C в покрытии TiAlSiCN/AlOx обнаружилось дополнительное отражение от фазы ГЦК-фазы (Ti, Al)(C, N) (200), подразумевающее начало перекристалли-

зации и переориентации зерна. Эти процессы сопровождались значительным ростом зерна от 10 до 34 нм. Кроме того, рентгенограммы покрытий TiAlSiCN/AlOx, записанные после термообработки при 1300 и 1400°C, показали небольшой (100) пик фазы h-AlN, расположенной при $2\Theta = 33.2^\circ$, что подтверждает начало распада ГЦК-фазы. Более низкая термостабильность многослойных покрытий TiAlSiCN/AlOx по сравнению с покрытиями TiAlSiCN [30] может быть объяснена двумя факторами: наличием промежуточных слоев AlOx, ухудшивших термостабильность, и относительно небольшой толщиной промежуточных слоев TiAlSiCN. Дополнительное исследование показало, что кристаллизация однослойных покрытий AlOx в вакууме происходила ниже 1300°C, причем кристаллизация сопровождалась образованием большого количества пор и границ зерен. В случае покрытий TiAlSiCN/AlOx кристаллизация промежуточных слоев AlOx обеспечивает многочисленные пути для диффузии Si и Al к поверхности. Толщина отдельного слоя TiAlSiCN в многослойной структуре составляла десятую часть толщины покрытия TiAlSiCN, тем самым обеспечивая более короткие пути диффузии Si и Al внутри каждого промежуточного слоя TiAlSiCN без каких-либо дополнительных диффузионных барьеров на границах раздела TiAlSiCN/AlOx. После отжига покрытия TiAlSiCN/AlOx при 1400°C наблюдали появление нового пика при $2\Theta = 26.5^\circ$, который может быть отнесен к Al_2TiO_5 . Ранее сообщалось о образовании этого сложного оксида для обогащенных Al покрытий TiAlN и TiAlHfN после термообработки на воздухе при 1400 [52] и 1550°C [53] соответственно. Кроме того, при повышении температуры было обнаружено, что интенсивность пика AlN выше, что указывает на увеличение объемной доли фазы h-AlN. Параметр решетки кубической фазы возрос с 0.427 (1300°C) до 0.428 нм (1400°C), что может быть связано с потерей Al из фазы (Ti, Al)(C, N). Как показал ЭДС анализ, содержание Al в кубической фазе уменьшалось с 15 (исходное покрытие) до 11 и затем до 5 ат. % после отжига при 1300 и 1400°C соответственно. Также стоит отметить, что пики кубической фазы стали более узкими из-за роста кристаллитов от 30 до 40 нм.

На рентгенограмме образца TiAlSiCN/SiBCN после отжига при 1300°C выявляется дополнительное отражение (200) от фазы (Ti, Al)(C, N), указывающее на переориентацию зерна. В отличие от покрытий TiAlSiCN/AlOx, процесс перекристаллизации не сопровождался значительным ростом зерна. Результаты ЭДС анализа показали отсутствие значительной диффузии элементов через покрытие TiAlSiCN/SiBCN во время отжига при 1300°C. Таким образом, структурные модификации внутри покрытий TiAlSiCN/SiBCN могут происходить из-за перегруппировки эле-

Таблица 1. Диффузионно-барьерные свойства покрытий

	Концентрация никеля, ат. %				
	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$	$T = 900^\circ\text{C}$	$T = 1000^\circ\text{C}$	$T = 1100^\circ\text{C}$
TiAlSiCN	3.4	3.5	7.8	8.5	16.2
TiAlSiCN/SiBCN	3.0	2.4	3.3	9.0	26.2
TiAlSiCN/AlOx	2.2	2.1	2.5	2.9	4.6
	Концентрация хрома, ат. %				
	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$	$T = 900^\circ\text{C}$	$T = 1000^\circ\text{C}$	$T = 1100^\circ\text{C}$
TiAlSiCN	1.0	0.9	1.2	2.6	6.7
TiAlSiCN/SiBCN	0.2	0.5	0.8	1.9	9.9
TiAlSiCN/AlOx	0.5	0.4	0.5	0.7	38.9

ментов на короткие расстояния внутри каждого промежуточного слоя. Наблюдаемое уменьшение параметра решетки с 0.428 до 0.426 нм, по-видимому, обусловлено образованием более стехиометрических и свободных от микродеформации зерен после частичной перекристаллизации. Детальная интерпретация структурных превращений в покрытиях TiAlSiCN/SiBCN после отжига при 1400°C затруднена, поскольку процесс перекристаллизации включает только несколько верхних слоев. Основные изменения, наблюдаемые в рентгенограмме образца TiAlSiCN/SiBCN, были связаны с фазовыми превращениями, происходящими в верхней части покрытия. Во-первых, процесс перекристаллизации сопровождался образованием фазы h-AlN. Во-вторых, РФА выявил несколько характерных пиков при $2\Theta = 27.7^\circ$, 34.2° и 44.5° , которые могут быть отнесены к фазе TiB₂ (карта ICDD № 00-035-0741). Этот результат согласуется с данными ЭДС, показывающими формирование TiB₂ фазы в результате поверхностного обогащения Ti и B. Размер кристаллитов увеличивается с 13 (1300°C) до 30 (1400°C) нм.

Результаты СЭМ для покрытия TiAlSiCN, после отжигов в вакууме при температурах 1000, 1400, 1500 и 1600°C в течение 1 ч показаны на рис. 5. Видимых изменений по сравнению с исходным состоянием после его термообработки при 1000°C не наблюдалось. Однако при 1400°C можно предположить некоторую рекристаллизацию с ростом зерен до размеров 80–150 нм (рис. 5). При 1500°C наблюдалось образование крупных кристаллитов, а также поверхностной пленки толщиной 100 нм, состав которой был близок к AlN. Нагрев до 1600°C вызывал формирование грубой структуры с размером кристаллитов 50–250 нм.

В случае отжига покрытия TiAlSiCN/AlOx при 1300°C происходит полная перестройка структуры, включая рекристаллизацию внутри слоев TiAlSiCN и кристаллизацию слоев AlOx (рис. 5). ЭДС анализ показал, что процесс отжига сопро-

вождался значительной потерей Si, от 6 до 1 ат. %. Этот результат указывает на то, что интенсивная диффузия Si к поверхности покрытия происходила при более низкой температуре отжига, чем в однослойном покрытии. Кроме того, было обнаружено, что размер рекристаллизованных зерен на границе раздела покрытие/подложка выше, чем в верхней части покрытия. Поскольку слой, прилегающий к подложке, осаждался с помощью высокоэнергетической ионной бомбардировки, он состоял из относительно грубых столбчатых зерен и содержал большое количество вызванных имплантацией дефектов, которые ухудшали термическую стабильность. Отжиг покрытия TiAlSiCN/AlOx при 1400°C привел к ускорению диффузионных процессов и дальнейшему укрупнению зерна, потере слоистой структуры. Результаты ЭДС показали совместное присутствие зерен (Ti, Al)(C, N) и Al₂O₃. Пониженное содержание Al в зернах (Ti, Al)(C, N), а также отсутствие Si указывают на их сублимацию из покрытия. Следует отметить, что высокое количество кислорода в фазе (Ti, Al)(C, N) может быть обусловлено его включением в ГЦК-решетку при проникновении из Al₂O₃, аналогично [24].

В отличие от покрытий TiAlSiCN/AlOx образцы TiAlSiCN/SiBCN, отожженные при 1300°C, полностью сохранили свою многослойную структуру с четкими границами между слоями (рис. 5). Мы не наблюдали никаких микроструктурных изменений ни сверху, ни снизу покрытий. ЭДС также не выявил заметных изменений в распределении элементов по толщине покрытия. Таким образом, превосходная термостабильность покрытий TiAlSiCN/SiBCN по сравнению с их аналогами TiAlSiCN/AlOx может быть обусловлена более высокой термостабильностью и лучшими диффузионно-барьерными характеристиками аморфных промежуточных слоев SiBCN, которые подавляли диффузию элементов из TiAlSiCN. Разницу можно объяснить пористой микроструктурой слоев оксида алюминия по

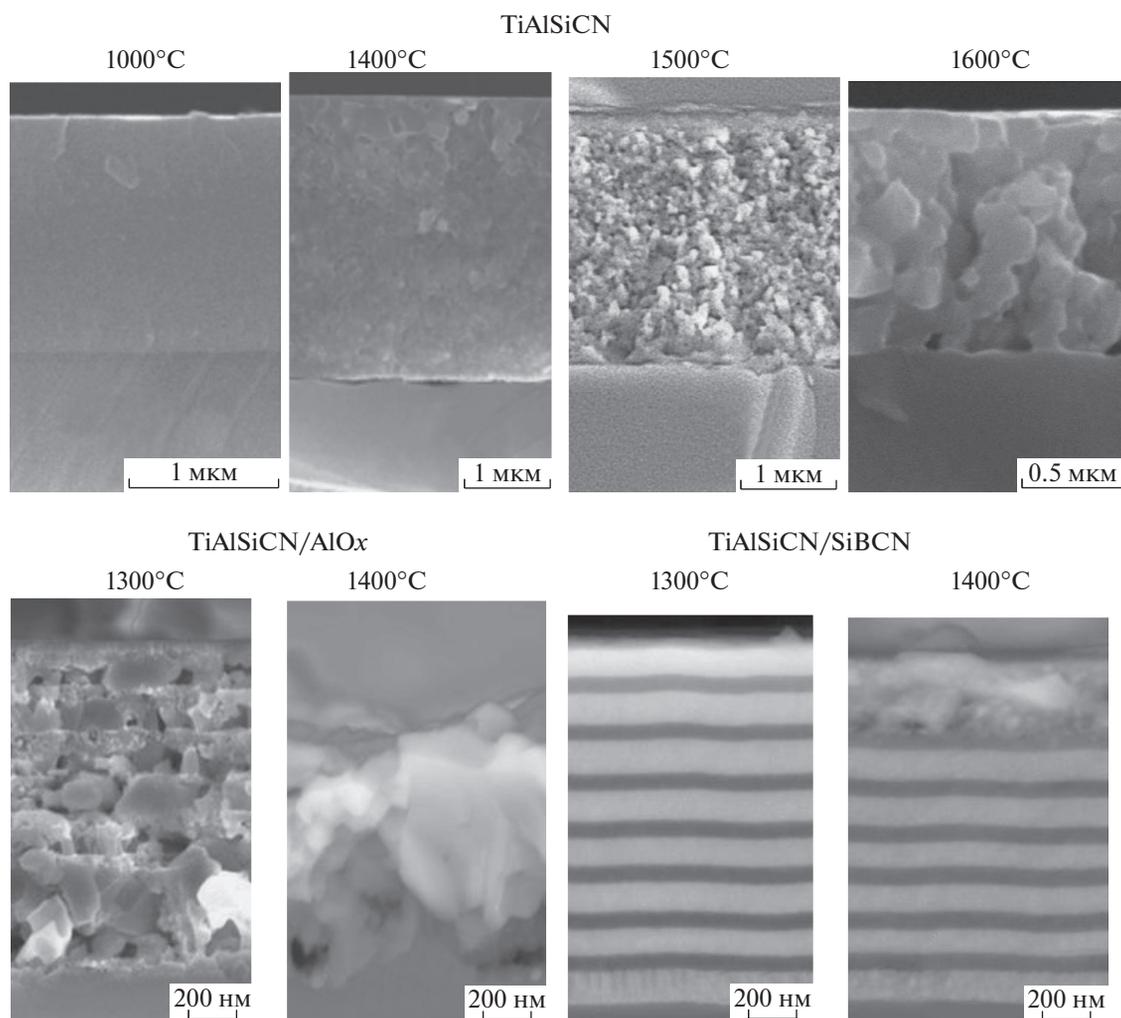


Рис. 5. Данные РЭМ для покрытий на подложках из оксида алюминия после вакуумного отжига.

сравнению с плотной структурой слоев SiBCN. После отжига при 1400°C рекристаллизация покрытия TiAlSiCN/SiBCN наблюдалась только в пяти верхних слоях покрытия, в то время как другая часть покрытия сохраняла первоначальную микроструктуру (рис. 5). Следует отметить, что процесс рекристаллизации, инициированный на поверхности, был завершен на границе раздела между соседними промежуточными слоями, что играло роль диффузионного барьера. Это наблюдение показало, что рекристаллизация протекала послойно, начиная с поверхности, и регулировалась диффузией. По данным ЭДС по Si, Ti, N и C внутри сохранившихся слоев не было значительных изменений, но процесс отжига сопровождался диффузией Al и B по направлению к поверхности, что приводило к обогащению верхних слоев. Интересно, что атомы Al в основном накапливались в разложенных слоях SiBCN и, вероятно, образовывали фазу AlN. На поверхности образца

наблюдались также отдельные островки, которые согласно ЭДС, могут быть отнесены к TiB₂.

На рис. 6 представлены данные ПЭМ для покрытия TiAlSiCN, отожженного при 1000 и 1300°C в течение 1 ч. Видно, что после термообработки мелкозернистая столбчатая структура оставалась в основном неизменной, при ширине нанозерен колонного типа на уровне 10–25 нм, разделенной тонкими аморфными прослойками толщиной 1–3 нм. При этом результаты ПЭМ хорошо согласуются со средним размером кристаллитов, определенным из рентгенограммы этого образца. Разложение и рекристаллизация наноконлонной структуры в случае покрытий TiAlSiCN происходили только выше 1300°C.

Исследования методом ПЭМ были также проведены для отожженных многослойных покрытий. Была выбрана система TiAlSiCN/SiBCN, обладающая более высокой термической стабильностью, чем TiAlSiCN/AlOx (рис. 6). Измерения

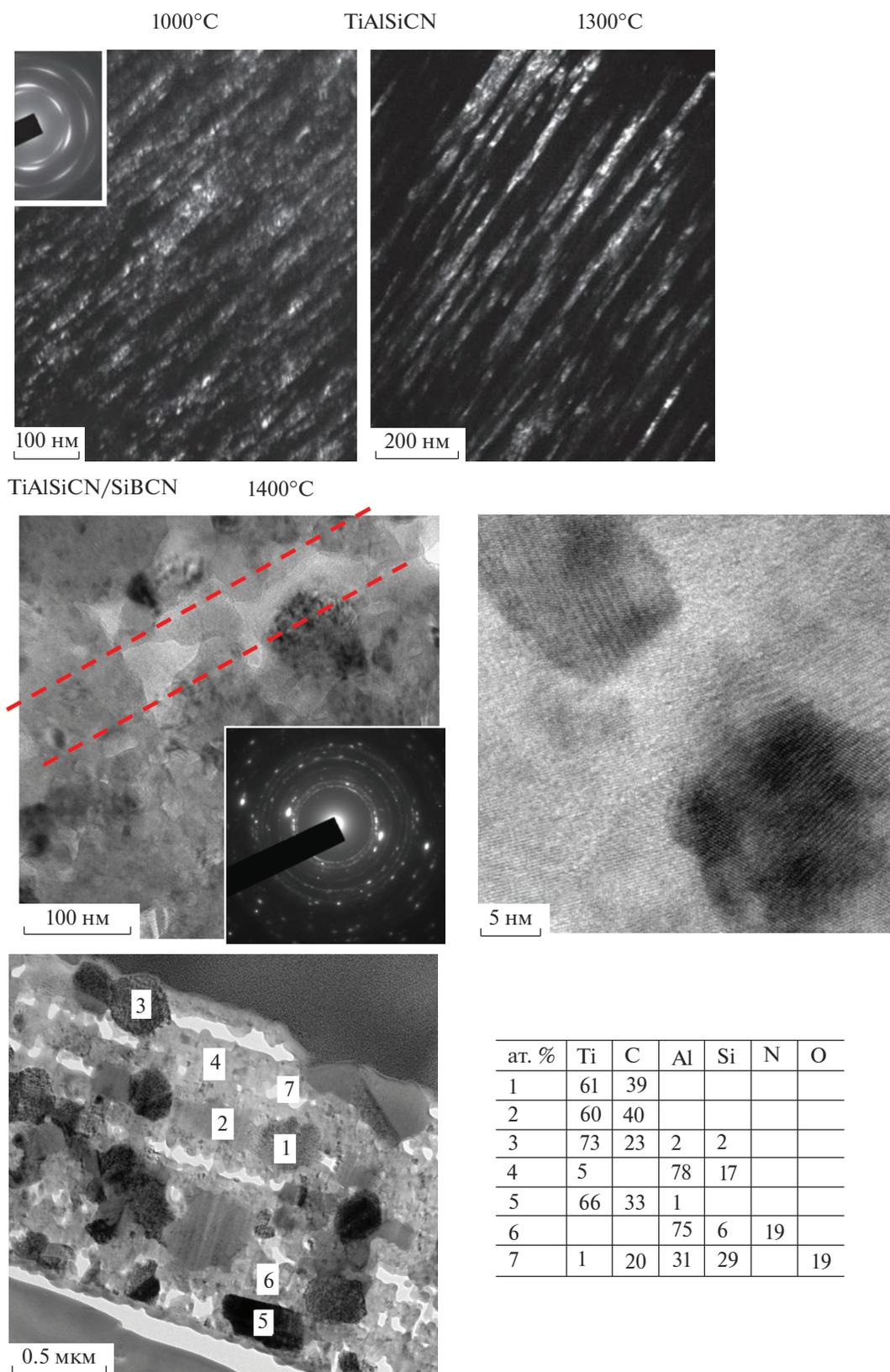


Рис. 6. Данные ПЭМ и ЭДС для покрытий после вакуумного отжига.

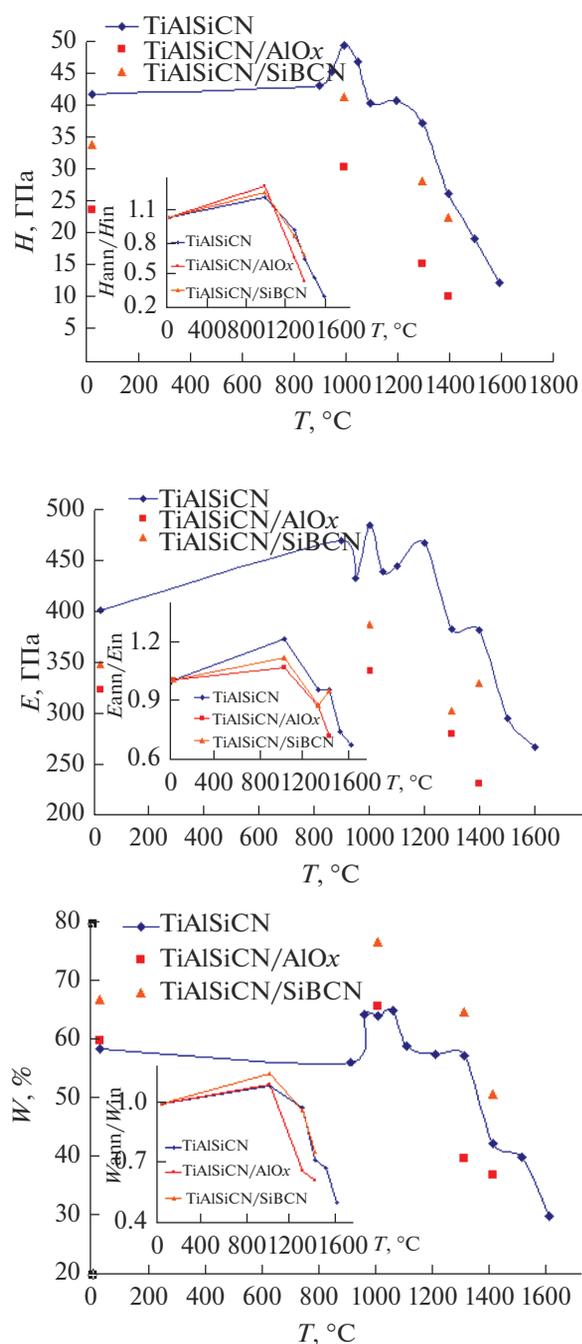


Рис. 7. Зависимость твердости (H), модуля упругости (E) и упругого восстановления (W) от температуры вакуумного отжига (T). На вставках показаны удельные значения, выраженные через отношение величины после отжига (ann) к начальному (in).

были проведены при разных временах травления фольги ионным пучком на стадии пробоподготовки. После отжига сохраняется слоистая структура. Повышение длительности ионной обработки приводит к сильному вытравливанию аморфных слоев SiBCN. В слоях TiAlSiCN наблюдаются кристаллиты ГЦК-фазы размером от 10 до 300 нм.

Попадают отдельные индивидуальные зерна с размером до 500 нм. Локальный ЭДС анализ показал, что кристаллиты содержат преимущественно титан и углерод. Отсутствие сигнала азота в данном случае можно связать со сложностью обнаружения легких элементов методом ЭДС и спецификой детектора. В ряде кристаллитов в дополнение к титану и углероду обнаруживаются также алюминий и кремний. В верхних слоях идентифицированы кристаллиты с повышенным содержанием Al (вероятно на основе фазы AlN). Фрагменты сохранившихся аморфных прослоек (высокая концентрация Si) присутствуют между слоями TiAlSiCN.

На рис. 7 показаны зависимости механических свойств покрытий от температуры вакуумного отжига. Покрытия TiAlSiCN показали небольшое увеличение твердости с 41 до 43 ГПа между 25 и 900°C. Выраженная пиковая твердость 49 ГПа наблюдалась после термообработки покрытия при 1000°C. С дальнейшим повышением температуры до 1100°C, твердость снизилась до 40 ГПа и оставалась выше 37 ГПа до 1300°C. После отжига в вакууме при 1400°C в течение 1 ч твердость упала до значения 26 ГПа, что является типичным значением для осажденных покрытий TiN [54]. Отметим, что после 1500 и 1600°C твердость составляла 19 и 12 ГПа.

Значения твердости нанесенных покрытий TiAlSiCN/SiBCN и TiAlSiCN/AlO_x составляли 34 и 24 ГПа соответственно, что ниже, чем у однослойного материала TiAlSiCN (42 ГПа). Снижение твердости осажденных многослойных покрытий можно объяснить наличием аморфных промежуточных слоев [55, 56] с относительно низкой твердостью, 12 (AlO_x) и 24 ГПа (SiBCN). Кроме того, верхний слой в многослойной структуре вносит значительный вклад в твердость материала, которым в нашем случае является AlO_x или SiBCN. После отжига при 1000°C твердость увеличивалась до 30 (TiAlSiCN/AlO_x) и 40 ГПа (TiAlSiCN/SiBCN), аналогично тому, что наблюдалось в покрытиях TiAlSiCN увеличение твердости после вакуумного отжига было обусловлено перераспределением элементов в соседних фазах, как описано ранее [30]. При дальнейшем повышении температуры отжига наблюдалось снижение твердости обоих многослойных покрытий. Падение твердости покрытий TiAlSiCN/AlO_x при 1300°C было вызвано главным образом разложением промежуточных слоев TiAlSiCN, сопровождающимся значительным увеличением размера зерен, и высокой пористостью, обусловленной кристаллизацией слоя AlO_x. Дальнейшее снижение твердости при 1400°C связано с сильным ростом зерна и значительной потерей Al из фазы (Ti, Al)(C, N). При отжиге твердость покрытий TiAlSiCN/SiBCN снизилась с 40 (1000°C) до 27 ГПа (1300°C). Учитывая, что многослойная структура

была полностью сохранена во время термообработки, падение твердости, по-видимому, связано со структурными изменениями внутри каждого отдельного промежуточного слоя из-за диффузии на короткие расстояния. Рентгенограммы отожженных образцов указывают на переориентацию зерен в слоях TiAlSiCN. Текстурированность может способствовать росту твердости материала [57]. После отжига при 1400°C твердость покрытия TiAlSiCN/SiBCN была значительно выше по сравнению с TiAlSiCN/AlOx и была почти равна твердости однослойного покрытия TiAlSiCN. Следует отметить, что глубина проникновения индентора во время измерений твердости покрытий TiAlSiCN/SiBCN составляла около 300 нм, что хорошо совпадало с толщиной верхнего рекристаллизованного слоя. Твердость (H) сохранившейся части многослойного покрытия TiAlSiCN/SiBCN может быть выше. Зависимость модуля Юнга (E) и упругого восстановления (W) многослойных покрытий от температуры отжига показана на рис. 7. Покрытия TiAlSiCN/SiBCN продемонстрировали высокое значение отношения H/E (~0.09) в осажденном состоянии, которое слегка увеличивалось до 0.1 после отжига при 1000°C, а затем постепенно уменьшалось до 0.07 при 1400°C. Покрытия TiAlSiCN/SiBCN также показали высокое упругое восстановление выше 60% в широком диапазоне температур 25–1300°C. Напротив, покрытия TiAlSiCN/AlOx демонстрировали более низкие значения H/E и W . Данные о термической стабильности покрытий могут быть наглядно выражены через отношения значений механических свойств после отжига к исходным (рис. 7, вставки). Для однослойных покрытий TiAlSiCN и многослойных покрытий TiAlSiCN/SiBCN этот показатель достаточно близок. Результаты относительного изменения твердости, модуля упругости и упругого восстановления идентичны. В то же время, для TiAlSiCN/AlOx после нагрева до температур, превышающих 1000°C, происходит резкое снижение удельных характеристик, что связано с процессами рекристаллизации и исчезновением слоистой структуры при нагреве до 1300–1400°C. Обобщая данные структурных исследований и результаты наноиндентирования, покрытий после вакуумных отжигов можно сделать заключение о том, что покрытия TiAlSiCN/SiBCN превосходят по термической стабильности базовое покрытие TiAlSiCN, поскольку при 1400°C в нем процессы рекристаллизации менее выражены, а уровень удельных характеристик такой же. Введение в структуру слоев оксида алюминия снижает термическую стабильность покрытий TiAlSiCN.

3.3. Жаростойкость покрытий

Данные РЭМ, ОЭСТР и ЭДС для покрытий TiAlSiCN, TiAlSiCN/SiBCN, TiAlSiCN/AlOx, нанесенных на подложки из оксида алюминия, после отжигов на воздухе при 1000 и 1100°C представлены на рис. 8. Можно видеть, что после отжига при 1000°C покрытие TiAlSiCN окислялось лишь частично, причем толщина оксидного слоя составляла около 15% от общей толщины покрытия. Анализ ОЭСТР показал, что после высокотемпературной выдержки в течение 1 ч формировалась оксидная пленка с последовательностью слоев: $TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow TiO_2$, под пленкой находился неокисленный слой. Отожженное при 1100°C покрытие TiAlSiCN окислялось на всю глубину. Фиксировалась та же последовательность оксидных слоев, но без резких границ раздела между ними: за TiO_2 слоем следовали два высокопористых слоя Al_2O_3 и TiO_2 . Самый нижний оксидный слой состоял из смеси SiO_2 и TiO_2 фаз. Полученные результаты показали, что, хотя большая часть атомов Al диффундирует в верхнюю часть покрытия и взаимодействует с кислородом с образованием Al_2O_3 , этот оксидный слой не способен эффективно защищать покрытие от дальнейшего окисления из-за повышенной пористости.

Покрытие TiAlSiCN/AlOx после отжига на воздухе при 1100°C было частично окислено (70% толщины покрытия сохранилось). Таким образом введение промежуточных слоев AlOx может значительно повысить стойкость к окислению покрытия TiAlSiCN. Последовательность оксидных слоев была аналогична базовому покрытию TiAlSiCN, а именно $TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow TiO_2 + SiO_2$, за исключением того, что слой Al_2O_3 был плотным, с четкими границами раздела и без включений других оксидов. Данные ЭДС показали, что химический состав каждого отдельного слоя в неокисленной части покрытия оставался почти постоянным. Это доказывает, что прослойки AlOx играли роль диффузионных барьеров. Таким образом, усиленная защита от окисления покрытий TiAlSiCN/AlOx обеспечивалась главным образом первоначальным плотным слоем α -AlOx. Напротив, в однослойном покрытии TiAlSiCN защитная пленка Al_2O_3 образовалась на поверхности образца в результате интенсивной диффузии Al к поверхности. Этот процесс зависел от температуры и времени; поэтому плотная и однофазная пленка Al_2O_3 не образовывалась.

Добавление промежуточных слоев SiBCN также улучшило стойкость к окислению покрытий TiAlSiCN/SiBCN по сравнению с однослойным образцом TiAlSiCN. Можно видеть, что после воздействия воздуха при 1100°C самые нижние слои TiAlSiCN и SiBCN не подвергались окислению. Слоистая структура в средней части образца

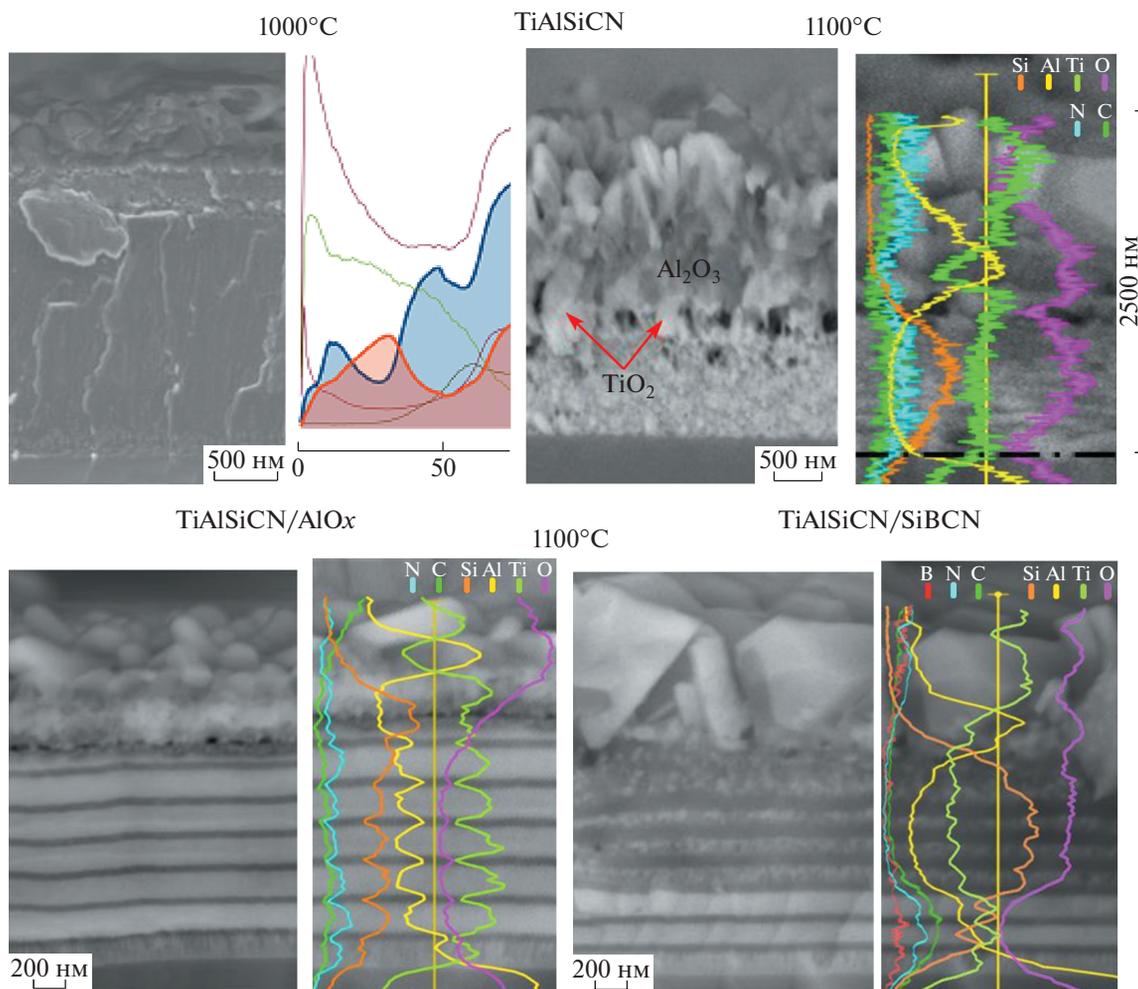


Рис. 8. Данные РЭМ, ЭДС и ОЭСТР для покрытий, подвергнутых нагреву на воздухе.

также сохранялась, хотя концентрация Al, C, N и B снижалась из-за их диффузии. Согласно ЭДС от поверхности в глубину формировались: внешний слой, состоящий из отдельных зерен TiO_2 , слой, состоящий фаз Al_2O_3 и TiO_2 , многослойный оксид $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, который не мог обеспечить достаточную защиту от проникновения кислорода.

Обсуждая механизм и кинетику окисления, важно подчеркнуть роль плотности слоя AlO_x , образующегося на поверхности покрытия. Исследования, проведенные с помощью ОЭСТР показали, что на поверхности покрытия TiAlSiCN во время отжига при 1000°C уже через 1 мин образовывался тонкий Al_2O_3 . Дальнейшая выдержка образца в течение 6 мин приводила к увеличению толщины Al_2O_3 , достаточное количество Al поступало из глубины покрытия. Многочисленные прямые границы зерен между кристаллическими и аморфными составляющими в наноклонной структуре обеспечивают простые и быстрые пути для диффузии атомов Al к поверхности, тем са-

мым поддерживая рост пленки Al_2O_3 . Через 13 мин воздействия при 1000°C наблюдалось образование толстого слоя, обедненного Al, непосредственно под слоем Al_2O_3 . Это указывает на то, что поток Al уже не может дополнительно поддерживать рост Al_2O_3 . Кроме того, из-за нехватки Al кислород взаимодействует с Ti с образованием его оксидов. Известно, что рост TiO_2 сопровождается значительным увеличением объема, что, в свою очередь, вызывает микрорастрескивание внутри соседнего слоя Al_2O_3 , тем самым усиливая диффузию элементов внутрь и наружу [58]. Это явление ясно объясняет образование значительного количества фазы TiO_2 как выше, так и ниже слоя Al_2O_3 . Было обнаружено, что покрытие TiAlSiCN полностью окисляется при 1100°C . Можно видеть, что TiO_2 образуется внутри зоны обедненной Al, и растет в толстой пленке Al_2O_3 . Поскольку эксперименты по отжигу при 1000°C показали, что сначала формировался тонкий Al_2O_3 поверхностный слой, разумно предположить, что окис-

ление при нагревании до температуры 1100°C также началось с образования Al_2O_3 фазы. Наши результаты, однако, ясно показали, что этот поверхностный слой Al_2O_3 не может защитить покрытие от полного окисления из-за его несовершенной микроструктуры. Важным условием для роста плотной окисной пленки является то, что алюминий может быстро диффундировать на поверхность, приводя к росту новых зерен окиси алюминия снаружи первоначально образованной окисной пленки. Разница в пористости оксидной пленки, образующейся при различных температурах, также может быть обусловлена более высокой постоянной параболической скорости окисления при 1100°C по сравнению с температурой при 1000°C [59], что приводит к более быстрому росту Al_2O_3 , но с повышенной пористостью. Более пористый слой Al_2O_3 слабо защищает от окисления, поскольку атомы кислорода могут легко диффундировать через пористую микроструктуру, что приводит к дальнейшему быстрому окислению внутри зоны, обедненной Al. Зерна TiO_2 растут в слое Al_2O_3 , тем самым дополнительно разрушая его целостность и способствуя дальнейшему окислению.

Введение промежуточных слоев AlOx в покрытие TiAlSiCN значительно улучшило стойкость материала к окислению. Прежде всего, наличие верхнего слоя AlOx в многослойном покрытии TiAlSiCN/AlOx предотвращало или замедляло диффузию кислорода внутрь с самого начала процесса нагревания, что, облегчает образование термически выращенного оксида алюминия на поверхности. Кристаллический слой Al_2O_3 может облегчить селективное окисление Al путем обеспечения предпочтительных центров зародышеобразования для кристаллитов новых оксидов, аналогичных тем, которые наблюдались для композитов $Al_2O_3/TiAl$ [60]. Промежуточные слои AlOx предотвращают диффузию Ti наружу при высоких температурах, тем самым, снижая скорость роста кристаллитов TiO_2 ниже слоя Al_2O_3 . Последнее хорошо объясняет образование более тонкой и плотной микроструктуры TiO_2 после термообработки покрытий TiAlSiCN/AlOx при 1100°C по сравнению с TiAlSiCN (рис. 8). Стоит подчеркнуть, что этот подход устраняет потребность в высоком содержании Al в покрытии для эффективной защиты от окисления при таких высоких температурах.

Несколько более низкие защитные характеристики покрытий TiAlSiCN/SiBCN по сравнению с TiAlSiCN/AlOx можно объяснить следующим. Оказалось, что слои SiBCN предотвращали диффузию Al наружу во время процесса окисления и таким образом замедляли формирование защитного слоя Al_2O_3 . На рис. 8 видно, что оксидный слой под верхним слоем TiO_2 состоит из смеси

TiO_2 и Al_2O_3 по сравнению с плотной и четко определяемой пленкой Al_2O_3 , наблюдаемой в случае TiAlSiCN/AlOx. Тем не менее наблюдался и положительный эффект слоев SiBCN с точки зрения стойкости к окислению. Образование при 1100°C плотного верхнего слоя SiO_2 толщиной ~200 нм может защитить многослойные покрытия TiAlSiCN/SiBCN от быстрого начального окисления (рис. 8). Внутри покрытия TiAlSiCN/SiBCN при нагреве также вместо слоев SiBCN образуется SiO_2 , что является дополнительной защитой.

3.4. Диффузионно-барьерные свойства

Для оценки диффузионно-барьерных свойств покрытий были проведены ступенчатые отжиги с повышением температуры на каждом шаге на 100°C для образцов на никелевой подложке. Элементные профили покрытий после отжигов при 800, 900, 1000 и 1100°C показаны на рис. 9 и 10. Количественно оценить диффузионные свойства можно, ориентируясь на концентрации элементов подложки (никеля и хрома) в слое, соответствующем покрытию (табл. 1). Чем ниже эти значения, тем выше стойкость материала покрытия к диффузии.

После нагрева базового покрытия TiAlSiCN на подложке из никелевого сплава до 800°C образуется поверхностный слой, толщиной около 1 мкм, обогащенный кислородом. Концентрация Ni и Cr незначительно отличается от исходного состояния. Необходимо принять во внимание что толщина окисленного слоя может быть определена с погрешностью при высокой пористости оксидного слоя, поскольку это ведет к проникновению компонентов воздуха в разрядный промежуток ОЭСТР-спектрометра. Также играет роль и шероховатость, которая заметно выше при использовании в качестве подложки никелевого сплава. С другой стороны, повышенная концентрация элементов подложки в слое покрытия может быть связана не только с диффузионными процессами, но и с отслоениями, вследствие чего сигналы компонентов подложки могут регистрироваться уже на поверхности покрытия. Для понимания правильной трактовки результатов необходимо анализировать поведение различных компонентов подложки, обладающих большим различием в коэффициентах диффузии. В нашем случае – это никель и хром. Для покрытия TiAlSiCN/SiBCN толщина оксидного слоя не превышала 0.3 мкм, для TiAlSiCN/AlOx – 1.1 мкм. Значения концентраций Ni и Cr в пределах ошибки измерений для многослойных покрытий существенно не изменились по сравнению с исходным состоянием. Действительно известно, что диффузионные процессы активизируются при температуре 900°C и выше [61].

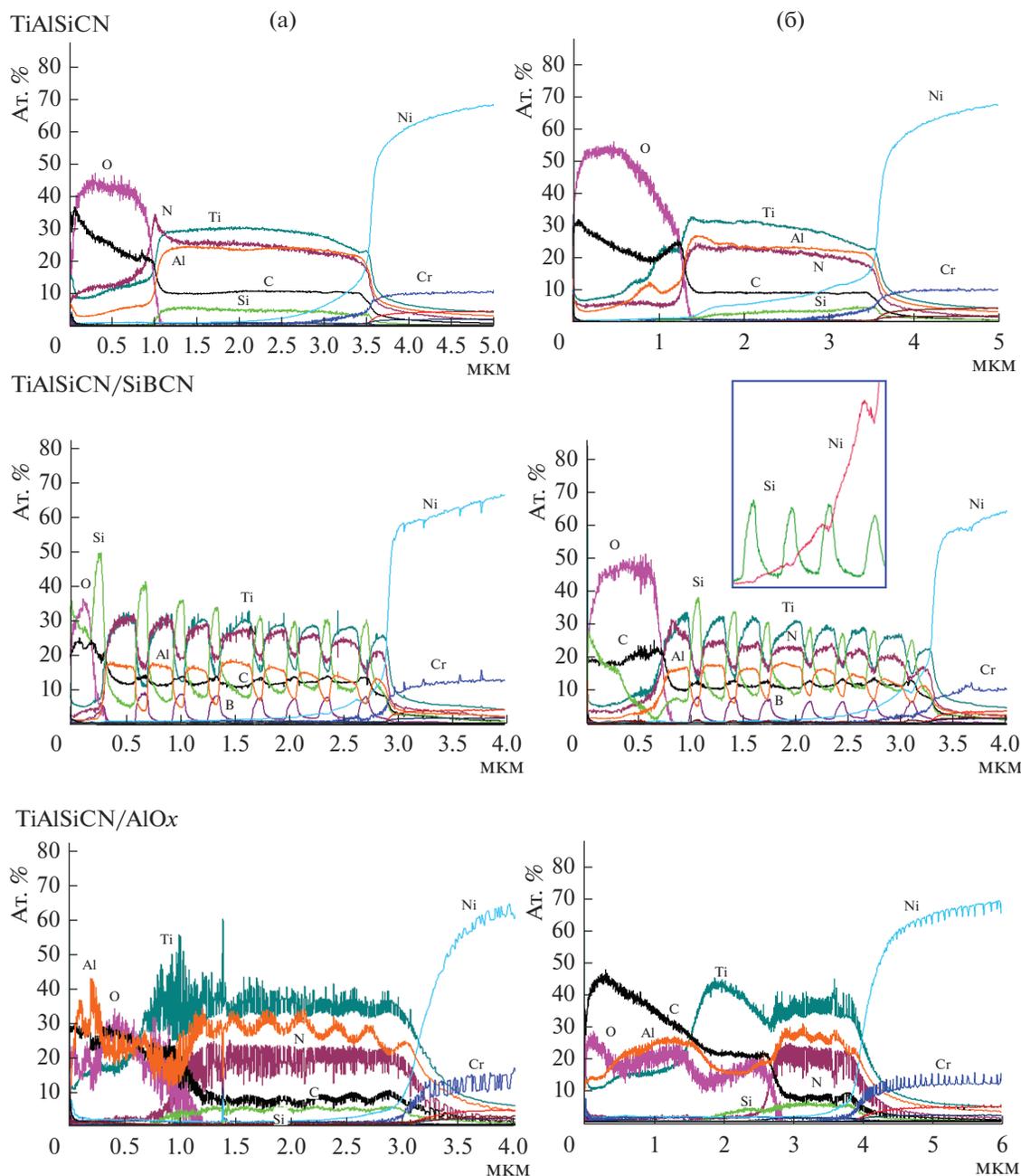


Рис. 9. Результаты ОЭСТР покрытий после отжига на воздухе при 800°C (а) и 900°C (б).

При 900°C для базового покрытия наблюдалось формирование оксидной пленки на основе Al_2O_3 и TiO_2 с суммарной толщиной около 1.3 мкм. Заметно резкое, по сравнению с исходным состоянием и случаем после отжига при 800°C увеличение концентрации никеля в слое покрытия. Наблюдается рост более, чем в два раза: с 3.4–3.5 до 7.8 ат. % Ni. Для покрытия TiAlSiCN/SiBCN при той же температуре 900°C четко прослеживается образование оксидного поверхностного слоя на основе SiO_2 толщиной около 0.8 мкм. Диффузи-

онные процессы не выражены. Концентрация никеля 3.3 ат. % практически совпадает со значением для исходного образца (3.0 ат. %). Анализ ОЭСТР-профилей показал, что слой SiBCN играет роль диффузионного барьера для Ni. Наблюдается падение концентрации Ni на участках спектра, соответствующих SiBCN (вставка на рис. 9). Для TiAlSiCN/AlOx в исходном состоянии и после отжига при 900°C концентрации никеля близки и находятся в диапазоне 2.2–2.5 ат. %. Интересно отметить, что в случае TiAlSiCN/AlOx после окис-

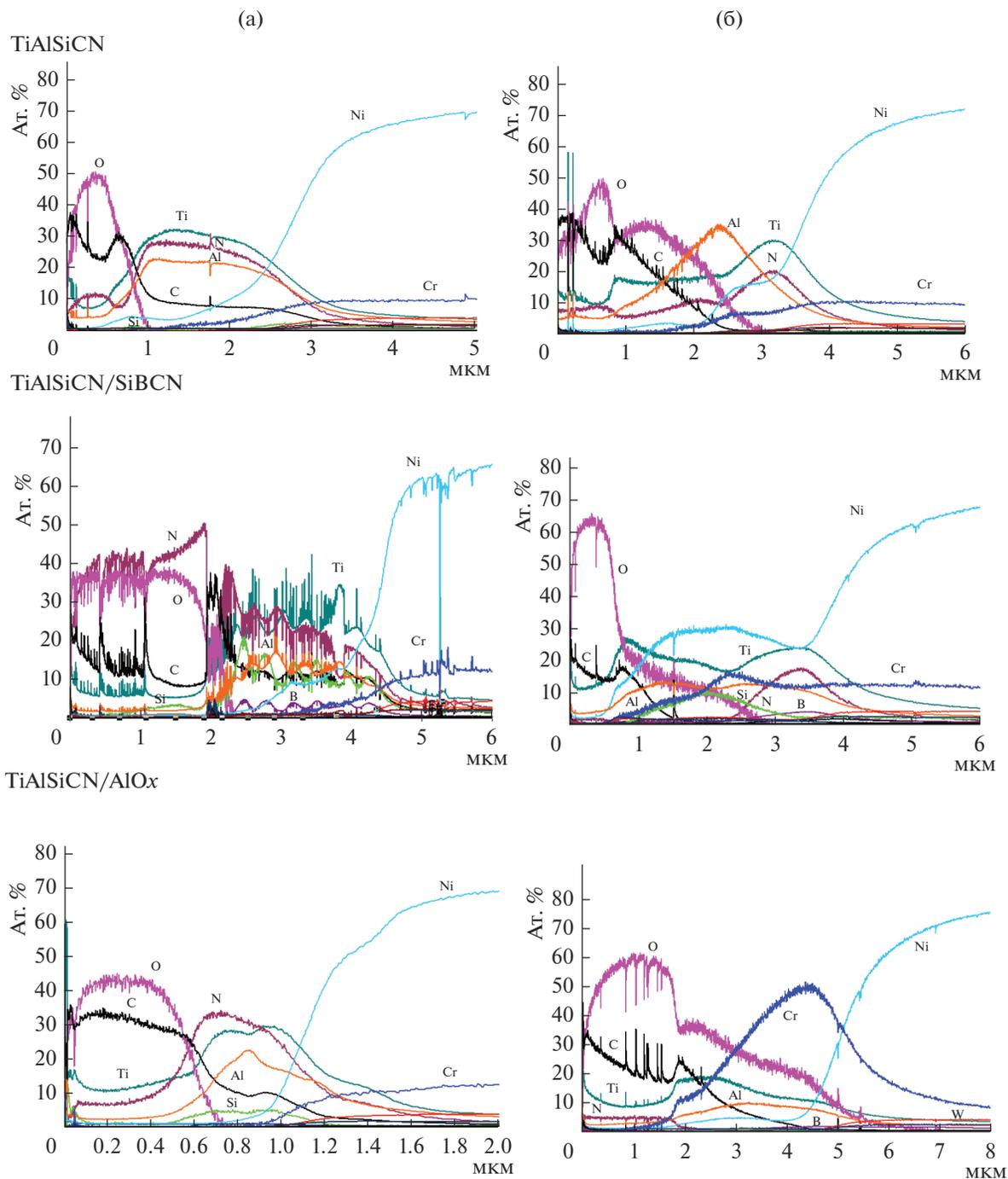


Рис. 10. Результаты ОЭСТР покрытий после отжига на воздухе при 1000°C (а) и 1100°C (б).

ления при 900°C поверхностная оксидная структура толщиной 2.9 мкм состоит из слоев Al_2O_3 (ближе к поверхности покрытия) и TiO_2 . Слоистая структура сильно деградировала – наблюдается не более 5 пар слоев.

При повышении температуры отжига до 1000°C в случае базового покрытия распределение основных элементов покрытия меняется незначительно по сравнению с 900°C. Можно отме-

тить, что атомы хрома, также как и атомы никеля заметно диффундируют вглубь покрытия, достигая поверхностного оксидного слоя. Причем в отличие от ситуации с 900°C при 1000°C атомы никеля проникают непосредственно в оксидный слой. С этим можно связать снижение общей толщины оксидной пленки, поскольку никель может формировать плотные оксидные слои с высокими защитными характеристиками. Концентра-

ция никеля в покрытии близка к ситуации с 900°C (табл. 1), тогда как концентрация хрома повышается с 1.2 до 2.6 ат. %. Для многослойного покрытия $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$ при 1000°C на ОЭСТР-спектре заметен участок, соответствующий оксидному слою. Толщину слоя определить не удается, поскольку из-за высоких пористости и шероховатости в разрядный промежуток при измерении попадет кислород воздуха. Измеряемая концентрации нарушается, данные по содержанию элементов и толщина искажаются. Действительно, на участке спектра, соответствующем поверхностному слою из-за проникновения воздуха четко виден сигнал от азота (40 ат. %), чего не наблюдалось при всех ранее описанных случаях. Диффузия Ni и Cr для $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$ менее выражена, чем для базового покрытия. Элементы подложки проникают в нижние 4 пары слоев, но до поверхности покрытия не доходят. Усредненная по толщине концентрация никеля (9 ат. %) близка к значению для TiAlSiCN (8.5 ат. %), в то время, как по хромю наблюдаются более низкие значения (1.9 против 2.6 ат. %). Отметим, что слоистая структура сохраняется. Для $\text{TiAlSiCN}/\text{AlOx}$ из всех образцов наблюдаются минимальные концентрации никеля и хрома в покрытии, составляющие 2.9 и 0.7 ат. % соответственно. Заметна деградация слоистой структуры – выявляются два слоя TiAlSiCN и один AlOx в неокисленной зоне. Как в случае многослойного покрытия $\text{TiAlSiCN}/\text{AlOx}$, так и в случае $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$ при 1000°C никель в оксидный слой не проникает, что свидетельствует об их более высоких диффузионно-барьерных свойствах по сравнению с однослойным покрытием TiAlSiCN .

Нагрев покрытий TiAlSiCN , $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$ и $\text{TiAlSiCN}/\text{AlOx}$ на подложках из никелевого сплава до максимальной температуры 1100°C приводит к их полному разрушению, вследствие интенсивной диффузии и окисления. Однако характер деградации покрытий сильно отличается. В базовом покрытии заметно формирование поверхностной оксидной пленки переменного состава, содержащей алюминий, титан и никель. Между оксидом и подложкой присутствует слой с низким содержанием кислорода, содержащий компоненты покрытия Ti, Al, N, а также компоненты сплава (хром и никель). Можно было бы говорить о сохранности тонкого слоя в покрытии, однако отсутствие углерода, высокие концентрации Ni (16.2 ат. %) и Cr (6.7 ат. %) свидетельствуют о деградации покрытия. Компоненты покрытия $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$ при 1100°C активно взаимодействуют с компонентами подложки, суммарная концентрация которых составляет 36 ат. %. Ранее растворение покрытия в подложке из никелевого сплава было описано в работе [31]. Высокие защитные свойства оксидов хрома и никеля, диффундирующих в обратном направлении в сторону

поверхности способствуют торможению окисления, толщина оксидного слоя не превышает 1 мкм. В случае покрытия $\text{TiAlSiCN}/\text{AlOx}$ замечена аномально высокая диффузия атомов хрома (38.9 ат. %) к поверхности при незначительной диффузии никеля (4.6 ат. %).

Известно, что химический, фазовый состав, механические и физические характеристики подложки оказывают значительное влияние на поведение покрытий при различных воздействиях [8, 31, 62–64]. Отметим, что в нашем случае более низкая жаростойкость покрытий, зафиксированная при использовании в качестве подложек никелевого сплава, помимо протекания активного диффузионного взаимодействия с подложкой на основе Ni, может быть обусловлена отличием схемы отжига. Для покрытий, нанесенных на поликор, время изотермической выдержки составляло 1 ч. В то время, как покрытия на никелевом сплаве отжигались ступенчато с повышением температуры и суммарная выдержка при повышенных температурах соответствовала 4 ч. Кроме того, характер данного испытания (схема 20–800–20–900–20–1000–20–1100–20 $^{\circ}\text{C}$) был близок к условиям термоциклирования. Для лучшего понимания перчисленных процессов были выполнены эксперименты по циклическому нагреву и охлаждению покрытий.

3.5. Стойкость к термоциклированию

Стойкость покрытий на подложках из оксида алюминия к термоциклированию определялась следующим образом. Образцы в тиглях помещались в предварительно разогретую до рабочей температуры 1000°C муфельную печь типа SNOI, выдерживались в течение 5 мин, затем извлекались и охлаждались в течение ~5 мин до 20°C за счет обдува струей воздуха. Подобный цикл повторялся 100 раз. После каждых 20, 50 и 100 циклов проводилось исследование поперечных изломов покрытий на растровом электронном микроскопе 3400S Hitachi и определялась толщина оксидного слоя. Результаты приведены на рис. 11.

В случае базового однослойного покрытия TiAlSiCN глубина окисления при увеличении числа циклов с 20 до 100 закономерно возрастает с 0.69 до 1.71 мкм. В целом близкие значения на уровне 0.64, 0.75 и 1.15 мкм для 20, 50 и 100 циклов соответственно было зафиксированы для многослойного покрытия $\text{TiAlSiCN}/\text{AlOx}$. Таким образом, глубина окисления снижается по сравнению с базовым покрытием на 1–7% при 20 и 50 циклах и на 33% при 100 циклах теплосмен. Самые низкие значения глубины окисления были обнаружены для многослойных покрытий $\text{TiAlSiCN}/\text{SiBCN}$. При 20, 50 и 100 циклах эти значения составляли 0.11, 0.18 и 0.57 мкм, соответственно. Важно, что это приблизительно в три раза ниже, чем глуби-

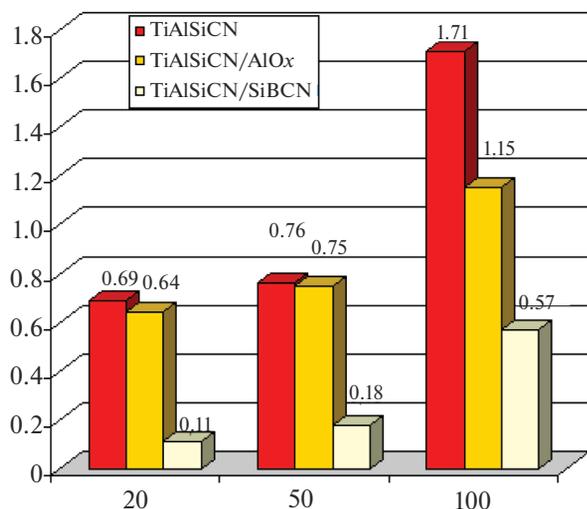


Рис. 11. Зависимость толщины верхнего окисленного слоя (мкм) от количества теплосмен (термоциклирование в режиме 20-1000-20°C на воздухе).

ны окисления при тех же условиях для базового однослойного покрытия TiAlSiCN и образца TiAlSiCN/AlOx.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного и ионного распыления, совмещенного с ионной имплантацией, были получены одно- и многослойные покрытия TiAlSiCN, TiAlSiCN/AlOx и TiAlSiCN/SiBCN на подложках из оксида алюминия и никелевого жаростойкого сплава. В исходном состоянии структура покрытий TiAlSiCN состояла из наноклонн ГЦК-фазы пс-(Ti,Al)CN диаметром до 50 нм и длиной, соответствующей толщине покрытия, разделенных аморфными прослойками α-SiCN шириной 1–3 нм. В многослойных покрытиях слой TiAlSiCN, структура которых схожа с однослойными покрытиями, были разделены аморфными слоями α-SiBCN и α-AlOx. Удельные значения механических характеристик (твердости, модуля упругости, упругого восстановления) при нагреве в вакууме меняются одинаково для покрытий TiAlSiCN и TiAlSiCN/SiBCN. В то же время слоистая структура TiAlSiCN/SiBCN сохраняется до 1400°C, тогда как наноклонная структура TiAlSiCN стабильна лишь до 1300°C. Образец TiAlSiCN/AlOx имел относительно низкую термическую стабильность, однако так же, как и TiAlSiCN/SiBCN способствовал повышению жаростойкости с 1000°C (для базового покрытия) до 1100°C. Слой α-SiBCN и α-AlOx в многослойных покрытиях препятствуют диффузии металлических элементов из подложки при на-

греве до 1000°C, что на 200°C выше, чем для однослойного покрытия TiAlSiCN. Стойкость к термоциклированию на воздухе возрастала в ряду TiAlSiCN → TiAlSiCN/AlOx → TiAlSiCN/SiBCN.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-12129).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiao W., Deng H., Zou S. et al. // J. Nuclear Materials. 2018. V. 509. P. 542–549.
2. Xi Y., Bai Y., Gao K. et al. // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 15851–15858.
3. Li J., Zhang Y., Zhao Y. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 724. P. 34–44.
4. Bashir M.I., Shafiq M., Naeem M. et al. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 327. P. 59–65.
5. Malvajerdi S.S., Malvajerdi A.S., Ghanaatshoar M. // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 3816–3822.
6. Yan Z., Jiang D., Gao X. et al. // Tribology International. 2018. V. 124. P. 61–69.
7. <https://www.platit.com/sites/default/files/pdf/coating-guide-ev21-lowres.pdf>
8. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Petrzhek M.I., Sheveiko A.N. et al. // Physics of Metals and Metallography. 2007. V. 104. P. 167–174.
9. Niu E.W., Li L., Lv G.H. et al. // Applied Surface Science. 2008. V. 254. P. 3909–3914.
10. Andreev A., Beresnev V.M., Volosova M.A. et al. // J. Friction and Wear. 2013. V. 34. № 3. P. 175–182.
11. Feng W., Zhou H., Yang S.-Z. // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 124. P. 287–290.
12. Ichimiya N., Onishi Y., Tanaka Y. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 1377–1382.
13. Severo V., Vilhena L., Silva P.N. et al. // J. Materials Processing Technology. 2009. V. 209. P. 4662–4667.
14. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Sorokin D.I. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 5953–5961.
15. Li B., Liu Q., Chen M. et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 354. P. 175–183.
16. PalDey S., Deevi S.C. // Materials Science and Engineering. 2003. V. 342. P. 58–79.
17. Zhang X., Jiang J., Yuqiao Z. et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 203. P. 594–597.
18. Jeong Y.K., Kang M.C., Kwon S.H. et al. // Current Applied Physics. 2009. V. 9. P. S141–S144.
19. Yoo Y.H., Le D.P., Kim J.G. et al. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3544–3548.
20. Derflinger V.H., Schütze A., Ante M. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 4693–4700.
21. Veprek S., Männling H.-D., Jilek M., Holubar P. // Materials Science and Engineering A. 2004. V. 366. P. 202–205.
22. Holubar P., Jilek M., Sima M. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 133–134. P. 145–151.

23. Park I.-W. et al. // J. Korean Physical Society. 2003. V. 42. P. 783–786.
24. Vennemann A., Stock H.-R., Kohlscheen J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174–175. P. 408–415.
25. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N. et al. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2013. V. 54. P. 330–335.
26. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. // Surface and Coatings Technology. 2013. V. 216. P. 273–281.
27. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Surface and Coatings Technolog. 2011. V. 205. P. 4640–4648.
28. Shtansky D.V., Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N. // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 206. P. 4840–4849.
29. Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. // Applied Surface Science. 2015. V. 327. P. 253–261.
30. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. // Acta Materialia. 2015. V. 83. P. 408–418.
31. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Komarov V.A. et al. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2011. V. 52. P. 311–318.
32. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. // Applied Surface Science. 2015. V. 347. P. 713–718.
33. Riedl H., Aschauer E., Kolleret C.M. et al. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 328. P. 80–88.
34. Aschauer E., Sackl S., Schachinger T. et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 349. P. 480–487.
35. Jeong J.J., Lee C.M. // Applied Surface Science. 2003. V. 214. P. 11–19.
36. Raab R. et al. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 324. P. 236–242.
37. Zeman P., Capek J., Cerstvy R., Vlcek J. // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 306–311.
38. He J., Zhang M., Jiang J. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 542. P. 167–173.
39. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Lemesheva M. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 873–878.
40. Feng Z., Guo Z., Biao L. et al. // Key Engineering Materials. 2014. V. 602–603. P. 393–396.
41. Guo X., Wang D., Guo Z. et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 350. P. 101–109.
42. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2015. V. 56. P. 540–547.
43. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Potanin A.Yu. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2018. V. 59. № 6. P. 698–708.
44. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 6. P. 1147–1156.
45. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Patsera E.I. et al. // Rus. J. Non. Fer. Met. 2010. V. 51. P. 403–433.
46. Potanin A.Yu., Zvyagintseva N.V., Pogozhev Y.S. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp.Synth. 2015. V. 24. P. 119–127.
47. Kiryukhantsev-Korneev F.V. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. V. 55. № 5. P. 494–504.
48. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2012. V. 48. № 5. P. 585–590.
49. Levashov E.A., Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. et al. // Russian Metallurgy (Metally). 2010. V. 2010. № 10. P. 917–935.
50. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B. et al. // Physics of Metals and Metallography. 2017. V. 118. № 11. P. 1136–1146.
51. Horling A., Sjolen J., Karlsson L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 1815–1823.
52. Chen L., Paulitsch J., Du Y., Mayrhofer P.H. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 2954–2960.
53. Xu Y.X., Chen L., Pei F. et al. // Thin Solid Films. 2014. V. 565. P. 25–31.
54. Ljungerantz H., Engström C., Hultman L. et al. // J. Vac. Sci. Technol., A. 1998. V. 16. № 5. P. 3104.
55. Gao C.K., Yan J.Y., Dong L., Li D.J. // Appl. Surf. Sci., Part B. 2013. V. 285. P. 287–292.
56. Houška J., Vlček J., Potocký Š., Peřina V. // Diam. Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 29–36.
57. Musil J., Hruby H. // Thin Solid Films. 2000. V. 365. P. 104–109.
58. Taniguchi S., Fujimoto S., Katoh T., Shibata T. // Mater. High Temp. 2000. V. 17. P. 35–40.
59. Lee D.B., Nguyen T.D., Kim S.K. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 203. P. 1199–1204.
60. Ai T., Wang F., Feng X. // Sci. China Ser. E: Technol. Sci. 2009. V. 52. P. 1273–1282.
61. Hultman L. // Vacuum. 2000. V. 57. P. 1–30.
62. Shtansky D.V., Gloushankova N.A., Sheveiko A.N. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 728–739.
63. Shtansky D.V., Petrzhik M.I., Bashkova I.A. et al. // Physics of the Solid State. 2006. V. 48. № 7. P. 1301–1308.
64. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 963–968.