

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 3, 2021

## Физико-химические процессы на межфазных границах

О согласовании данных численного и физического эксперимента при исследованиях адсорбции газов и паров в микропорах активных углей <i>А. М. Толмачев, Т. А. Кузнецова, П. Е. Фоменков</i>	227
Изотермы абсолютной адсорбции для системы псевдокумол + <i>n</i> -октан + цеолит NaX: определение коэффициентов активности для адсорбционной фазы <i>Э. С. Якубов</i>	231
Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на мезопористом материале на основе технического углерода <i>С. А. Кулайшин, М. Д. Веденяпина, Е. А. Райская, О. Б. Бельская, Ю. Г. Кряжев</i>	240
Сорбционное взаимодействие ионов хрома(VI) с углеродными адсорбентами <i>О. В. Рыбарчук, А. В. Драгунский, В. И. Дударев, Г. А. Петухова</i>	249
Сорбционные свойства угольного сорбента МИУ-С по отношению к ионам никеля(II) <i>О. Д. Линников, И. В. Родина, И. В. Бакланова, А. Ю. Суңцов</i>	255

## Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Полимерные композиты на основе шунгита и углеродного наноматериала Таунит-м для радиозащитных покрытий <i>А. А. Бабаев, А. О. Саадуева, Е. И. Теруков, А. Г. Ткачев</i>	262
Синтез и электрохимические свойства композитных покрытий на основе полианилина и соединений марганца на активированной графитовой фольге <i>В. В. Абалева, О. Н. Ефимов, Н. Н. Дремова, Е. Н. Кабачков</i>	277
Эффект оксида цинка на физико-механические свойства эластичных полимеров <i>Т. Р. Асламова, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская, В. А. Ломовской, А. Ю. Цивадзе</i>	284
Синтез в обратных мицеллах биметаллических наночастиц PdNi и нанокompозитов на их основе <i>М. О. Сергеев, А. А. Ревина, О. В. Суворова</i>	295

## Новые вещества, материалы и покрытия

Плазменно-электролитический синтез и характеристика гетероструктур $WO_3-FeO-Fe_2O_3$ и $WO_3-FeO-Fe_2(WO_4)_3$ <i>М. С. Васильева, И. В. Лукиянчук, А. А. Сергеев, К. А. Сергеева, И. В. Черных</i>	304
Изучение коррозионного поведения модифицированных анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31 <i>М. А. Осипенко, Д. С. Харитонов, И. В. Макарова, В. И. Романовский, И. И. Курило</i>	312
Экзотермические эффекты в смесях полиэтилена низкой плотности с 90 мас. % низкомолекулярных органических соединений после пластического деформирования под высоким давлением <i>В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. А. Котенев</i>	322

## Методы изучения физико-химических систем

Применение метода экспертных оценок (метода ранжирования) при разработке стекловидных защитных покрытий <i>К. Ю. Фроленков, Д. В. Цымай, С. И. Матюхин, Л. Ю. Фроленкова</i>	328
---	-----



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

О СОГЛАСОВАНИИ ДАННЫХ ЧИСЛЕННОГО И ФИЗИЧЕСКОГО  
ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ АДсорбЦИИ ГАЗОВ  
И ПАРОВ В МИКРОПОРАХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2021 г. А. М. Толмачев<sup>1, \*</sup>, Т. А. Кузнецова<sup>1</sup>, П. Е. Фоменков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия

\*e-mail: amtolmach@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2020 г.

После доработки 11.01.2021 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Рассмотрены условия проведения молекулярно-динамических расчетов изотерм адсорбции газов и паров в микропорах активных углей, обеспечивающие количественное совпадение расчетных и экспериментальных изотерм.

*Ключевые слова:* адсорбция, микропористые угли, изотермы адсорбции, молекулярно-динамические расчеты

DOI: 10.31857/S0044185621030232

ВВЕДЕНИЕ

Прежде всего отметим, что описание изотерм адсорбции, полученных в результате физического эксперимента теоретическими уравнениями, выведенными на основании каких либо моделей, дает удовлетворительные результаты, как правило, только при относительно больших степенях заполнения объема микропор адсорбатом ( $\Theta > 0.2-0.3$ ). Это связано с тем, что модельные уравнения предполагают выполнение условий модели во всем интервале адсорбции, а в реальном микропористом адсорбенте всегда наблюдается “неидеальность” адсорбента, в виду небольших различий в ширинах щелевидных микропор, наличием структурных и энергетических неоднородностей. Например, уравнения решеточной модели, основанные на предположении, что микропоры образованы двумя строго параллельными слоями графена имеют вид [1]:

$$\ln \frac{X_1(n)[1 - Y_1]}{Y_1[1 - X_1(n)]} + 2 \frac{\epsilon_{01}}{kT} - \frac{\epsilon_{11}}{kT} 6X_1(1) - \frac{\epsilon_{11}^*}{kT} 12Y_1 = 0, \quad (1)$$

$$a_1 = a_1^0 \sum_n X_1(n), \quad (2)$$

$$Y_1 = \frac{P}{P^*}, \quad (3)$$

где:  $a_1$  – равновесная адсорбция (моль  $\text{кг}^{-1}$ ) при давлении  $P$ ;  $a_1^0$  – емкость монослоя 1-го компонента (моль  $\text{кг}^{-1}$ ) при стандартном давлении пара  $P^* = P_s$  при  $T < T_{кр}$  и ( $P^*$ ) при  $T > T_{кр}$  [2];  $Y_1, X_1$  – мольные доли первого компонента в равновесных объемном (в данном случае – вакансионном [2]) и адсорбционном растворах,  $\epsilon_{11}, \epsilon_{11}^*, \epsilon_{01}$  – энергии парного взаимодействия в адсорбтиве, адсорбате и адсорбата с адсорбентом.

Эти уравнения количественно описывают экспериментальные изотермы при температурах меньших и больших критических для различных адсорбтивов на разных активных углях в широком интервале заполнений ( $\Theta > 0.2-0.3$ ), но при малых заполнениях наблюдаются заметные отклонения от экспериментальных данных. Это хорошо видно из данных табл. 1, в которой приведены относительные расхождения ( $\Delta = \frac{a_{экс} - a_{рас}}{a_{экс}} \times 100\%$ ) расчетных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения ( $\Theta$ ) микропористых активных углей.

Очевидно, что количественного совпадения результатов численного (всегда модельного) и физического эксперимента можно также ожидать при  $\Theta > 0.2-0.3$ .

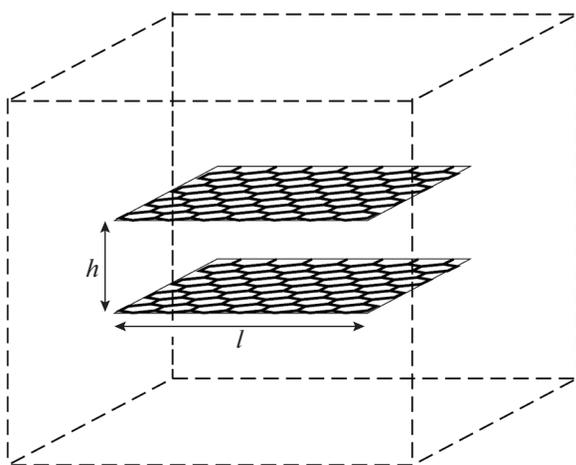
**Таблица 1.** Относительные расхождения ( $\Delta$ ) при описании экспериментальных изотерм уравнениями (1)–(3) при различных степенях насыщения ( $\Theta$ ) микропористых активных углей

Xe-ACC, 243 K		CH <sub>4</sub> -Exsorb, 323 K		CO <sub>2</sub> -AC, 308 K		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -AC, 293 K		N <sub>2</sub> -AC-Nor, 298 K	
$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$
0.03	62.7	0.14	13	0.13	5.6	0.18	12	0.05	6.5
0.38	-3.0	0.2	3.2	0.2	3.1	0.44	6.0	0.17	0.4
0.47	-1.7	0.26	2.6	0.33	-1.3	0.52	1.2	0.27	-0.8
0.54	0.41	0.31	-0.4	0.37	-0.9	0.68	-0.7	0.35	-0.3
0.59	0.19	0.36	-0.4	0.45	-0.4	0.72	-0.3	0.39	-0.5
0.64	0.90	0.44	-1.6	0.55	0.4	0.76	0.0	0.47	0
0.73	0.82	0.58	-1.2	0.65	0.4	0.79	-1.5	0.53	0.1
0.86	-2.9	0.72	1.5	0.72	0.2	0.81	-2.1	0.6	-0.6
0.94	0.72	0.82	1.6	0.81	0.1	0.92	0.3	0.79	0.4
0.97	1.3	0.98	0	0.93	0.3	0.94	0.70	0.88	0.6

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методика молекулярно-динамического эксперимента подробно описана ранее [3]. Отметим лишь, что расчеты проводились в модельной ячейке, в которую помещалась микропора, образованная двумя параллельными графеновыми пластинами  $5 \times 5$  нм.

Изотермы адсорбции в микропоре получались в виде зависимостей числа адсорбированных молекул ( $m$ ) от равновесного давления  $P$ . Расчеты проводились до достижения предельных адсорбций ( $m_s$ ) при стандартных давлениях (давлении насыщенного пара адсорбтива –  $P_s$  при  $T < T_{кр}$  и  $P^*$  при  $T > T_{кр}$  [4]).



**Рис. 1.** Схема модельной ячейки с микропорой. Атомы водорода на границах графеновых пластин не показаны.

Наши расчеты показали, что для количественного совпадения изотерм адсорбции в микропористых активных углях в широком интервале температур меньших и больших критических для адсорбтивов, рассчитанных методом молекулярной динамики и полученных в физических экспериментах необходимо соблюдение следующих условий.

Прежде необходимо согласовать величины адсорбции в модельной микропоре и реальном адсорбенте. Для этого необходимо проводить расчет в модельной поре ограниченных размеров, поскольку в этом случае можно определить число модельных микропор в реальном адсорбенте делением объема микропор адсорбента ( $W$ , см<sup>3</sup>) на объем микропоры ( $V$ , см<sup>3</sup>).

Однако, определение  $W$  по соотношению  $W = a_0/\rho$  ( $a_0$  – предельная адсорбция при стандартном давлении) связано с использованием плотности адсорбатов ( $\rho$ ), которая, как правило, неизвестна. Поэтому сравнение изотерм точнее проводить в относительных величинах адсорбции

$$m/m_s = a/a_0 \quad (4)$$

и далее представлять рассчитанные изотермы в координатах

$$a = a_0 m/m_s \text{ (моль } \Gamma^{-1}) = f(P/P_s (P^*)). \quad (5)$$

Вторым, очень важным условием является выбор универсального силового поля и соответствие ширины модельной и реальной щелей, которые и определяют энергию взаимодействия адсорбат–адсорбент.

Ширина щели ( $h$ ) рассчитывается по уравнению теории объемного заполнения микропор [5]:

$$h \text{ (нм)} = \frac{24 \text{ (кДж нм)}}{E_{0,\text{бенз}} \text{ (кДж)}}, \quad \frac{E_{0,\text{бенз}}}{E_{0,i}} = \frac{\Pi_{\text{бенз}}}{\Pi_i}, \quad (6)$$

где  $\Pi_i$  – паракоры.

**Таблица 2.** Относительные расхождения ( $\Delta$ ) рассчитанных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения ( $\Theta$ ) микропористых активных углей при 293 К ( $T < T_{кр}$ ). Ширина поры по (6) – 0.8 нм

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, АУ-1 <i>h</i> = 1.0 нм		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, АУ-1 <i>h</i> = 0.8 нм		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , АУ-1 <i>h</i> = 0.8 нм		Изо-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , АУ-1 <i>h</i> = 0.8 нм		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , АУ-1 <i>h</i> = 0.8 нм	
$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$
0.28	6.5	0.31	2.5	0.35	2.1	0.38	3.0	0.25	3.2
0.35	7.4	0.37	-1.6	0.40	2.3	0.44	2.7	0.31	2.7
0.42	7.8	0.41	-1.0	0.46	1.9	0.51	2.3	0.40	2.2
0.54	6.1	0.52	0.7	0.50	1.6	0.59	-0.8	0.45	0.8
0.64	6.8	0.62	1.9	0.57	1.2	0.65	-1.3	0.51	-0.5
0.69	7.3	0.66	2.3	0.61	1.3	0.71	1.0	0.56	0.5
0.75	6.7	0.73	1.9	0.69	2.5	0.77	2.1	0.61	0.8
0.81	7.0	0.79	2.2	0.76	2.1	0.81	2.4	0.74	2.0
0.86	7.5	0.84	2.1	0.82	1.8	0.89	2.5	0.81	2.6
0.95	6.9	0.91	1.8	0.92	2.0	0.96	1.8	0.90	1.8

**Таблица 3.** Относительные расхождения ( $\Delta$ ) рассчитанных и экспериментальных изотерм при различных степенях насыщения ( $\Theta$ ) микропористых активных углей. Ширины микропор рассчитаны по уравнению (6)

CH <sub>4</sub> -ПАУ-10, 170 К, <i>h</i> = 1.1 нм		CH <sub>4</sub> -ПАУ-10, 240 К, <i>h</i> = 1.1 нм		CH <sub>4</sub> -ПАУ-10, 303 К, <i>h</i> = 1.1 нм		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , Nuxit, 333 К, <i>h</i> = 1.2 нм		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , Nuxit, 373 К, <i>h</i> = 1.2 нм	
$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$	$\Theta$	$\Delta$
0.28	2.9	0.21	3.2	0.25	3.3	0.31	3.0	0.34	3.3
0.35	1.8	0.31	2.6	0.34	2.8	0.38	2.6	0.41	2.6
0.43	-0.2	0.37	1.8	0.40	1.3	0.45	2.1	0.51	-0.1
0.48	-0.1	0.44	2.3	0.45	-0.1	0.53	1.2	0.55	-0.2
0.53	0.3	0.54	1.8	0.51	-0.2	0.61	0.23	0.60	0.4
0.57	1.1	0.60	2.2	0.55	0.3	0.65	-0.20	0.64	0.9
0.62	1.6	0.65	2.4	0.58	1.2	0.69	-0.1	0.71	1.4
0.73	2.1	0.69	1.8	0.66	2.1	0.75	0.7	0.76	1.9
0.82	1.9	0.74	1.4	0.76	1.9	0.84	1.3	0.85	1.6
0.90	2.0	0.91	2.0	0.90	2.5	0.93	2.1	0.95	2.1

Характеристическая энергия адсорбции определялась при обработке экспериментальных изотерм по уравнению Дубинина–Радушкевича [5].

Наши расчеты подтвердили справедливость этой формулы, если под величиной (*h*) принимать расстояние между центрами атомов углерода в графеновых поверхностях, ограничивающих модельную микропору.

Это подтверждается, например, данными табл. 2, в которой при ширине поры, рассчитанной по (6) (*h* = 0.8 нм), наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм для разных адсорбтивов, а при ширине поры равной 1.0 нм наблюдается заметное отклонение соответствующих изотерм (левая колонка) для этанола.

Однако, необходимо заметить, что соотношения (6) нуждаются в дополнительном уточнении

интервала ширин пор, для которых оно применимо. Так, например, наши расчеты [6] показали, что плотность адсорбата достаточно резко меняется при переходе от ширины поры, в которой умещается один слой адсорбата, к более широким порам, допускающим размещение двух и более слоев адсорбата. Характеристическая адсорбция при этом изменяется почти в два раза. Такие расчеты могут быть проведены методом молекулярной динамики.

Что касается выбора универсального силового поля, то в общем случае необходима изотерма данного адсорбтива на каком-либо микропористом активном угле для подбора силового поля, которое потом может быть использовано и на других активных углях в широком интервале температур.

Наши расчеты [7] показали, что при расчетах изотерм адсорбции органических веществ (метан, этилен, бензол, этанол и т.д.) количественное совпадение изотерм наблюдается при использовании универсального силового поля OPLS-AA [8].

В дополнение к данным табл. 2 приведем данные, полученные для различных адсорбтивов при температурах выше критических.

Отметим дополнительно, что ранее было показано [7, 9], что количественное совпадение рассчитанных и экспериментальных изотерм компонентов смесей также наблюдается при соблюдении описанных выше условий.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим в заключение, что численный эксперимент имеет очевидные преимущества перед физическим экспериментом. Кроме технических (необходимость адсорбционных установок, позволяющих получать изотермы адсорбции в широком интервале температур и давлений) есть еще одно важное обстоятельство. В численном эксперименте рассчитываются абсолютные изотермы адсорбции индивидуальных газов и паров или компонентов смесей, в то время как в физическом эксперименте всегда получают избыточные изотермы, которые необходимо пересчитывать в абсолютные на основе приближенных моделей адсорбционной фазы [10]. Это особенно

сложно делать при адсорбции смесей газов или паров [11].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 339.
2. Толмачев А.М. // Адсорбция газов, паров и растворов. 2012. М. Изд. "Граница". 239 с.
3. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 8. С. 2013.
4. Фоменков П.Е., Гумеров М.Р., Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 374.
5. Dubinin M.M. // Progress in surface and membrane Sci. New York: Acad. Press. 1975. V. 9. P. 1.
6. Толмачев А.М., Анучин К.М., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Фирсов Д.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 132.
7. Анучин К.М. // Дис. ... канд. хим. наук. Москва. ИФХЭ РАН. 2011 г.
8. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. 118, 11225.
9. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 115.
10. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3. P. 425.
11. Толмачев А.М., Гумеров М.Р., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 459.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183

**ИЗОТЕРМЫ АБСОЛЮТНОЙ АДСОРБЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ  
ПСЕВДОКУМОЛ + *n*-ОКТАН + ЦЕОЛИТ NaX: ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОЙ ФАЗЫ**

© 2021 г. Э. С. Якубов\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: edjakub@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Изотермы избыточной адсорбции псевдокумола из растворов в *n*-октане на цеолите NaX измерены при температурах 303.15, 338.15 и 363.15 К с использованием общепринятого статического метода. Предельные (абсолютные) величины адсорбции чистых компонентов измерены пикнометрическим методом. Изотермы абсолютной адсорбции для указанной системы рассчитаны по модифицированному уравнению Дубинина–Радушкевича с тремя неподгоночными параметрами. Данные по абсолютной адсорбции далее используются для оценки средней плотности адсорбата, коэффициентов активности компонентов в адсорбционной фазе и других характеристик адсорбционной фазы.

DOI: 10.31857/S0044185621030256

**ВВЕДЕНИЕ**

В нашей предыдущей статье [1] мы изучали адсорбционную систему кумол + *n*-октан + цеолит NaX. В настоящей работе представлены экспериментальные данные по избыточной адсорбции и рассчитанные изотермы абсолютной адсорбции для системы псевдокумол + *n*-октан + цеолит NaX при 303.15, 338.15 и 363.15 К. На основании изотерм абсолютной адсорбции были определены основные термодинамические характеристики адсорбированного раствора, а именно коэффициенты активности, избыточные термодинамические функции смешения, избыточный объем смешения и средняя плотность.

**РАСЧЕТНАЯ СХЕМА**

Для расчета изотермы абсолютной адсорбции мы использовали следующее уравнение [1]

$$n^s = n_{m2}^s + (n_{m1}^s - n_{m2}^s) \exp(-k |\ln x_1|^n), \quad (1)$$

здесь  $n^s$  – изотерма абсолютной адсорбции раствора (ммоль/г);  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  – предельные (абсолютные) значения адсорбции для чистых компонентов (ммоль/г);  $x_1$  – равновесная концентрация компонента 1 в объемной фазе (в мольных долях);  $k$  и  $n$  – константы, которые могут быть рассчитаны по формулам (2) и (3)

$$n = \frac{x_{1m} \ln x_{1m}}{(1 - x_{1m}) \ln(1 - x_{1m})}, \quad (2)$$

$$k = -\frac{\ln(1 - x_{1m})}{(-\ln x_{1m})^n}. \quad (3)$$

Здесь через  $x_{1m}$  обозначена концентрация, соответствующая максимальной избыточной адсорбции. Используя хорошо известное соотношение (4), связывающее избыточную адсорбцию  $n_1^e$  с абсолютной адсорбцией раствора  $n^s$  и составом адсорбционной фазы  $x_1^s$

$$n_1^e = n^s(x_1^s - x_1) = n_1^s - n^s x_1, \quad (4)$$

мы можем вычислить изотермы абсолютной адсорбции для предпочтительно адсорбируемого компонента 1,  $n_1^s$ .

Таким образом, на основе величин предельной адсорбции для чистых компонентов  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  (измеряемые в отдельном эксперименте) и концентрации  $x_{1m}$ , определяемой из изотермы избыточной адсорбции  $n_1^e$ , можно рассчитать константы  $k$  и  $n$  по формулам (2) и (3), абсолютную адсорбцию бинарного раствора  $n^s$  по формуле (1) и, наконец, изотерму абсолютной адсорбции  $n_1^s$  по уравнению (4).

Изотермы абсолютной адсорбции  $n_1^s$  и  $n^s$  позволяют нам определить избыточный объем смешения адсорбированного раствора  $V^{Es}$  согласно следующей формуле

$$V^{Es} = \left( \frac{W_0}{n^s} \right) \left[ 1 - \left( \frac{n_1^s}{n_{m1}^s} + \frac{n_2^s}{n_{m2}^s} \right) \right], \quad (5)$$

где  $W_0$  – объем микропор (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Кроме того, мы можем рассчитать плотность адсорбционного раствора  $\rho^s$  (в  $\text{ммоль}/\text{см}^3$ ) по следующему соотношению

$$\rho^s = \frac{n^s}{W_0}. \quad (6)$$

Основываясь на изотермах абсолютной адсорбции, мы можем далее вычислить коэффициенты активности компонентов адсорбционной фазы  $\gamma_i^s$  по хорошо известной формуле

$$\ln \gamma_i^s = \ln(x_i \gamma_i / x_i^s) - (1/RT) \int_{\Phi}^{\Phi} (\bar{v}_{mi}^s / W_0) d\Phi, \quad (7)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$  в объемной фазе состава  $x_i$ , переменная  $\Phi$  определяется выражением  $\Phi = \Pi W_0$  ( $\Pi$  – трехмерный аналог поверхностного давления), а  $\bar{v}_{mi}^s$  – парциальный мольный объем. Последнюю величину можно легко получить из мольного объема адсорбционной фазы  $v_m^s = W_0 / n^s$ . Изменение переменной  $\Phi$  как функции от  $x_1$  можно найти, как известно, численным интегрированием выражения

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_2 = RT \int_0^{x_1 \gamma_1} (n_1^e / x_2 x_1 \gamma_1) d(x_1 \gamma_1). \quad (8)$$

Здесь нижний предел интегрирования соответствует состоянию, когда сорбент погружен в чистый компонент 2.

Зная  $\gamma_i^s$ , можно рассчитать для адсорбционного раствора избыточную свободную энергию смешения  $g^{Es}$ , энтропию смешения  $s^{Es}$  и энтальпию смешения  $h^{Es}$  по формулам

$$g^{Es} = RT \sum x_i^s \ln \gamma_i^s, \quad (9)$$

$$s^{Es} = -(\partial g^{Es} / \partial T)_{x_i^s}, \quad (10)$$

$$h^{Es} = g^{Es} - T(\partial g^{Es} / \partial T)_{x_i^s}. \quad (11)$$

Кроме того, представляется возможным оценить изотермический коэффициент сжимаемости адсорбционной фазы по формуле [2]

$$\beta_T^s = V^{Es} (1 + \alpha^s T) / h^{Es}. \quad (12)$$

Здесь  $\alpha^s$  – коэффициент объемного расширения адсорбционного раствора, определяемый выражением

$$\alpha^s = (\partial v_m^s / \partial T)_p / v_m^s. \quad (13)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовали исходный коммерческий цеолит NaX (ГОБ – партия 21) производства ВНИИ НП (г. Н. Новгород). Цеолит активировали нагреванием при  $450^\circ\text{C}$  в течение 8–10 ч в вакууме. Псевдокумол и  $n$ -октан квалификации “ч. д. а.” перед использованием сушили цеолитом NaA.

Изотермы избыточной адсорбции измеряли по модифицированному статическому методу [3]. Основным преимуществом этого метода является то, что эксперимент можно проводить на одном образце адсорбента во всей области концентраций без доступа воздуха. Равновесная концентрация в массовых долях предпочтительно адсорбируемого компонента измеряли на дифференциальном рефрактометре, кюветы которого образуют один узел с адсорбционной камерой.

Предельные величины адсорбции измеряли пикнометрическим методом [4, 5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы избыточной адсорбции  $n_1^e$  (в  $\text{ммоль}/\text{г}$ ) для системы псевдокумол +  $n$ -октан + NaX были измерены при трех температурах: 303.15, 338.15 и 363.15 К. Численные данные представлены в табл. 1. Экспериментальные результаты для 303.15 К показаны также на рис. 1 как функция квадратного корня концентрации псевдокумола  $\sqrt{x_1}$ , где  $x_1$  – мольная доля. Данные представлены в этой форме для удобства восприятия, так как в начальной области концентраций кривые очень крутые. Предельные абсолютные значения адсорбции чистых компонентов  $n_{m1}^s$  и  $n_{m2}^s$  при трех температурах представлены в табл. 2.

Основываясь на этих экспериментальных данных, мы далее рассчитали изотермы абсолютной адсорбции по уравнениям (1), (2) и (3).

Рассмотрим нашу адсорбционную систему при температуре 303.15 К более подробно. Прежде всего, исходная избыточная изотерма адсорбции сглаживалась, затем численным дифференцированием  $n_1^e$  по  $x_1$  находилась ее производная. Приравняв последнюю к нулю определялась концентрация  $x_{1m}$ , при которой  $n_1^e$  достигает максимального значения. Численное значение искомой

**Таблица 1.** Изотермы избыточной адсорбции для системы псевдокумол (компонент 1) + *n*-октан + NaX ( $x_1$ , мольная доля;  $n_1^e$ , ммоль/г)

303.15 К		338.15 К		363.15 К	
$x_1$	$n_1^e$	$x_1$	$n_1^e$	$x_1$	$n_1^e$
0	0	0	0	0	0
0.001515	1.23348	0.000071	0.37616	0.000134	0.37391
0.005303	1.47083	0.000250	0.58525	0.000580	0.88754
0.012304	1.52415	0.002736	1.18721	0.003610	1.15414
0.019976	1.60722	0.007672	1.38020	0.009076	1.26468
0.028532	1.64968	0.014375	1.44422	0.016160	1.37532
0.039791	1.64523	0.022344	1.51504	0.024345	1.43705
0.052664	1.66870	0.042145	1.55146	0.033647	1.44850
0.067465	1.66464	0.069852	1.56681	0.044070	1.47489
0.087086	1.64511	0.089381	1.54910	0.057675	1.46651
0.106983	1.57561	0.108741	1.50053	0.072448	1.46046
0.182539	1.48253	0.184124	1.39887	0.091270	1.47008
0.265892	1.33033	0.267557	1.25736	0.110292	1.43438
0.370961	1.13382	0.372662	1.06844	0.185794	1.3228
1	0	1	0	1	0

концентрации составляет  $x_{1m} = 0.049294$ , а соответствующая максимальная избыточная адсорбция равна  $n_{1m}^e = 1.65246$ . Далее по формулам (2) и (3) вычислялись константы  $n$  и  $k$ :  $n = 3.087328$ ;  $k = 1.68366 \times 10^{-3}$ . Как можно видеть из табл. 2, предельные адсорбции для псевдокумола и *n*-октана принимают следующие значения  $n_{m1}^s = 2.056$  ммоль/г и  $n_{m2}^s = 1.602$  ммоль/г. Используя эти данные, мы рассчитали изотерму абсолютной адсорбции  $n^s(x_1)$  по формуле (1) и изотерму абсолютной адсорбции предпочтительно адсорбируемого компонента  $n_1^s$  по формуле (4). Следует отметить, что в формуле (4) мы использовали фиттированные (сглаженные) значения  $n_1^e$ . Все рассчитанные величины сведены в табл. 3.

Далее полученные результаты были проверены на обоснованность допущений, лежащих в основе вывода основного уравнения (1), а именно следующие производные

$$\left(\frac{dn_1^s}{dx_1}\right)_{x_1=x_{1m}} = n_{m1}^s, \quad (14)$$

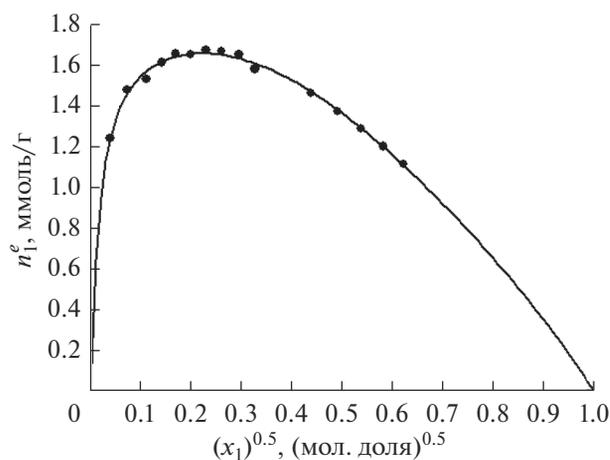
и

$$\left(\frac{dn^s}{dx_1}\right)_{x_1=x_{1m}} = n_{m1}^s - n_{m2}^s. \quad (15)$$

Было найдено, что производная функции  $n_1^s = f_1(\sqrt{x_1})$  в точке  $\sqrt{x_{1m}}$  равна 0.91527. Отсюда

$$\begin{aligned} (n_{m1}^s)_{cal} &= \left(\frac{dn_1^s}{dx_1}\right)_{x_{1m}} = \\ &= 0.91527 / (2\sqrt{0.049294}) = 2.0612 \text{ ммоль/г.} \end{aligned}$$

Отклонение расчетного значения от экспериментального, выраженное относительной ошибкой в процентах  $\delta$ , составило



**Рис. 1.** Изотерма избыточной адсорбции  $n_1^e$  (ммоль/г) как функция  $\sqrt{x_1}(x_1$  — мольная доля) исследованной адсорбционной системы при 303.15 К.

**Таблица 2.** Предельные (абсолютные) значения адсорбции чистых псевдокумола (компонент 1) и *n*-октана в цеолите NaX

<i>T</i> , К	$n_{m1}^s$ , ммоль/г	$n_{m2}^s$ , ммоль/г
303.15	2.056	1.602
338.15	1.956	1.545
363.15	1.867	1.505

$$\delta(n_{m1}^s) = \left( \frac{(n_{m1}^s)_{cal} - n_{m1}^s}{n_{m1}^s} \right) \times 100 =$$

$$= \left( \frac{2.0612 - 2.056}{2.056} \right) \times 100 = 0.2534 \cong 0.25\%.$$

Аналогично, производная функции  $n^s = f_2(\sqrt{x_1})$  в точке  $\sqrt{x_{1m}}$  равна 0.201956. Отсюда

$$(n_{m1}^s - n_{m2}^s)_{cal} = \left( \frac{dn^s}{dx_1} \right)_{x_{1m}} =$$

$$= 0.201956 / (2\sqrt{0.049294}) = 0.4548 \text{ ммоль/г}.$$

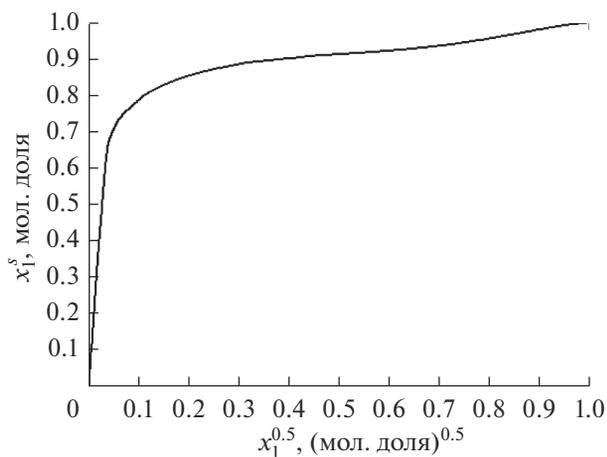
В этом случае относительная ошибка  $\delta(n_{m1}^s - n_{m2}^s)$  не превосходит 0.18%. Таким образом, в обоих случаях значение ошибки меньше, чем 0.3%, что вполне приемлемо.

Следующий шаг – расчет концентрации компонента 1 в адсорбционной фазе  $x_1^s$  путем деления  $n_1^s$  на  $n^s$ . На рис. 2 представлена зависимость состава адсорбционной фазы от равновесной концентрации объемного раствора  $\sqrt{x_1}$ .

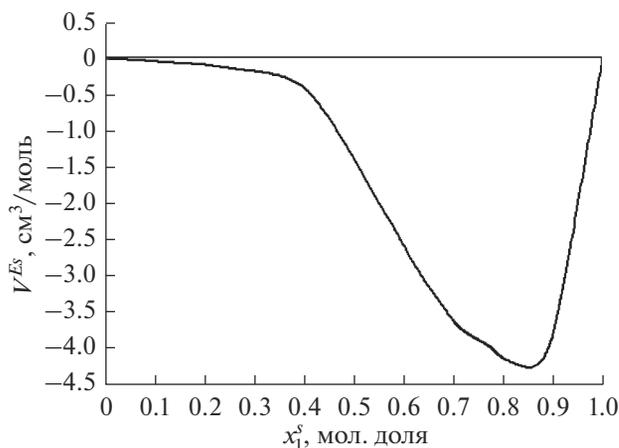
Далее по уравнению (5) был рассчитан избыточный объем смешения адсорбированного раствора  $V^{Es}$ . Эта величина как функция  $x_1^s$  представлена на рис. 3. Кроме того, была рассчитана плотность адсорбированного раствора по соотношению (6). На рис. 4 приведена концентрационная зависимость  $\rho^s$ . В этих расчетах для  $W_0$  было принято значение 0.3 см<sup>3</sup>/г [6]. Также следует отметить, что расчет объема микропор  $W_0$  по формуле, предложенной в нашей статье [7], дал значение 0.298 см<sup>3</sup>/г. Относительное отклонение от значения, даваемое Брекком [6], составляет 0.67%. Эта формула имеет вид:

**Таблица 3.** Изотерма избыточной адсорбции  $n_1^e$  (сглаженные значения), изотерма абсолютной адсорбции раствора  $n^s$ , изотерма абсолютной (индивидуальной) адсорбции  $n_1^s$  и равновесная концентрация компонента 1 в адсорбционной фазе  $x_1^s$  при 303.15 К для системы псевдокумол + *n*-октан + NaX

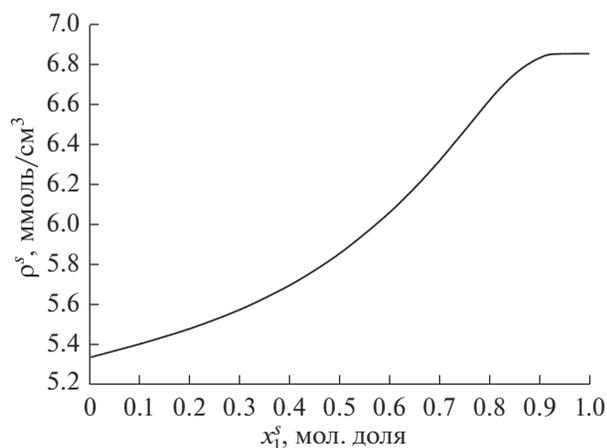
$x_1$ , мольная доля	$n_1^e$ , ммоль/г (сглаж)	$n^s$ , ммоль/г	$n_1^s$ , ммоль/г	$x_1^s$ , мольная доля
0	0	1.602	0	0
0.001515	1.23220	1.86591	1.23503	0.661892
0.005303	1.45404	1.94518	1.46436	0.752815
0.012304	1.56446	1.98772	1.58892	0.799368
0.019976	1.61129	2.00722	1.65181	0.822934
0.028532	1.63604	2.01916	1.69365	0.838789
0.039791	1.64971	2.02849	1.73043	0.853063
0.052664	1.65218	2.03507	1.75935	0.864516
0.067465	1.64554	2.03995	1.78317	0.874124
0.087086	1.62770	2.04414	1.80572	0.883364
0.106983	1.60321	2.04694	1.82220	0.890207
0.191973	1.46584	2.05242	1.85985	0.906174
0.240570	1.37740	2.05373	1.87147	0.911254
0.289411	1.28635	2.05452	1.88095	0.915518
0.338501	1.19439	2.05502	1.89002	0.919709
0.387837	1.10247	2.05535	1.89961	0.924227
0.487265	0.92028	2.05572	1.92196	0.934933
0.587712	0.74070	2.05589	1.94897	0.947993
0.689192	0.56235	2.05596	1.97930	0.962713
0.791724	0.38239	2.05599	2.01017	0.977714
0.895321	0.19680	2.056	2.03758	0.991041
1	0	2.056	2.056	1



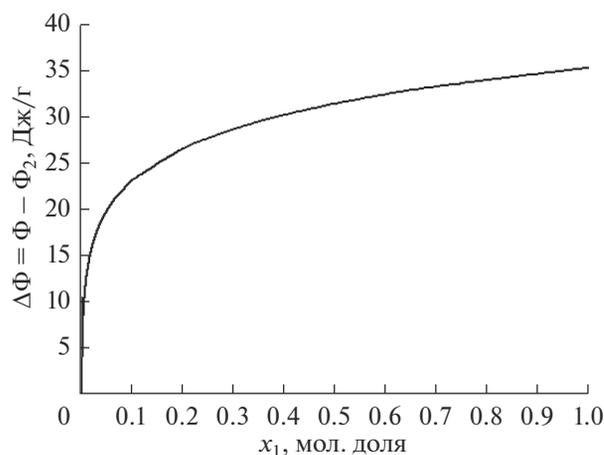
**Рис. 2.** Изотерма состава адсорбированного раствора  $x_1^s$  как функция  $\sqrt{x_1}$  ( $x_1$  – мольная доля) для исследованной адсорбционной системы при 303.15 К.



**Рис. 3.** Зависимость избыточного объема смешения адсорбированного раствора  $V^{Es}$  от состава  $x_1^s$  при 303.15 К.



**Рис. 4.** Плотность адсорбированного раствора  $\rho^s$  как функция  $x_1^s$  при 303.15 К.



**Рис. 5.** Зависимость изменения функции  $\Delta\Phi$  от концентрации  $x_1$  при 303.15 К.

$$W_0 = (w_{1m}^e \rho_{01}) / [\rho_{02}(1 - c_{1m})(\rho_{01} + (\rho_{01} - \rho_{02})c_{1m})], \quad (16)$$

где  $\rho_{01}$  и  $\rho_{02}$  – плотности чистых компонентов (в г/см<sup>3</sup>),  $c_{1m}$  – равновесная концентрация (в массовых долях), соответствующая максимальной избыточной  $w_{1m}^e$  (в г/г). Для 303.15 К мы имеем следующие числовые данные: плотности псевдокумола и *n*-октана равны  $\rho_{01} = 0.8678$  и  $\rho_{02} = 0.6943$  соответственно,  $w_{1m}^e = 0.19824$  и  $c_{1m} = 0.050627$ .

Теперь мы перейдем к расчету коэффициентов активности для адсорбционной фазы по уравнению (7). С этой целью мы, прежде всего, рассчитали мольный объем адсорбционной фазы, а затем парциальный мольный объем и его зависимость от функции  $\Phi$ . Эта последняя функция,

рассчитанная по уравнению (8), представлена на рис. 5. Здесь следует отметить, что поскольку в литературе отсутствуют данные по коэффициенту активности объемной фазы  $\gamma_1$ , который является частью подынтегральной функции, то мы использовали данные по равновесию пар–жидкость, полученные на основе обобщенной решеточной теории Гугенгейма [8]. Коэффициенты активности адсорбционной фазы  $\gamma_i^s$  как функция концентрации адсорбционной фазы представлены на рис. 6.

Теперь рассмотрим кратко результаты при двух других температурах. Исходные данные для расчета изотерм абсолютной адсорбции представлены ниже:

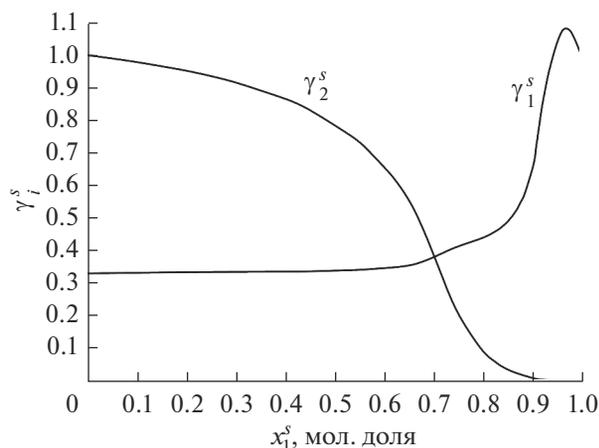


Рис. 6. Коэффициенты активности компонентов адсорбционного раствора исследованной системы при 303.15 К.

$$T = 338.15 \text{ К}, x_{1m} = 0.049437, \sqrt{x_{1m}} = 0.222343, n = 3.0845989, k = 1.69876 \times 10^{-3}, n_{1m}^e = 1.56035 \text{ ммоль/г};$$

$$T = 363.15 \text{ К}, x_{1m} = 0.056248, \sqrt{x_{1m}} = 0.237168, n = 2.9629144, k = 2.52572 \times 10^{-3}, n_{1m}^e = 1.46851 \text{ ммоль/г}.$$

Используя эти данные, были вычислены изотермы абсолютной адсорбции  $n^s(x_1)$  и индивидуальные изотермы абсолютной адсорбции  $n_1^s(x_1)$  по уравнениям (1) и (4). Для этих температур были также рассчитаны избыточный объем смешения  $V^{Es}$  и плотность  $\rho^s$  адсорбированного раствора. Кроме того, была подтверждена обоснованность соотношений (14) и (15), причем относительные ошибки в % составляли не более, чем 0.3.

Коэффициенты активности адсорбционной фазы для всех трех температур были рассчитаны по уравнению (7). Результаты суммированы в табл. 4. Далее на основе рассчитанных коэффициентов активности адсорбционной фазы были определены избыточные термодинамические функции смешения для адсорбционной фазы с использованием уравнений (9), (10) и (11). На рис. 7 представлены избыточная энергия Гиббса смешения, избыточная энтропия смешения и избыточная энтальпия смешения при 338.15 К.

Теперь мы можем оценить изотермический коэффициент сжимаемости адсорбционного раствора по приближенной формуле (12) с использованием соотношений (5), (11) и (13). Отметим, что при выводе соотношения (12) предполагается,

Таблица 4. Коэффициенты активности компонентов адсорбционной фазы для системы псевдокумол + *n*-октан + NaX при 303.15, 338.15 и 363.15 К, рассчитанные на основе изотерм абсолютной адсорбции

303.15 К			338.15 К			363.15 К		
$x_1^s$ , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$	$x_1^s$ , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$	$x_1^s$ , мол. доля	$\gamma_1^s$	$\gamma_2^s$
0	0.33002	1	0	0.08510	1	0	0.04500	1
0.24712	0.33431	0.93684	0.23756	0.13116	0.68867	0.30945	0.16348	1.01155
0.38596	0.33547	0.87388	0.36555	0.20931	0.52184	0.47174	0.28400	0.72136
0.53702	0.34017	0.74931	0.64119	0.41431	0.20542	0.66274	0.41948	0.29279
0.61794	0.34818	0.62783	0.73780	0.49893	0.11454	0.73798	0.48022	0.16304
0.66285	0.35819	0.52331	0.78454	0.54814	0.07611	0.77757	0.51696	0.10937
0.75097	0.41273	0.20744	0.81187	0.58390	0.05577	0.80269	0.54427	0.08148
0.79613	0.43654	0.10145	0.82948	0.61289	0.04367	0.82097	0.56729	0.06421
0.81906	0.45254	0.06648	0.84390	0.64208	0.03443	0.83520	0.58836	0.05247
0.83500	0.46727	0.04874	0.85541	0.67210	0.02753	0.84844	0.61080	0.04267
0.86084	0.50635	0.02895	0.86409	0.69814	0.02265	0.85886	0.63259	0.03567
0.87991	0.55505	0.01887	0.87257	0.73007	0.01822	0.87588	0.67974	0.02518
0.90296	0.66060	0.00863	0.87884	0.75852	0.01522	0.89374	0.75450	0.01479
0.91261	0.75721	0.00536	0.89569	0.87493	0.00884	0.90532	0.85115	0.00958
0.92192	0.85211	0.00373	0.90890	1.00153	0.00582	0.91584	0.93804	0.00683
0.93340	0.94045	0.00280	0.92097	1.11950	0.00424	0.92799	1.02093	0.00523
0.94721	1.01924	0.00224	1	1		0.94213	1.09405	0.00424
0.96250	1.07599	0.00189				1	1	
1	1							

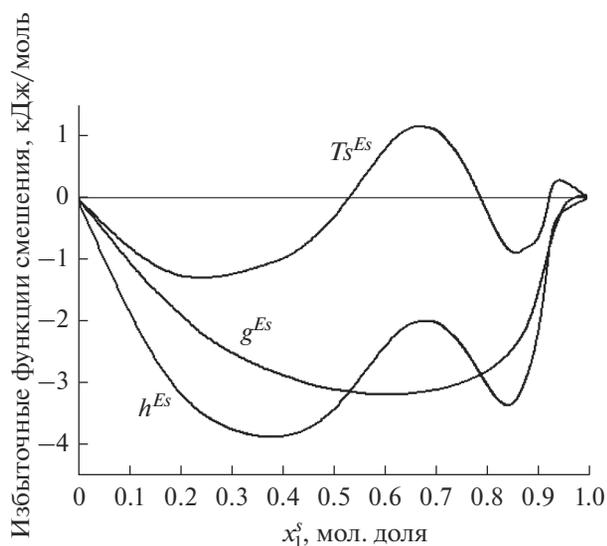


Рис. 7. Избыточные термодинамические функции смешения адсорбционного раствора как функция  $x_1^s$  при 338.15 К.

что отношение избыточного объема к общему объему компонентов перед их смешением в адсорбционной фазе мало. Концентрационные зависимости коэффициентов объемного расширения и изотермической сжимаемости адсорбционного раствора  $\alpha^s$  и  $\beta_T^s$  при 338.15 К показаны на рис. 8 и 9.

На основе результатов, полученных с использованием экспериментальных изотерм избыточной адсорбции и рассчитанных изотерм абсолютной адсорбции при трех температурах, можно дать следующую предварительную характеристику адсорбционной фазе.

Как следует из рис. 1, измеренные изотермы избыточной адсорбции очень крутые в начальной области концентраций, что указывает на сильную адсорбцию предпочтительно адсорбируемого компонента. Соответственно, изотерма состава, как можно видеть из рис. 2, близка к единице в широкой области концентраций.

Избыточный объем смешения адсорбированной фазы, представленный на рис. 3, проявляет отрицательное отклонение от аддитивности во всей области концентраций, свидетельствующее о сжатии объема. Кроме того, кривая определенно асимметрична с максимумом по абсолютной величине, смещенным в область высоких концентраций псевдокумола.

Как можно видеть из рис. 4, плотность адсорбционного раствора заметно меньше плотности объемного раствора во всей области концентраций. Такое поведение адсорбционного раствора можно приписать неблагоприятному отношению размеров молекул в полостях цеолита.

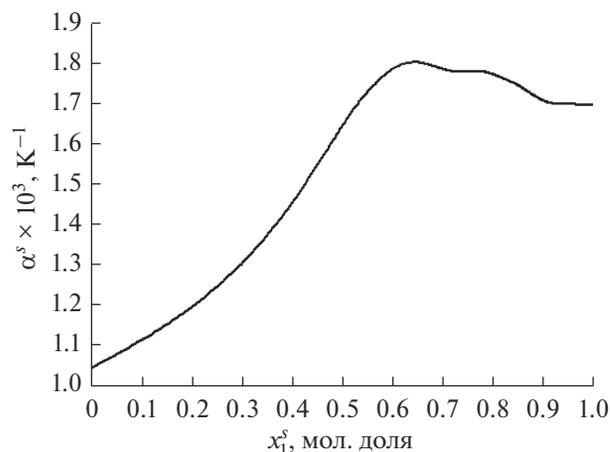


Рис. 8. Концентрационная зависимость коэффициента объемного расширения адсорбционного раствора при 338.15 К.

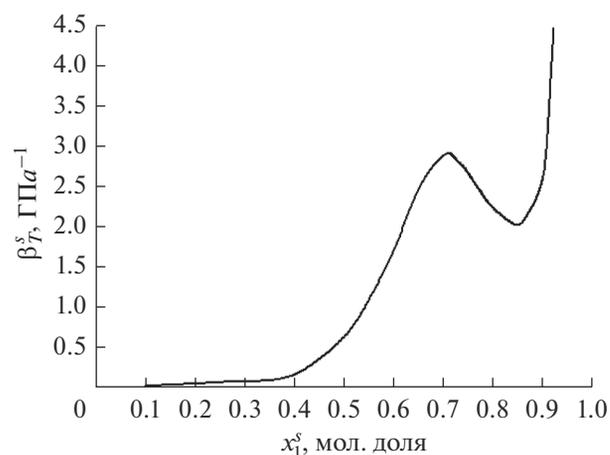


Рис. 9. Концентрационная зависимость изотермического коэффициента сжимаемости адсорбционного раствора при 338.15 К.

Важно отметить, что для рассчитанных коэффициентов объемного расширения и изотермической сжимаемости адсорбционной фазы (рис. 8 и 9) были получены разумные для жидкостей значения, причем при увеличении концентрации компонента 1 обе величины росли. Помимо этого, коэффициент сжимаемости адсорбционной фазы приблизительно на порядок больше наблюдаемой для объемной фазы. Это свидетельствует о том, что адсорбционная фаза более “рыхлая”. Поскольку численное значение коэффициента сжимаемости псевдокумола при 338.15 К в литературе отсутствует, этот вывод был сделан путем сравнения с численным значением при комнатной температуре.

Коэффициенты активности компонентов адсорбционной фазы, рассчитанные на основе дан-

ных по абсолютной адсорбции, проявляют отрицательное отклонение от идеальности (рис. 6). Отрицательные отклонения свидетельствуют о доминировании межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами.

Одними из важных характеристик растворов являются избыточные термодинамические функции смешения. Из рис. 7 видно, что избыточные свободная энергия и энтальпия смешения адсорбционного раствора отрицательны во всей области концентраций. В случае объемного раствора это указывает на усиления взаимодействия между различными молекулами. Что касается избыточной энтропии смешения, ее поведение более сложное: кривая имеет как отрицательные, так и положительные участки. Для того чтобы дать одну из возможных интерпретаций, можно провести следующие простые вычисления.

Исходные данные для расчетов следующие:

1. Значения предельной адсорбции для псевдокумола (компонент 1) и *n*-октана при 338.15 К равны  $n_{m1}^s = 1.956$  ммоль/г и  $n_{m2}^s = 1.545$  ммоль/г соответственно;

2. Молярная масса компонента 1  $M_1 = 120.192$  и молярная масса компонента 2  $M_2 = 114.229$ ;

3. Объем больших  $\alpha$ -полостей цеолита NaX составляет  $V_\alpha = 828 \text{ \AA}^3$ , а число  $\alpha$ -полостей в 1 г цеолита NaX равно  $N_\alpha = 3.60 \times 10^{20}$  (согласно Бреку [6]);

4. Число Авогадро  $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$  молекул/ммоль,  $N_A = 6.02214 \times 10^{23}$  молекул/моль.

Среднее число молекул на одну полость при предельном заполнении компонентом 1 равно

$$n_1^{\max} = \frac{n_{m1}^s N_A}{N_\alpha} = 3.2720,$$

а для компонента 2  $n_2^{\max}$  равно 2.5845.

Вычислим объем, занимаемый одной молекулой в  $\alpha$ -полости при предельном заполнении. Он дается выражением

$$v_i = \frac{V_\alpha}{n_i^{\max}}.$$

В результате мы имеем  $v_1 = 253.056 \text{ \AA}^3$  и  $v_2 = 320.371 \text{ \AA}^3$ . Видно, что эти величины различаются на 26.6%.

Максимум избыточной энтропии смешения мы имеем при составе  $x_1^s = 0.664$  и  $x_2^s = 0.336$ .  $x_i^s$  определяется как

$$x_i^s = \left( \frac{m_i}{M_i} \right) / \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right),$$

где  $m_i$  — масса компонента  $i$  при данной мольной доле. Следовательно,

$$\frac{x_1^s}{x_2^s} = \frac{m_1 M_2}{m_2 M_1}.$$

Подставляя численные значения, мы имеем  $m_1/m_2 = 2.079$ .

Отметим, что масса одной молекулы компонента  $i$  в граммах равна  $M_i/N_A$ . Итак, получаем следующие значения:  $1.9958 \times 10^{-22}$  и  $1.8968 \times 10^{-22}$  для компонентов 1 и 2 соответственно.

Если через  $n_1$  и  $n_2$  мы обозначим число молекул на одну полость компонентов 1 и 2 соответственно при составе  $x_1^s = 0.664$  и  $x_2^s = 0.336$ , тогда их массы составят:  $m_1 = n_1 \times 1.9958 \times 10^{-22}$ ,  $m_2 = n_2 \times 1.8968 \times 10^{-22}$ , и взяв отношение этих величин  $m_1/m_2 = (n_1/n_2) \times 1.0522$ , получим  $n_1 = n_2 \times 1.976$ .

Далее найдем  $n_1$  и  $n_2$  из следующих выражений:  $v_1 n_1 + v_2 n_2 = V_\alpha = 828$  и  $n_1 = n_2 \times 1.976$ . В результате получим  $n_1 = 1.994 \approx 2$  и  $n_2 = 1.009 \approx 1$ .

Наконец, можно найти число молекул  $n_{oi}$  объемной жидкости плотности  $\rho_{oi}$  в объеме, равном  $V_\alpha = 828 \text{ \AA}^3$ , по выражению

$$n_{oi} = \frac{\rho_{oi} V_\alpha N_A}{M_i}.$$

Подставив численные значения, получим

$n_{o1} = 0.86378 \times 8.28 \times 10^{-22} \times 6.02214 \times 10^{23} / 120.192 = 3.58$ , что больше на 8%, чем в адсорбционной фазе;

$n_{o2} = 0.690167 \times 8.28 \times 10^{-22} \times 6.02214 \times 10^{23} / 114.229 = 3.01$ , что больше на 10%, чем в адсорбционной фазе.

Таким образом, на основе вышеприведенных расчетов можно заключить, что положительный знак избыточной энтропии смешения адсорбционного раствора в указанной области концентраций связан с тем фактом, что число способов расположения молекул различного размера (26.6%) в адсорбционном растворе оказывается большим, чем число способов расположения молекул в объемном жидком растворе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы избыточной адсорбции псевдокумола из растворов в *n*-октане на цеолите NaX и абсолютные (предельные) величины адсорбции чистых компонентов были измерены при 303.15, 338.15 и 363.15 К. Изотермы абсолютной адсорбции для указанной системы были рассчитаны по уравнению с тремя неподгонными параметрами. На основе этих данных были рассчитаны основные физико-химические характеристики адсорбционного раствора. Наиболее значительны

ми являются такие свойства как избыточный объем смешения, плотность, коэффициенты активности компонентов и избыточные термодинамические функции смешения. Также была предпринята попытка приблизительной оценки изотермического коэффициента сжимаемости адсорбционной фазы. Показано, что он отличается на порядок от значения для объемной фазы.

Полученные результаты показывают, что данные по абсолютной адсорбции дают дополнительную информацию об адсорбционной фазе и позволяют лучше понять ее свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якубов Э.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 273–281.
2. Шахпаронов М.И. // Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ. 1956. С. 299.
3. Якубов Э.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН. 2001.
4. Якубов Э.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 4. С. 564.
5. Рахмуков Б.Х., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Фомкин А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 28. № 11. С. 2419.
6. Брек Д. // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 440.
7. Якубов Э.С., Якубов Т.С., Ларионов О.Г. // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. № 5. С. 714.
8. Кутын А.М., Зорин А.Д. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 596.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ  
НА МЕЗОПОРИСТОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ  
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2021 г. С. А. Кулайшин<sup>1</sup>, \*, М. Д. Веденяпина<sup>1</sup>, Е. А. Райская<sup>2</sup>,  
О. Б. Бельская<sup>2</sup>, Ю. Г. Кряжев<sup>2</sup>, \*\*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

\*e-mail: S.Kulaishin@mail.ru

\*\*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Изучена кинетика адсорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) из водной среды на двух микросферических нанопористых углеродных материалах (МНУМ) с различным временем активации в среде водяного пара. Изучено влияние перераспределения пористой структуры, формируемой в ходе активации, на процесс адсорбции. Определен псевдопорядок адсорбции, а также проведено сравнение параметров адсорбционных характеристик с ранее изученными микропористыми и мезопористыми образцами.

*Ключевые слова:* адсорбция, кинетика, мезопористые активированные угли, активация водяным паром, гербицид

DOI: 10.31857/S0044185621030141

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы находят применение как носители катализаторов, самостоятельные катализаторы и как адсорбенты. Разработка новых углеродных материалов необходима для получения образцов, способных выдержать нагрузки технологического цикла, а также обладающих различными порометрическими характеристиками и составом поверхностных групп. С этой целью ведется работа по усовершенствованию углеродного материала “Сибунит”, обладающего сравнительно высокой прочностью в ряду активированных углей [1].

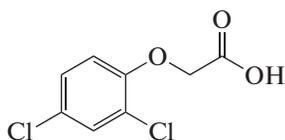
Ранее нами была изучена адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) на образце активированного угля из скорлупы кокосового ореха (АУКО) с преобладанием микропор [2], на мезопористых образцах, приготовленных на основе поливинилхлорида (ПВХ) [3] и на основе технического углерода - материал Сибунит [4]. На основании проведенных исследований адсорбционных характеристик материала было показано,

что наибольшая адсорбционная емкость ( $q_e$ , мг/г) присуща образцам с преобладанием микропор. Работы [5–7] также указывают на высокую адсорбционную емкость микропористых углеродных материалов по отношению к 2,4-Д. Однако, данных по адсорбции 2,4-Д на образцах с преобладанием мезопор в литературе недостаточно.

В настоящей работе нами были изучены образцы углеродных материалов с различным объемом мезопор. Были взяты два образца микросферического нанопористого углеродного материала (МНУМ) с различным временем активации образцов водяным паром при 850–900°C (МНУМ-1 и МНУМ-2). Для сравнения характеристик адсорбции и пористой структуры был использован образец Сибунит [4]. В качестве адсорбата был исследован типичный гербицид 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота в водной среде в стационарных условиях. Данный гербицид практически не адсорбируется почвой, поэтому может попадать в сточные воды и является потенциальным токсикантом [8–10].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали 2,4-Д фирмы “*Sigma-Aldrich Chemie*”. Структурная формула 2,4-Д приведена ниже.



Приготовление исследуемых образцов МНУМ-1 и МНУМ-2 проводилось по технологии синтеза материала Сибунит [11]. В качестве основы (темплата) для приготовления данных углеродных материалов был выбран технический углерод (ТУ) марки П-145. Фракция технического углерода марки П-145 с размером частиц 0.5–0.8 мм обрабатывалась пропан-бутановой смесью в диапазоне температур 850–900°C. При этом на поверхности и между гранулами ТУ происходило образование прочного пиролитического углерода. Затем проводилась обработка полученных карбонизованных образцов водяным паром при 850–900°C, в результате которой происходило окисление и удаление частиц темплата и формирование мезопористого, прочного углеродного материала. Образцы МНУМ-1 и МНУМ-2 отличались временем активации в среде водяного пара (H<sub>2</sub>O, 850–900°C). Для образца МНУМ-2 дополнительное время активации составляло 1.5 ч (H<sub>2</sub>O, 850°C).

Величину удельной поверхности и пористую структуру образцов определяли на объемной вакуумной статической установке *ASAP 2020M “Micromeritics”* с использованием низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Текстурированные образцы рассчитывали из изотерм адсорбции – десорбции с применением сервисной *DFT*-программы “*Micromeritics*” к прибору *ASAP-2020M*.

Изучение адсорбции проводили для исходных концентраций гербицида 25–200 мг/л для массы МНУМ-1, МНУМ-2 равной 0.025 г. Для приготовления растворов 2,4-Д использовалась дистиллированная вода. Адсорбцию 2,4-Д на исследуемых образцах проводили в конической колбе объемом 250 мл (объем раствора 100 мл) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (150 об./мин) при комнатной температуре. Перемешивание растворов проводили в первые 6 часов эксперимента, поскольку было установлено, что скорость извлечения 2,4-Д по прошествии 5–6 ч замедлялась, и дальнейшее перемешивание не влияло на ход эксперимента [2]. Концентрацию гербицида во время адсорбции ( $c_t$ ) определяли по отобраным пробам методом УФ-спектроскопии по поглощению при 283 нм на приборе *Hitachi U-1900*.

Наличие функциональных групп на поверхности МНУМ-1 и МНУМ-2 определяли методом ИК-спектроскопии при помощи ИК-Фурье спектрометра *Bruker Alpha*. Образец в протертом виде массой 1 мг смешивали с KBr (из монокристалла) и помещали под пресс, затем пластинку с прессованным веществом исследовали на пропускание ИК-излучения.

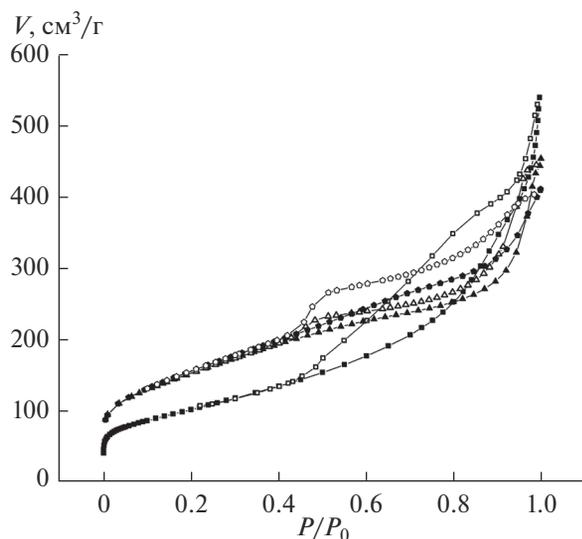
Структура поверхности углей изучалась методом электронной микроскопии. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [12]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты. Морфология образцов исследовалась в нативных условиях, чтобы исключить поверхностные эффекты от напыления проводящего слоя [13]. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (*FE-SEM*) на электронном микроскопе *Hitachi SU8000*. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование пористой структуры путем низкотемпературной адсорбции азота позволило определить, что оба исследуемых образца обладают мезопористой структурой, на что указывает большая площадь петли гистерезиса, образуемая на изотермах при десорбции азота (рис. 1) [14]. Определенный методом Баррета–Джойнера–Халленды (ВЖН) общий объем пор, расположенный в следующем порядке убывания: МНУМ-1 > “Сибунит” > МНУМ-2 (табл. 1). При этом площадь удельной поверхности по БЭТ возрастает в ряду: “Сибунит” < МНУМ-1 < МНУМ-2. Содержание микропор для всех образцов по сравнению с мезопорами незначительно.

Сравнение образцов МНУМ-1, МНУМ-2 и мезопористого образца активированного угля из скорлупы кокосового ореха (АУКО) показало у последнего более высокую величину площади удельной поверхности, определенную методом БЭТ, и в 10 раз больший объем и площадь микропор. При этом величина адсорбционной емкости 2,4-Д возрастает только в 1.7 раза (232 мг/г для МНУМ-2 и 383 мг/г для АУКО [2] табл. 1). По видимому здесь играет роль различный размер молекул 2,4-Д и азота.

Более высокие значения адсорбционной емкости МНУМ-1 и МНУМ-2 в сравнении с величиной адсорбции Сибунит вызваны сравнительно малым объемом микропор образца Сибунит (0.006 см<sup>3</sup>/г) относительно большего объема мик-

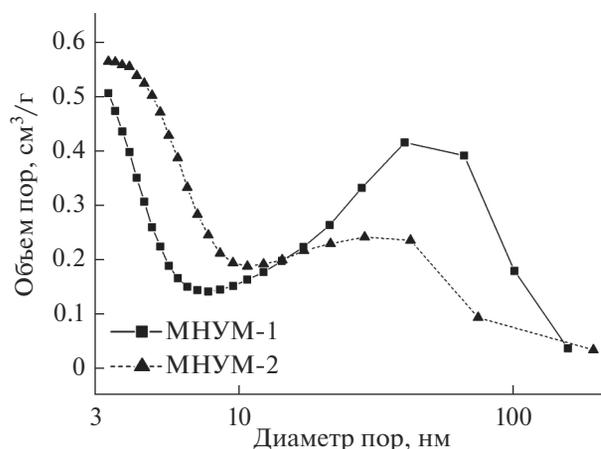


**Рис. 1.** Изотермы адсорбции/десорбции азота: (77 К) ■ (адсорбции), □ (десорбции) – “Сибунит”, ▲ (адсорбции), △ (десорбции) – МНУМ-1, ● (адсорбции), ○ (десорбции) – МНУМ-2.

ропор образцов МНУМ-1 (0.04 см<sup>3</sup>/г) и МНУМ-2 (0.03 см<sup>3</sup>/г) (табл. 1).

При проведении порометрических исследований было показано, что более продолжительная активация образца МНУМ-2 практически не влияет на величину удельной поверхности образцов (560–570 м<sup>2</sup>/г), но приводит к заметному перераспределению мезопор по размерам. Из рис. 2 следует, что образцы характеризуются бимодальным распределением, и доля пор размером больше 10 нм для образца МНУМ-1 превышает 70%. Для образца МНУМ-2 наблюдается увеличение доли пор размером менее 10 нм от 30 до 50%.

При анализе положения и формы изотермы адсорбции азота, а также формы петли гистерезиса (рис. 1), для образцов Сибунит, МНУМ-1 и МНУМ-2 определено, что поры этих образцов относятся к щелевидным [15]. Что может приводить к более затрудненному доступу к порам молекул адсорбата.



**Рис. 2.** Распределение пор по размерам для образца МНУМ-1 и МНУМ-2.

На рис. 3 показаны микрофотографии поверхности углеродных материалов. Поверхность образцов МНУМ представлена частицами неправильной формы, так же как и частицы образца Сибунит [4]. При этом размеры конгломератов уменьшаются в ряду Сибунит (50–250 нм) > МНУМ-1 (100–150 нм) > МНУМ-2 (50–150 нм)], что соотносится с размерами исходных частиц, используемых при синтезе [Сибунит (50 нм) и МНУМ (18 нм)]. Размеры пор образцов по данным микрофотографий составили: Сибунит (10–50 нм), МНУМ-1 (10–50 нм), МНУМ-2 (20–70 нм).

Функциональные группы на поверхности исследуемых образцов определяли исходя из анализа ИК спектров (рис. 4). Согласно литературным данным [16] интенсивные и широкие полосы при 3441 см<sup>-1</sup> (МНУМ-1), 3444 см<sup>-1</sup> (МНУМ-2) относятся к гидроксильным группам в адсорбированной воде, появление которых связано с использованием методом подготовки образца (прессование таблеток в смеси с КВг). Полосы 3007 см<sup>-1</sup> (МНУМ-1), 3008 см<sup>-1</sup> (МНУМ-2) характерны для валентных колебаний С–Н в алканах ароматических и малых циклов, 2875 см<sup>-1</sup> (МНУМ-1), 2884 см<sup>-1</sup> (МНУМ-2) колебания структурных фрагментов

**Таблица 1.** Удельная поверхность и структура пор МНУМ-1, МНУМ-2, АУКО и Сибунит определенная методом низкотемпературной адсорбции азота (N<sub>2</sub>, 77 К)

Образец	Адсорбционная емкость по 2,4-Д, мг/г	Площадь поверхности (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Площадь микропор, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор <sup>а</sup> , см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор <sup>б</sup> , нм
АУКО	383	936.7	856.2	0.34	0.34	–	0.76
МНУМ-2	232	568.8	75.9	0.64	0.03	0.61	9
МНУМ-1	185	557.2	89.6	0.69	0.04	0.65	13
Сибунит	160	373	14	0.641	0.006	0.635	9.1

<sup>а</sup> Одноточечная адсорбция для пор менее 400 нм – МНУМ-1, 559 нм – МНУМ-2, <sup>б</sup> АУКО – по методу Хорват-Кавазоз, МНУМ-1, МНУМ-2, Сибунит – при адсорбции по методу ВН (4V/A).

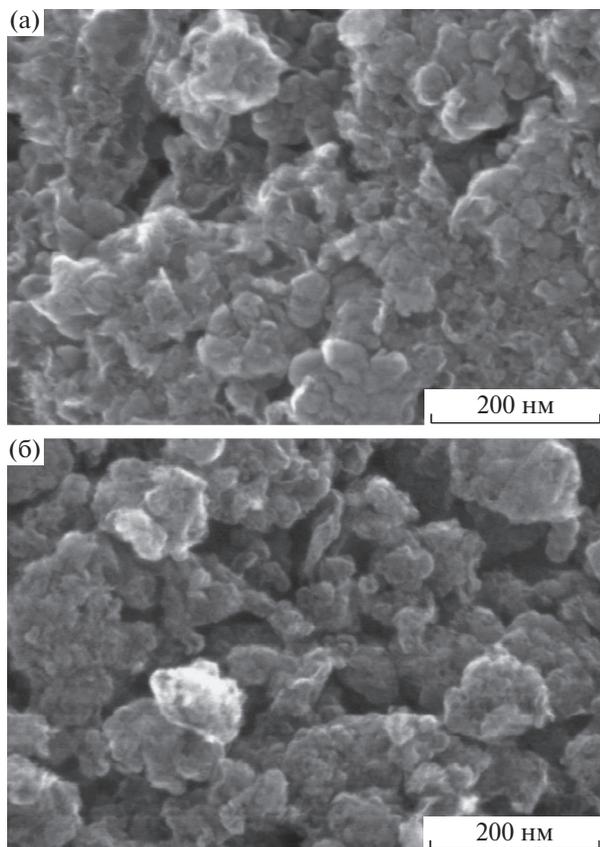


Рис. 3. Микрофотография поверхности МНУМ-1 (а), МНУМ-2 (б) (кратность увеличения в 200 тыс. раз).

алканов, область пиков  $2000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  – группа слабых полос ароматических соединений, интенсивные полосы валентных колебаний алкенового фрагмента  $1627\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1628\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) обусловлены сопряжением двойной связи с ароматическим ядром. Область пиков  $1780\text{--}1535\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в кетонах, слабые широкие полосы  $1222\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1214\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$ . Полосы  $1018\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $1017\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-2) плоскостных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  ароматического ядра,  $671\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1) внеплоскостные деформационные колебания в алкенах. Полосы  $579\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1),  $458\text{ см}^{-1}$  (МНУМ-1) характерны для внеплоскостных деформационных колебаний ароматического ядра замещенных бензола.

Наложение спектров, полученных для обоих исследуемых образцов, показало отсутствие изменений в составе для большинства функциональных групп. Однако отмечается снижение интенсивности для большей части характеристических полос, что указывает на снижение их количества для образца МНУМ-2. Наибольшее снижение интенсивности отмечается для валент-

ных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в кетонах, бензолзамещенных фрагментах. Сопряженная двойная связь ароматического ядра, соответствующая полосам  $1627, 1628\text{ см}^{-1}$ , практически не утратила своей интенсивности для образца с более продолжительной активацией. Снижение содержания бензолзамещенных фрагментов выраженных полосами  $579, 458\text{ см}^{-1}$  для образца МНУМ-2, вероятно способствовало  $\pi$ - $\pi$  “стекинг” взаимодействию электрон дефицитного ароматического ядра и молекул 2,4-Д.

Ранее изученный образец Сибунит практически не обладал поверхностными группами, что связано, по-видимому, с использованием другого исходного сырья для этого образца [4].

Кинетику адсорбции изучали по изменению концентрации раствора 2,4-Д во времени. Величину адсорбции  $q$  (масса адсорбированного гербицида, приходящаяся на 1 г адсорбента) рассчитывали по формуле:

$$q = (c_0 - c_t)v/m_c,$$

где  $m_c$  – масса МНУМ-1 и МНУМ-2, г;  $v$  – объем раствора, л;  $c_0$  и  $c_t$  – концентрации гербицида в начале эксперимента и в момент времени  $t$  в течение опыта, мг/л. На рис. 5 и 6 приведена кинетика адсорбции 2,4-Д на изучаемых образцах. Кинетические зависимости адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1, МНУМ-2 обнаруживают вначале быстрый рост, а затем приближение к некоторому предельному значению адсорбции ( $q_e$ ), более высокому для больших начальных концентраций субстрата. Адсорбция субстрата при данных условиях протекает сравнительно медленно, так же, как и в работе [2], равновесное значение его концентрации достигается по прошествии около 400 ч.

Анализ кинетических кривых проводили, предполагая протекание адсорбции по псевдопервому и псевдвторому порядку. Уравнение первого порядка в дифференциальной форме (уравнение Лагергрена [17, 18]):

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t), \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка,  $\text{ч}^{-1}$  и  $q_t$  – значение адсорбции в момент времени  $t$ , ч. После интегрирования при начальном условии  $q_e = 0$ , выражение (1) принимает вид

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1t.$$

В такой линейной форме уравнение псевдопервого порядка может быть применено для визуального анализа экспериментальных данных. Однако в интегральной нелинейной форме (2) уравнение псевдопервого порядка позволяет анализировать

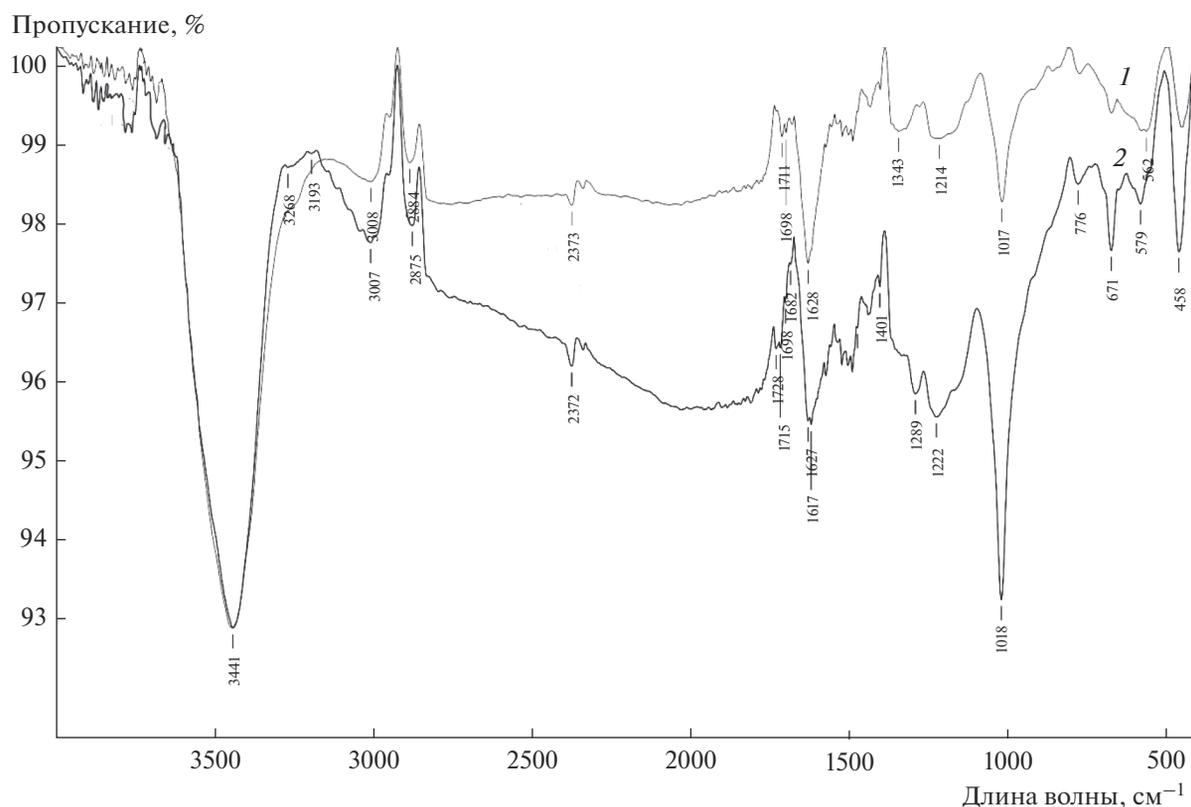


Рис. 4. ИК спектр поглощения образца (1) МНУМ-2, (2) МНУМ-1.

опытные данные, не прибегая ни к каким специальным преобразованиям:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (2)$$

В дальнейшем все вычисления проводили для нелинейных форм кинетических уравнений. Из уравнения (2)  $q_e$  и  $k_1$  рассчитывали при помощи функции *minerr* программы *Mathcad-14* [4]. В табл. 2, 3 приведены значения параметров уравнения (1) для пяти значений исходной концентрации 2,4-Д. Высокие значения коэффициентов корреляции указывают на удовлетворительное соответствие уравнения псевдопервого порядка экспериментальным данным.

Была проведена проверка выполнимости уравнения псевдвторого порядка [17]:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (3)$$

где  $k_2$  – константа скорости адсорбции псевдвторого порядка. Проверку проводили расчетным анализом нелинейной интегральной формы, полученной интегрированием уравнения (3):

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + k_2 q_e t). \quad (4)$$

Выражение (4) для удобства использования в *Mathcad* преобразовали в следующее выражение:

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1 для  $m_{\text{адс}} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдвторой порядок					
	$q_e$ , мг/г	$k_1 \times 10^{-1}$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/(г ч)	$R^2$	$\Delta q$ , мг/г
25	50	1.5	0.97	55	5.7	3.2	9.6	0.989	4.6
50	102	1.8	0.992	108	4.4	2.1	24.6	0.996	5.9
100	154	1.8	0.989	164	4.9	1.2	33.3	0.996	9.7
150	182	2.3	0.993	190	3.2	1.7	60.2	0.998	8.1
200	181	3.1	0.994	186	2	2.7	93.3	0.998	4.2

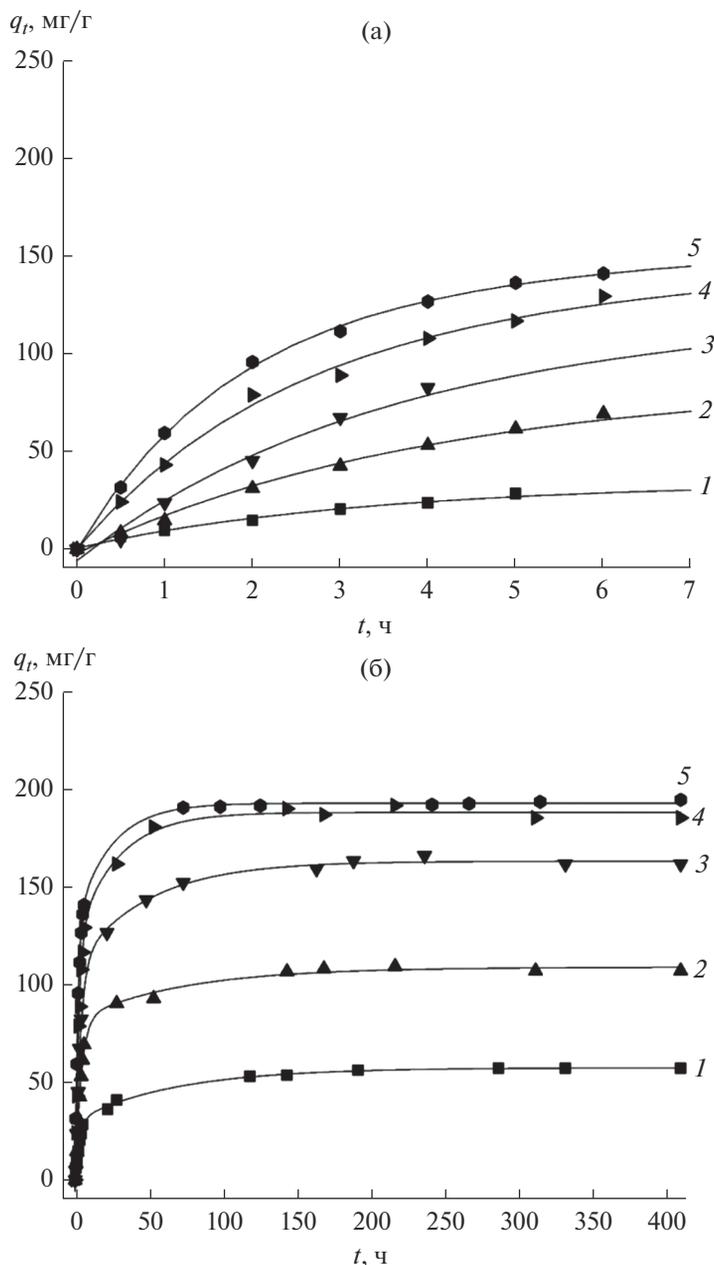


Рис. 5. Кинетика адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1 (0,025 г), (а) 7 ч, (б) 400 ч при концентрациях  $c_0 = 25$  (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5) мг/л.

$$q_t = q_e t / [(1/k_2 q_e) + t],$$

используемое для расчета функций *minerr* в виде

$$y = ax / (b + x),$$

где  $y = q_t$ ;  $a = q_e$ ;  $b = 1/k_2 q_e$ ;  $x = t$ .

В табл. 2, 3 приведены кинетические параметры адсорбции 2,4-Д, рассчитанные для псевдотретьего порядка.

Высокие значения коэффициентов корреляции показывают, что и это уравнение может удо-

влетворительно описывать кинетику процесса. Как и для уравнения псевдопервого порядка расчетные величины  $q_e$  увеличиваются с ростом  $c_0$ . При этом для псевдотретьего порядка они оказываются на 5–10 мг/г в случае МНУМ-1 и 4–8 мг/г для МНУМ-2 выше, чем для псевдопервого порядка. С увеличением  $c_0$  константы  $b$  убывают. Так в случае МНУМ-1 коэффициент корреляции ( $R^2$ ) для уравнения псевдотретьего порядка более высокий относительно значений коэффициента корреляции уравнения псевдопервого порядка,

поэтому можно говорить о соответствии протекающего процесса уравнению псевдвторого порядка. Для образца МНУМ-2 нельзя однозначно определить псевдопорядок адсорбции, так как значение коэффициента корреляции второго порядка выше не при всех концентрациях. С целью уточнения псевдопорядка процесса адсорбции необходимо провести анализ расчетных данных с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Из параметров уравнения (3) по уравнению (4) были рассчитаны начальные скорости адсорбции 2,4-Д, мг/(г ч) для различных значений  $c_0$ :

$$h = q_e^2 k_2. \quad (5)$$

Прослеживается (табл. 2, 3) монотонное увеличение  $h$  с ростом  $c_0$ , что так же подтверждает соответствие уравнения (3) исследуемому процессу. Проведем анализ расчетных данных с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Из величин  $q_e$ , приведенных в табл. 3, 4, были рассчитаны изотермы адсорбции по трем моделям: Ленгмюра (6), Фрейндлиха (7) и Темкина (8), уравнения которых приведены ниже.

$$q_e = q_m b_L c_e / (1 + b_L c_e), \quad (6)$$

где  $q_m$  – максимальная емкость монослоя (мг/г) и  $b_L$  – адсорбционный коэффициент.

Изотерма Фрейндлиха описывается уравнением:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}, \quad (7)$$

где  $K_F$  – коэффициент распределения или адсорбционный коэффициент, л/г.

Изотерма Темкина выражается уравнением

$$q_e = (RT/b_T) \ln(Ac_e), \quad (8)$$

где  $b_T$  – адсорбционный коэффициент, Дж/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная – 8.314 Дж/(моль К);  $A$  – константа, л/г;  $T$  – абсолютная температура, К.

Анализ изотермы адсорбции 2,4-Д на МНУМ-1, МНУМ-2 также проводили при помощи системы *Mathcad*. Рассчитанные параметры уравнений (6)–(8) приведены в табл. 4, 5. Из данных таблицы следует, что изотермы образцов МНУМ-1, МНУМ-2 с высокой точностью могут быть описаны изотермами Ленгмюра (6) и Темкина (8) и в меньшей степени изотермой Фрейндлиха (7). Кинетика адсорбции данных образцов соответствует второму порядку, так как расчетные данные для второго порядка имеют наибольшую степень корреляции для рассчитанных уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

По экспериментальным и расчетным данным кинетических зависимостей были построены изотермы адсорбции для образцов МНУМ-1, МНУМ-2, а данные для образца Сибунит приве-

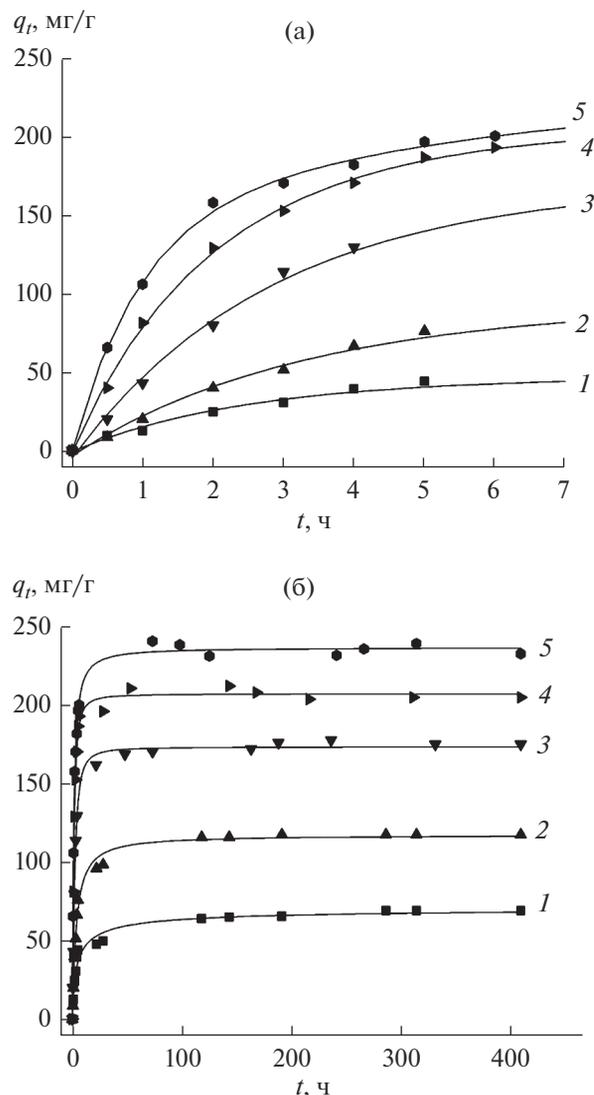


Рис. 6. Кинетика адсорбции 2,4-Д на МНУМ-2 (0.025 г), (а) 7 ч, (б) 400 ч при концентрациях  $c_0 = 25$  (1), 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5) мг/л.

дены из работы [4]. Все изотермы представлены на рис. 7.

По данным рис. 7 показано, что результаты экспериментальных и расчетных данных второго порядка для всех образцов близки. При проведении анализа изотерм, построенных с использованием экспериментальных данных, отметим, что более продолжительный участок и крутой наклон на изотерме (рис. 7) в области Генри для образцов МНУМ-1, МНУМ-2 относительно изотермы для образца Сибунит позволяет сделать вывод о более высокой степени взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью исследуемых в данной работе адсорбентов [19]. Таким образом, образцы МНУМ оказываются более пригодными для адсорбции 2,4-Д из водной среды по сравнению с образцами Сибунит.

**Таблица 3.** Кинетические параметры адсорбции 2,4-Д на МНУМ-2 для  $m_{\text{адс}} = 0.025$  г

$c_0$ , мг/л	Псевдопервый порядок			Псевдоторой порядок					
	$q_e$ , мг/г	$k_1 \times 10^{-1}$ , 1/ч	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$b$ , ч	$k_2 \times 10^{-3}$ , г/(мг ч)	$h$ , мг/(г ч)	$R^2$	$\Delta q$ , мг/г
25	60	2.5	0.968	64	3	4.8	19.9	0.983	4.1
50	111	2.2	0.988	118	4	2.3	31.9	0.995	7.3
100	170	3.4	0.995	175	2	2.7	82.3	0.99	5.6
150	206	4.7	0.998	214	1	3.6	164.6	0.989	8
200	231	4.9	0.989	238	1	3.6	202.8	0.998	6.8

**Таблица 4.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха (МНУМ-1)

Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	225	$b_T$ , Дж/моль	277	$K_F$ , л/г	34.7
$b_L$ , л/мг	0.041	$A$ , л/г	71.665	$1/n$	0.351
$R^2$	0.997	$R^2$	0.983	$R^2$	0.76

**Таблица 5.** Параметры изотерм адсорбции Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха (МНУМ-2)

Изотерма Ленгмюра		Изотерма Темкина		Изотерма Фрейндлиха	
$q_m$ , мг/г	268.7	$b_T$ , Дж/моль	89.7	$K_F$ , л/г	36.681
$b_L$ , л/мг	0.04	$A$ , л/г	5.24	$1/n$	0.38
$R^2$	0.996	$R^2$	0.993	$R^2$	0.74

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дополнительная паровая активация образца мезопористого наноразмерного углеродного ма-

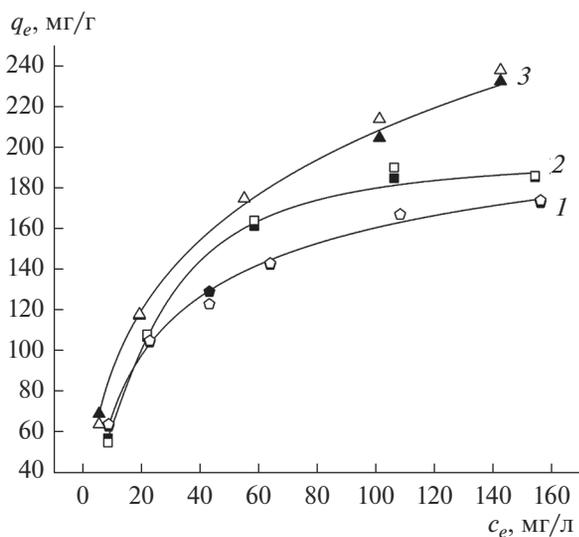
териала приводит к перераспределению объема пор в сторону уменьшения мезопор с размером более 10 нм на 70% и увеличения объема мезопор меньше 10 нм на 30–50% (при сохранении величины удельной поверхности), что увеличивает адсорбционную емкость образца МНУМ-2 по отношению к 2,4-Д. Изменение продолжительности активации образцов мезопористого наноразмерного углеродного материала позволяет регулировать соотношение пор.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

**ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ**

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН и ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлениям V. 46 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117040310050-4) и V. 45, проект V. 45.2.8 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А19-119050790074-9).



**Рис. 7.** Изотермы адсорбции 2,4-Д на: (1) Сибунит (● — экспериментальное, ◻ — расчетное), (2) МНУМ-1 (■ — экспериментальное, □ — расчетное), (3) МНУМ-2 (▲ — экспериментальное, △ — расчетное).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 609.
2. Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А. и др. // ХТТ. 2017. № 2. С. 51. [Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R., Kulaishin S.A. et al. // Solid Fuel Chem. 2017. V. 51. № 2. P. 115.]
3. Веденяпина М.Д., Кряжев Ю.Г., Райская С.А. и др. // ХТТ. 2017. № 4. С. 36. [Vedenyapina M.D., Kryazhev Yu.G., Raiskaya E.A. et al. // Solid Fuel Chem. 2017. V. 51. № 4. P. 229.]
4. Веденяпина М.Д., Шарифуллина Л.Р., Кулайшин С.А. и др. // ХТТ. 2018. № 1. С. 55. [Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R., Kulaishin S.A. et al. // Solid Fuel Chem. 2018. V. 52. № 1. P. 53.]
5. Spaltro A., Pila M., Simonetti S., Álvarez-Torrellas S. et al. // Conhyd. 2018. V. 218. P. 84.
6. Njoku V.O., Foo K.Y., Hameed B.H. // Chem. Eng. 2013.
7. Kim S.J., Shim W.G., Kim T.Y. // Korean J. Chem. Eng. 2002. 19 (6). P. 967.
8. Arias-Estévez M., López-Periágo E., Martínez-Carballo E. et al. // Agr. Ecosyst. Environ. 2008. V. 123 I. 4. P. 247.
9. Burns C.J., Swaen G.M.H. // Crit. Rev. Toxicol. 2012. V. 42. I. 9. P. 768.
10. Upadhyaya A.M., Rao M.V., Jhala D.D. // Asian J. Pharm. Clin. Res. 2018. V. 11 I. 1.
11. Плаксин Г.В., Бакланов О.Н., Лавренов А.В. и др. // ХТТ. 2014. № 6. С. 26. [Plaksin G.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V. et al. // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. № 6. P. 349.]
12. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С.В. и др. // Успехи химии. 2013 г. Т. 82. С. 648. [Kachala V.V., Hetchian L.L., Kashin A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. P. 648.]
13. Кашин А.С., Анаников В.П. // Изв. АН Сер. Хим. 2011. № 12. С. 2551. [Kashin A.S., Ananikov V.P. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2011. V. 60. P. 2602.]
14. Sing K.S.W., Everett D.H., W. Haul R.A. et al. // T. Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603.
15. Sing K.S.W. // Pure & Appl. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 2201.
16. Сильверстейн Р., Ведстер Ф., Кимл Д.. Спектрометрическая идентификация органических соединений Пер. с англ. проф. д.х.н. Сергеева Н.М. и к.х.н. Тарасевича Б.Н. М.: Бином, 2011.
17. Shahvan. T. // Chem. Eng. Res. and Des. 2015. V. 95. P. 172.
18. Shahvan. T. // J. Environ. Chem. Eng. . 2014. V. 2. P. 1001.
19. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Нск.: Наука, 1999. Гл. 4. С. 470.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.766:544.723.2

### СОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ХРОМА(VI) С УГЛЕРОДНЫМИ АДсорБЕНТАМИ

© 2021 г. О. В. Рыбарчук<sup>1</sup>, А. В. Драгунский<sup>1</sup>, В. И. Дударев<sup>1, \*</sup>, Г. А. Петухова<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vdudarev@mail.ru

\*\*e-mail: petukhova@phycha.ac.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 21.02.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Изучено сорбционное взаимодействие ионов хрома(VI) с углеродными адсорбентами физико-химическими методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии, моделирования с помощью программы Firefly801. Предложен вероятный механизм сорбции, который можно рассматривать как сумму процессов, определяемых внешней и внутренней диффузией ионов, электростатического взаимодействия и реакций ионного обмена.

*Ключевые слова:* ионы хрома(VI), сорбция, углеродные адсорбенты, механизм

DOI: 10.31857/S0044185621030207

#### ВВЕДЕНИЕ

Хром является одним из широко используемых металлов для защиты поверхности разнообразных производственных и художественных изделий [1]. Прочностные и декоративные свойства хромовых покрытий, несмотря на сложности нанесения его на поверхность, позволяет гальваническому производству не только сохраняться, но и развиваться [2]. Одним из серьезных экологических вопросов в технологии хромовых покрытий является утилизация отработанных растворов, которые зачастую содержат значительные количества хрома [3]. Проблемой являются и сточные воды, содержащие ионы хрома(VI), которые образуются в результате промывки деталей после хромирования, при удалении некачественных покрытий, хроматировании и электрохимического полирования технических деталей [4]. Сорбционные методы зарекомендовали себя как весьма эффективные для решения вышеуказанных проблем машиностроительных производств [5]. Применение сорбционных методов извлечения хрома из техногенных растворов позволяет сократить выбросы загрязняющих веществ в водные объекты, минимизировать затраты на материалы, а также создать обратное водопользование на предприятиях имеющих гальванопроизводства [6]. Одним из перспективных материалов для извлечения хрома является углеродный адсорбент, ко-

торый разработан Иркутским национальным исследовательским техническим университетом [7]. Для повышения эффективности целевого использования углеродного адсорбента целесообразно определить механизм его взаимодействия с ионами хрома(VI), что и явилось предметом настоящего исследования.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования сорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) проводили с использованием углеродного адсорбента полученного на основе длиннопламенных каменных углей Кузнецкого угольного бассейна. Адсорбент представляет собой черные гранулы неправильной формы размером 0.5–2 мм, удельной поверхностью 550 м<sup>2</sup>/г, механической прочностью 82%, суммарным объемом пор (по воде) 0.61 см<sup>3</sup>/г, сорбционной активностью по йоду 84%, объемом микропор 0.24 см<sup>3</sup>/г насыпной плотностью 550 г/дм<sup>3</sup>. При изучении сорбционной способности адсорбентов по отношению к ионам хрома(VI) использовали физико-химические методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии и моделирования структур с помощью программы Firefly801.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционная способность углеродного адсорбента объясняется тем, что на поверхности пор существуют активные центры — карбоксильные и фенольные группы, усиливающие ионообменные свойства адсорбента. Сорбционное извлечение ионов хрома из растворов по Фрумкину определяется действием электростатических и дисперсионных сил, обуславливающих электрохимический и молекулярный механизм сорции [8, 9]. Для ионов хрома(VI) в растворах возможно образование комплексных изополиоксидов состава  $H_2(CrO_n(CrO_4)_m)$ , где  $n = 1-4$ ;  $m = 0-3$ ;  $n + m = 4$ . В сильно кислой среде ионы хрома(VI) находятся, как правило, в

виде димера  $Cr_2O_7^{2-}$  [10]. В сорбционном процессе может участвовать каждая из этих частиц, однако сорбируемым ионом является анион  $Cr_2O_7^{2-}$ . Процесс сорбции осуществляется за счет химической реакции анионного обмена, в котором участвуют карбоксильные и гидроксильные функциональные группы адсорбента. Происходит процесс замещения в функциональных группах, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп. Частный случай ионного обмена можно представить в виде следующей схемы:

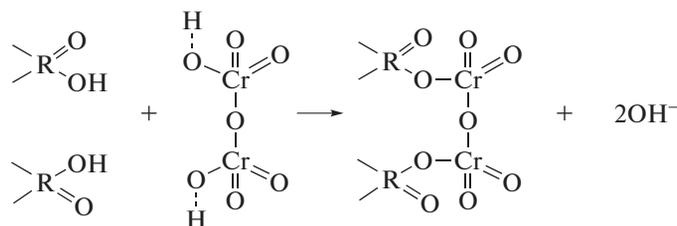


Схема 1.

Закрепление ионов металла на поверхности адсорбента подтверждено результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (прибор JeolJIB — Z4500), представленными на рис. 1.

Как видно из спектров, исходный адсорбент содержит элементы С, О, Si, Al, Cl, Fe, однако на нем отсутствуют полосы, соответствующие хрому (рис. 1а). В спектре, полученном после процесса сорбции ионов хрома, помимо полос основных элементов наблюдается образование дополнительных, относящихся к хрому (рис. 1б).

В водном растворе бихромат-ион в кислой среде находится в виде устойчивого аквакомплекса. Молекулярная структура аквакомплекса хрома показана на рис. 2. Для его разрушения перед закреплением на поверхности адсорбента требуется некоторая дополнительная энергия, которую можно получить повышением температуры. Этим объясняется необычный для адсорбционных процессов факт возрастания величины сорбции ионов хрома(VI) при повышении температуры.

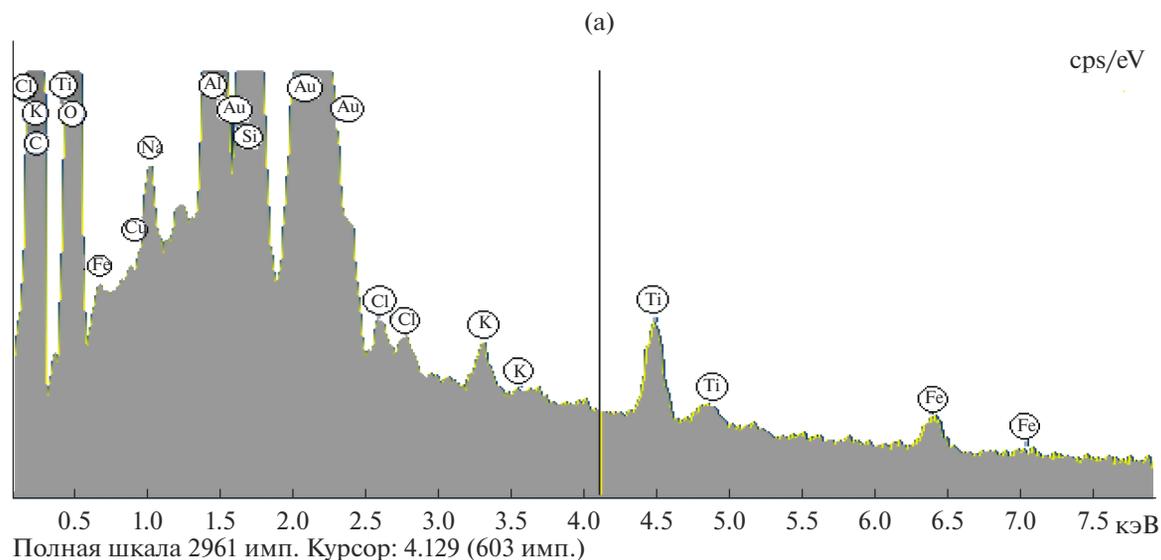
После разрушения аквакомплекса ионы хрома диффундируют к поверхности, а затем в поры адсорбента. Далее происходит закрепление хрома на поверхности адсорбента (рис. 3).

Анализируя ИК-спектры, полученные нами для адсорбентов до и после процесса сорбции, выявлены следующие изменения. Спектры характеризуются наличием интенсивных полос поглощения в областях валентных колебаний

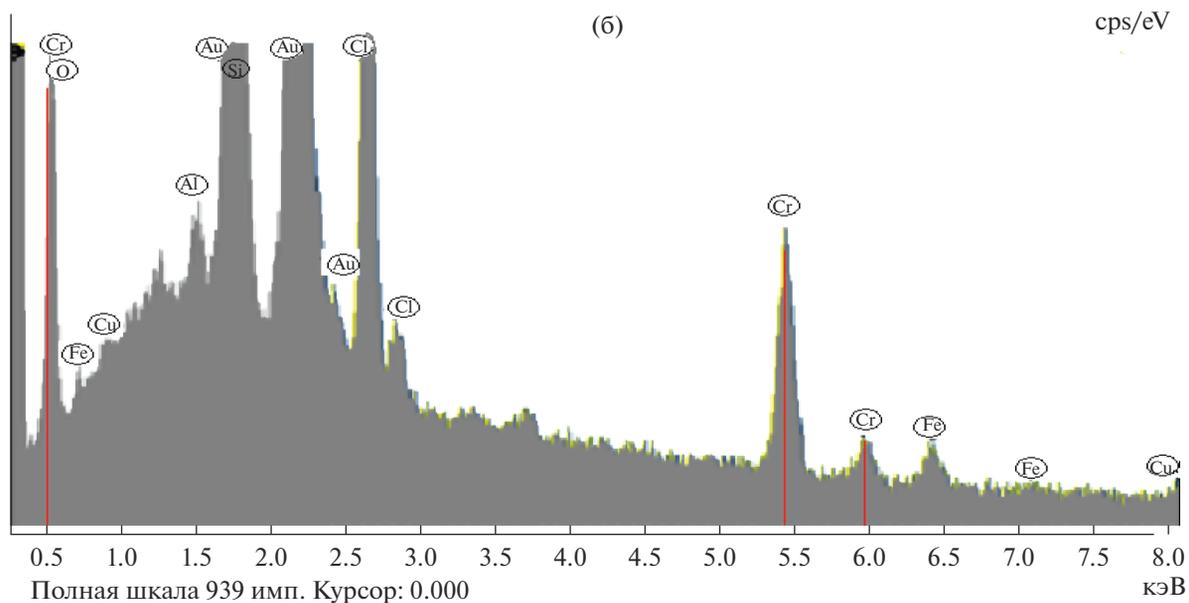
(3200–4000, 1300–2000, 500–1000  $\text{cm}^{-1}$ ) гидроксильных, карбоксильных, фенольных и азотосодержащих группировок соединений, присутствующих в исследуемых образцах.

Совпадение положения полос поглощения на разных спектрах свидетельствует об идентичности анализируемых образцов. Наиболее существенные изменения наблюдаются в области поглощения (500–1000  $\text{cm}^{-1}$ ) деформационных колебаний указанных группировок, а также соединений, соответствующих ионам сорбированного металла.

В ИК-спектре исходного адсорбента (рис. 4) полосы поглощения 878, 742 и 669  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к деформационным колебаниям двойных связей  $-\text{C}=\text{C}-$  ароматических фрагментов, обертонов связей  $=\text{CH}_2$ ,  $=\text{C}-\text{OH}$  и  $=\text{C}-\text{NH}_2$  [11, 12]. В спектрах адсорбента после сорбции эти полосы не наблюдаются. Кроме того, в результате сорбции сместились в коротковолновую область на 4–8  $\text{cm}^{-1}$  характеристические колебания, соответствующие деформационным колебаниям сопряженных фрагментов связей  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  и  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{OH}$  [11, 12]. Данный факт подтверждает донорно-акцепторный характер взаимодействия ионов металла с поверхностью адсорбента. Появление полос (рис. 4 и 5) в спектре адсорбента после сорбции ионов металла при 574, 604, 836  $\text{cm}^{-1}$  [13], однозначно соотносимых с характеристическими полосами деформационных колебаний связей  $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ , свиде-



Element	C	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ti	Fe	Cu	Total
wt %	80.1	15.1	0.34	0.97	2.26	0.16	0.21	0.15	0.27	0.37	100



Element	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Cu	Total
wt %	86.19	10.34	0.34	0.14	1.70	0.92	0.22	0.15	100.00

**Рис. 1.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр адсорбента АД-05-2 до процесса сорбции ионов хрома(VI) (а) и после него (б).

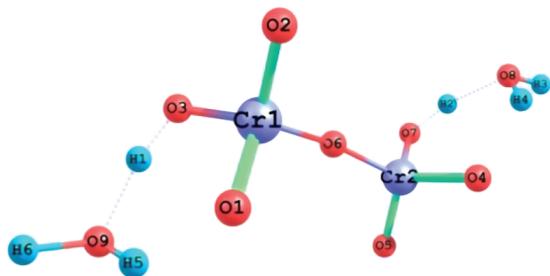


Рис. 2. Молекулярная структура аквакомплекса хрома(VI), оптимизированная с использованием программы Firefly801.

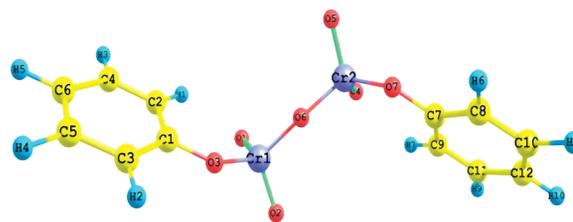


Рис. 3. Вариант возможного закрепления хрома на поверхности адсорбента.

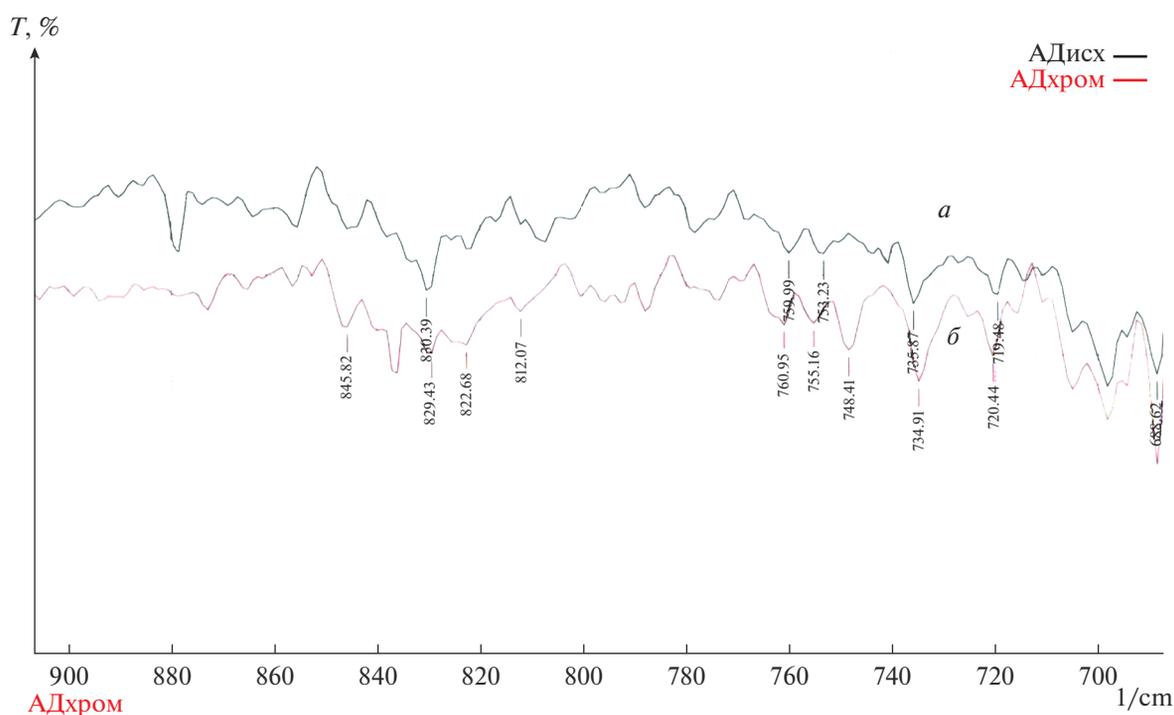


Рис. 4. ИК-спектры адсорбента исходного (а) и после процесса сорбции (б) в диапазоне частот от 900 до 700  $\text{см}^{-1}$ .

тельствует о наличии соответствующих связей в исследуемых соединениях.

О наличии ионообменного взаимодействия при сорбции ионов хрома может свидетельствовать и изменение в большую сторону показателя кислотности среды на 0.1–0.5 единиц, наблюдаемое в результате сорбционного процесса. Помимо ионообменного взаимодействия закрепление ионов хрома(VI) на углеродной поверхности осуществляется за счет образования координационных связей с поверхностью адсорбента ( $\pi$ – $d$  взаимодействие). Акцепторами выступают свободные  $d$ -орбитали сорбируемого металла, а донорами —  $\pi$ -электроны, расположенные на поверхности адсорбента.

Фундаментальные исследования углеродного адсорбента показали, что молекулярная структура определяется наличием в его составе конденсированных ароматических фрагментов разного размера,  $\pi$ -электроны в них делокализованы по единой полисопряженной системе (ПСС) [14]. Наличие электроноакцепторных участков ПСС должно способствовать делокализации на них неспаренных электронов, тогда как электронодонорные участки будут содержать в этом случае локализованные “дырки”. Поэтому указанные фрагменты ПСС можно характеризовать как квазианион- и квазикатион-радикалы. В водной среде они трансформируются в карбокатионы, которые вместо неспаренного электрона у атома

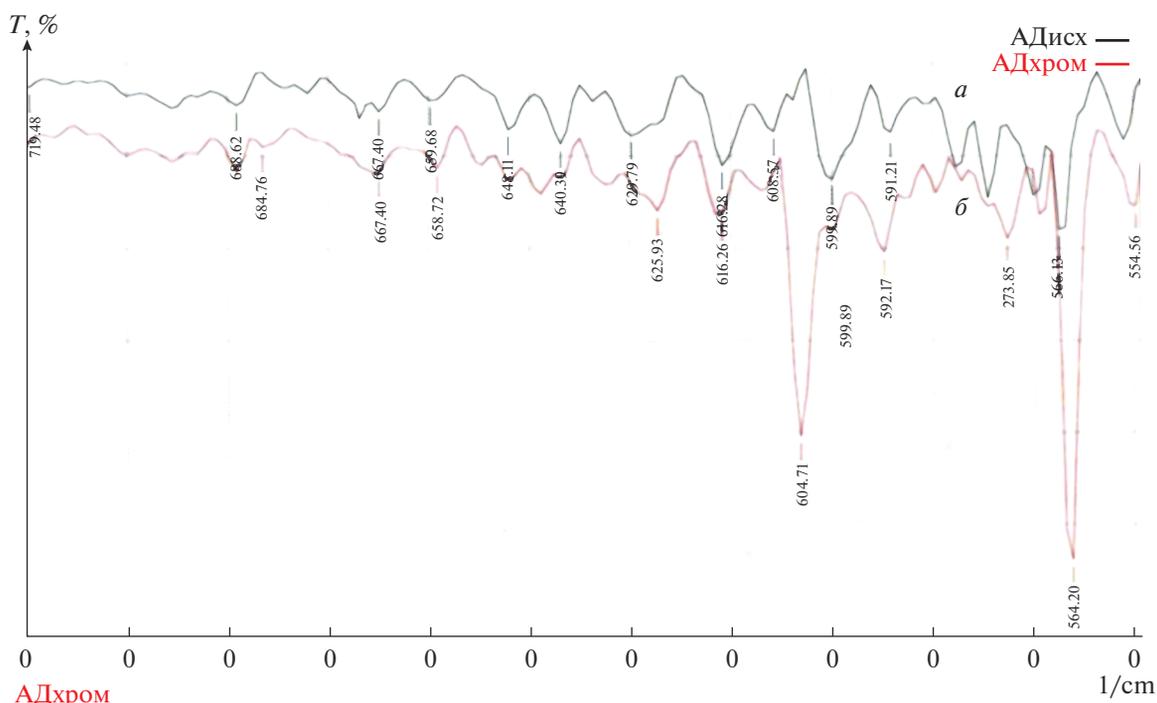


Рис. 5. ИК-спектры адсорбента исходного (а) и после процесса сорбции (б) в диапазоне частот от 700 до 550 см<sup>-1</sup>.

углерода несут положительный заряд [14]. При этом в зависимости от размеров ПСС и наличия гетероатомов заряд распределяется по всему объему ПСС. Поэтому важно учитывать возможность взаимодействия ПСС адсорбента и системы сопряжения комплексного иона металла. Взаимодействие систем сопряжения углеродного адсорбента и металла может протекать через связь С<sup>+</sup>-комплекс<sup>-</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов исследования сорбции ионов хрома(VI) углеродными адсорбентами физико-химическими методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии и моделирования с помощью программы Firefly801 можно заключить следующее. В целом, механизм сорбционного взаимодействия ионов хрома(VI) с углеродными адсорбентами можно рассматривать как сумму процессов, протекающих по схеме:

- внешняя диффузия ионов металла к поверхности гранул адсорбента;
- электростатическое взаимодействие поверхности адсорбента и иона металла;
- внутренняя диффузия ионов металла в поры адсорбента;
- закрепление ионов хрома(VI) за счет взаимодействия  $\pi$ -электронов полисопряженной системы углеродного адсорбента и  $d$ -орбиталей

ионов хрома (частный случай донорно-акцепторного взаимодействия);

– химическая реакция ионного обмена на углеродной поверхности с участием аниона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и функциональных групп, закрепленных на углеродной поверхности с выделением гидроксильных групп.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novotnik B., Zuliani T., Scancar J. // J. Analytical Atomic Spectrometry. 2012. V. 27. № 9. P. 1484–1493.
2. Usui T., Iwata T., Miyake S. // J. Dental Science. 2018. V. 13. № 2. P. 151–159.
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. 352 с.
4. Basha C.A., Ramanathan K., Rajkumar R. // Industrial and Engineering chemistry research. 2008. V. 47. № 7. P. 2279–2286.
5. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Дударева Г.Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 1(81). С. 16–23.
6. Патент на изобретение РФ № 2547756 от 13.11.2013, МПК С 02 F 1/28, В 01 J 20/20. Способ очистки сточных вод от ионов хрома(VI) / Климова О.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г.
7. Патент РФ 2064335, 1996, МПК С 01 В 31/08, В 01 J 20/20. Способ получения сорбента / С.Б. Леонов, В.В. Елшин, В.И. Дударев и др.
8. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. и др. Получение и применение синтетических углеродных сор-

- бентов для извлечения благородных металлов. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1997. 119 с.
9. *Леонов С.Б., Елиин В.В., Дударев В.И. и др.* Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 268 с.
  10. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 218 с. 11.
  11. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2009. 415 p.
  12. *Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.* Spectrometric identification of organic compounds. Fifth Edition. Wiley, New York, 1991. 430 p.
  13. *Рябин В.А.* Неорганические соединения хрома Л.: Химия, 1981. 208 с.
  14. *Дударева Г.Н., Рандин О.И., Петухова Г.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 582–586.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.7

### СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНОГО СОРБЕНТА МИУ-С ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ(II)

© 2021 г. О. Д. Линников<sup>1,\*</sup>, И. В. Родина<sup>1</sup>, И. В. Бакланова<sup>1</sup>, А. Ю. Сунцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620049 Россия

\*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 23.06.2019 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Изучены физико-химические и сорбционные свойства углеродного сорбента МИУ-С. Исследования проводились на модельном растворе сульфата никеля(II), содержащем дополнительно 400 мг/л сульфата натрия в диапазоне pH 5–8. Показано, что сорбент МИУ-С способен удалять из раствора ионы никеля(II) по механизму простой мономолекулярной адсорбции, описываемой уравнением Ленгмюра. Определены параметры этого уравнения для разных значений pH модельного раствора. Установлено, что с ростом pH раствора от 5 до 8 эффективность сорбции ионов никеля(II) сорбентом МИУ-С возрастает. Проведено сопоставление сорбционных свойств МИУ-С по отношению к ионам никеля(II) со свойствами других углеродных (угольных) сорбентов, описанных в литературе.

*Ключевые слова:* сорбция, очистка воды, ионы никеля(II), адсорбция, уравнение Ленгмюра

**DOI:** 10.31857/S0044185621030165

#### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные сорбенты различных марок широко используются в промышленности. Наибольшее применение они нашли для очистки воды от нефти и нежелательных органических соединений [1, 2]. Кроме того, их также используют для удаления катионов тяжелых металлов из загрязненных вод [3–7]. При этом, несмотря на промышленное применение, свойства таких сорбентов изучены порой еще недостаточно. Это затрудняет проведение корректных технологических расчетов перед их использованием.

Целью данной работы является исследование сорбционных свойств угольного сорбента МИУ-С, выпускаемого ООО “МИУ-Сорб” (г. Москва), по отношению к ионам никеля(II). Данный сорбент производится из природных длиннопламенных углей (каменный уголь марки Д). Материал МИУ-С представляет собой твердый неорганический полимер, состоящий из нескольких угольных слоев, которые связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Эти слои содержат в своем составе ароматические структуры и алифатические цепи углеводородов с атомами водорода, кислорода, азота и серы [8–10]. В настоящее время МИУ-С применяется в промышленности для очистки вод от ионов железа, аммония, бактериального загрязнения, сероводорода, нефтепродуктов, фенолов, красителей и других загрязнителей [8–10]. Однако в литературе отсутствуют дан-

ные о способности данного сорбента удалять из загрязненных растворов катионы тяжелых металлов, например, ионы никеля(II). Данная работа является попыткой заполнить этот пробел. Кроме того, представляет интерес сравнение сорбционных свойств МИУ-С по отношению к ионам никеля(II) с другими углеродными (угольными) сорбентами. Отметим еще, что ПДК ионов никеля в сточных водах, сбрасываемых в окружающую среду, в реки и озера, является очень низкой и не должна превышать 0.01 мг/л (ПДК для вод водоемов рыбохозяйственного значения). Поэтому разработка методов глубокой очистки сточных вод до столь низкой остаточной концентрации ионов никеля в них является очень важной задачей, а использование сорбентов может быть одним из способов ее решения, особенно на стадии финишной доочистки сточных вод.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Угольный сорбент марки МИУ-С выпускается в нескольких модификациях, отличающихся крупностью частиц (МИУ-С1, МИУ-С2, МИУ-С3 и МИУ-С4). Модификация МИУ-С4 имеет размер частиц 0.06–0.6 мм. Именно она была выбрана для изучения сорбционных свойств. Этот выбор был обусловлен удобством проведения лабораторных исследований.

Все эксперименты проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) на модельном растворе, имитирующем природные и сточные воды, который готовили путем растворения в дистиллированной воде сульфатов натрия и никеля ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NiSO}_4$ ). Концентрация сульфата натрия в модельном растворе была равна 400 мг/л.

Перед проведением опытов по сорбции были выполнены эксперименты по осаждению гидроксида никеля из модельного раствора едким натром. Целью этих опытов было определение остаточной концентрации ионов никеля(II) в модельном растворе в зависимости от его pH. Это было необходимо для того, чтобы в дальнейших экспериментах по сорбции исключить осаждение никеля из раствора в виде гидроксида.

Опыты по осаждению гидроксида никеля(II) проводили следующим образом. К модельному раствору (pH 5.4–6.5) с концентрацией ионов никеля в нем 100 мг/л, при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке, добавляли разное количество щелочи в виде раствора NaOH (5 г/л). Затем, после перемешивания в течение 2-х ч, раствор выдерживали еще не менее 24-х ч до установления в нем постоянного значения pH, и потом, после повторного перемешивания, отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента”. В фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов никеля в растворе.

Эксперименты по сорбции были выполнены при разных значениях pH модельного раствора. В этих опытах в модельный раствор, при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке, добавляли разное количество сорбента, а затем с помощью 0.1 N растворов серной кислоты и NaOH проводили корректировку pH раствора до требуемого значения, которое контролировали и поддерживали на постоянном уровне с помощью pH-метра АНИОН 4100. При этом электроды pH-метра были погружены в модельный раствор с сорбентом в течение всего сорбционного эксперимента. Начальная концентрация ионов никеля в модельном растворе в сорбционных опытах была разной и менялась от 10 до 30 мг/л. Она была выбрана исходя из результатов предыдущих экспериментов по осаждению гидроксида никеля(II) едким натром. Длительность сорбционных опытов составляла 60 мин. Как показали предварительные эксперименты, этого времени было достаточно для установления равновесия между раствором и твердой фазой.

В дополнение к сорбционным экспериментам был проведен опыт по изучению взаимодействия сорбента с раствором сульфата натрия (400 мг/л). В этом эксперименте навеску МИУ-С выдерживали в растворе сульфата натрия при непрерывном перемешивании образовавшейся суспензии магнитной мешалкой в течение некоторого вре-

мени, с периодическим измерением pH раствора и последующим химическим анализом последнего в конце опыта.

Определение концентрации ионов никеля в растворе проводили на фотоколориметре КФК-2 фотоколориметрическим методом с диметилглиоксимом [11]. Чтобы исключить возможное искажение результатов анализа из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре, при фильтрации первые порции отфильтрованных растворов объемом 50 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Процесс фильтрации занимал 20–30 мин. Таким образом, общее время контакта раствора с сорбентом составляло 80–120 мин.

Значение водородного показателя ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ), при котором поверхность сорбента имеет нулевой заряд (pH точки нулевого заряда) определяли потенциометрическим методом. Для этого одна проба раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (400 мг/л), объемом 50 мл, была оттитрована 0.0105 N раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а другая такая же – 0.01017 N раствором NaOH. Затем аналогичное титрование провели для двух проб суспензии 0.5 г/л МИУ-С в таком же растворе сульфата натрия. Точка пересечения этих кривых титрования дает значение  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  данного сорбента. Отметим, что перед приготовлением суспензии для потенциометрического титрования сорбент МИУ-С был тщательно отмыт от примесей ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и т.п.), слегка повышающих pH его суспензии.

Морфологию частиц сорбента изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6390LA.

КР спектры снимали в диапазоне 50–4000  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре на спектрометре RENISHAW-1000 ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ,  $P = 25 \text{ мВт}$ ). ИК спектры поглощения порошкообразных образцов (таблетки в CsI) регистрировали на ИК Фурье спектрометре VERTEX 80 (BRUKER) в диапазоне 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ .

Удельная поверхность МИУ-С4 была определена методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке Gemini VII 2390 V1.03 (USA).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Физико-химические свойства МИУ-С*

На рис. 1 показана морфология и поверхность угольного сорбента МИУ-С. Как видно, данный сорбент имеет слоистое строение и у него отсутствует пористая структура. Особенно это хорошо заметно на рис. 1б. Проведенные измерения показали, что удельная поверхность выбранного нами образца сорбента составляет 22.27  $\text{m}^2/\text{г}$ . При этом поверхность пор равна всего 0.25  $\text{m}^2/\text{г}$ . Таким об-

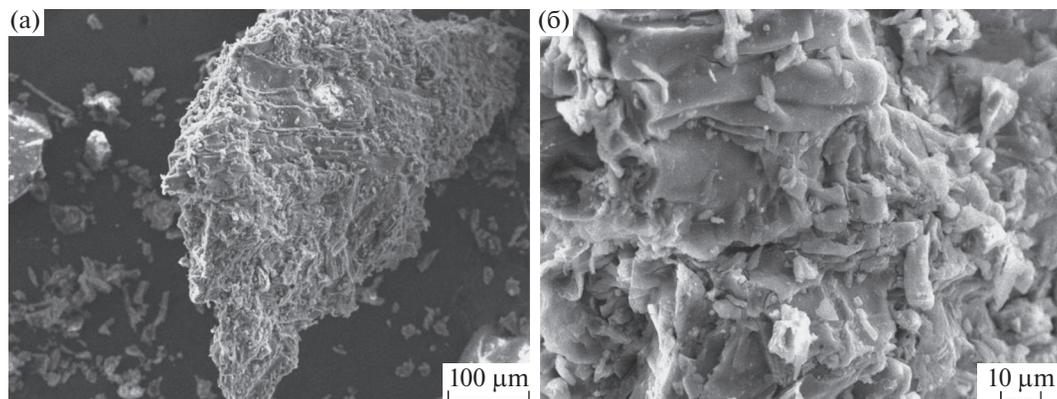


Рис. 1. Микрофотографии поверхности угольного сорбента МИУ-С.

разом, доля поверхности пор от общей удельной поверхности сорбента составляет приблизительно 1%.

При введении навески сорбента в раствор сульфата натрия (400 мг/л) наблюдалось небольшое повышение его pH (рис. 2), что было вызвано, по-видимому, присутствием в МИУ-С небольших количеств карбонатов кальция и магния. На это указывают, в частности, результаты химического анализа раствора после выдержки в нем сорбента, которые показали наличие в растворе бикарбонатных ионов (30.5 мг/л), ионов кальция (4 мг/л) и магния (2.4 мг/л). Из рис. 2 также видно, что значение pH суспензии стабилизируется примерно через 80–120 мин с начала ее перемешивания мешалкой.

Результаты потенциометрического титрования раствора сульфата натрия (400 мг/л) и суспензии МИУ-С растворами 0.0105 N  $H_2SO_4$  и 0.01017 N NaOH показаны на рис. 3. Как видно, точка нулевого заряда поверхности угольного сорбента МИУ-С соответствует pH 6.4 ( $pH_{ZPC}$  6.4). Подчеркнем еще раз, что перед потенциометри-

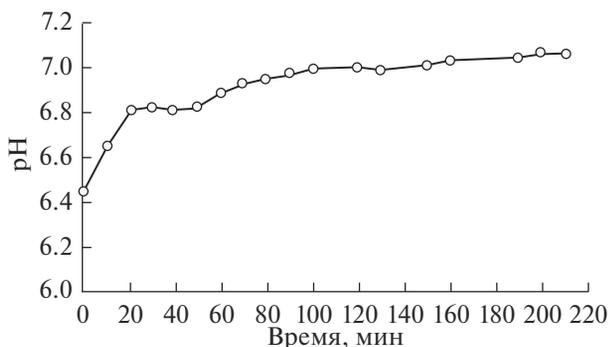


Рис. 2. Кинетика изменения pH раствора сульфата натрия (400 мг/л) при выдержке в нем угольного сорбента МИУ-С (концентрация сорбента в растворе  $C_S = 2$  г/л).

ческим титрованием навеска сорбента была тщательно отмыта от примесей ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  и т.п.), слегка повышающих pH суспензии МИУ-С (см. рис. 2).

КР и ИК спектры МИУ-С приведены на рис. 4 и 5. Из рис. 4 видно, что в КР спектре присутствуют две линии, характерные для аморфного углерода: D-линия при  $1372\text{ см}^{-1}$  и G-линия при  $1602\text{ см}^{-1}$ . Положение и интенсивность G-линии при  $1602\text{ см}^{-1}$  позволяет определить степень графитизации углерода, поскольку она отвечает колебаниям атомов с  $sp^2$ -типом гибридизации, находящихся в хорошо упорядоченных графитовых плоскостях. Линия при  $1372\text{ см}^{-1}$  обусловлена связями C–C с  $sp^3$ -типом гибридизации, а также она ответственна за структурное разупорядочение и служит ха-

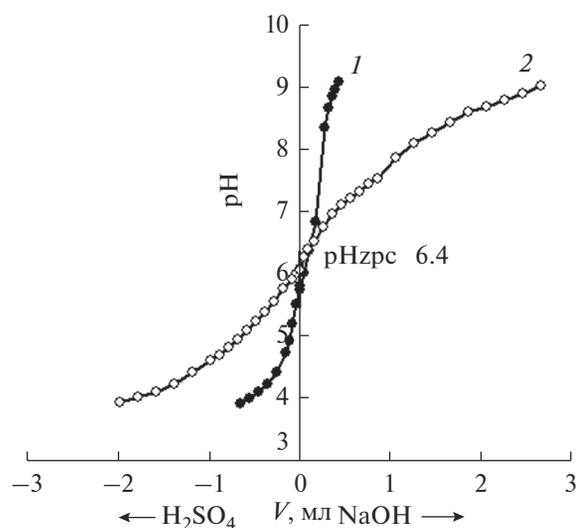


Рис. 3. Определение точки нулевого заряда ( $pH_{ZPC}$ ) поверхности угольного сорбента МИУ-С методом потенциометрического титрования: 1 – титрование раствора  $Na_2SO_4$ ; 2 – титрование суспензии МИУ-С в растворе  $Na_2SO_4$  ( $V$  – объем титранта).

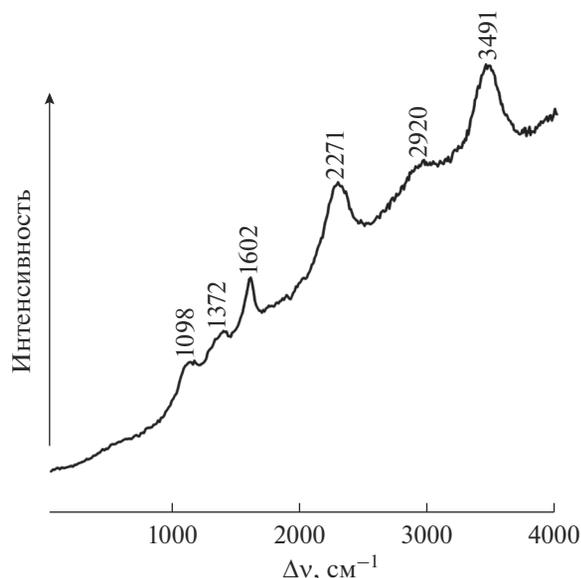


Рис. 4. КР спектр угольного сорбента МИУ-С.

рактеристикой степени дефектности фазы углерода, ее незначительное уширение и низкая интенсивность свидетельствуют о том, что углерод в исследуемом сорбенте частично находится в аморфном состоянии. Наряду с линиями D и G, в спектре КР наблюдаются пики второго порядка, также характерные для аморфного углерода (2271 и 2920  $\text{см}^{-1}$ ). Валентным колебаниям связей групп OH отвечает линия при 3491  $\text{см}^{-1}$ , а другая линия вблизи 1100  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям гидроксила.

Соотношение между интегральными интенсивностями линий G и D (т.е. G/D) является, как известно, показателем кристалличности. Расчет по данным рис. 4 дает  $G/D = 1.51$ .

Из рис. 5 видно, что на ИК спектре МИУ-С, также как и на КР спектре, наблюдаются характеристические полосы поглощения воды: валентные колебания при 3424  $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания при 1613  $\text{см}^{-1}$ . Две узкие интенсивные полосы при 3694 и 3621  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям гидроксильных групп, а вблизи 1035  $\text{см}^{-1}$  расположены деформационные колебания связей OH. Валентные асимметричные и симметричные колебания связей C–N характеризуются интенсивными узкими полосами при 2960, 2927 и 2856  $\text{см}^{-1}$ , деформационные колебания – слабой полосой 1452  $\text{см}^{-1}$ . В области частот верных деформационных колебаний группы C–N наблюдается узкая полоса малой интенсивности при 1279  $\text{см}^{-1}$ . Полоса при 1359  $\text{см}^{-1}$  принадлежит асимметричным валентным колебаниям нитрат – иона (примесь в матрице иодида цезия). Наличие полос поглощения связей C–N и

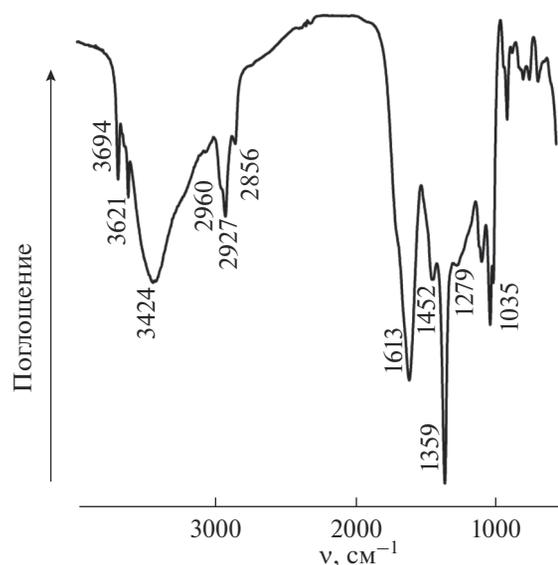


Рис. 5. ИК спектр угольного сорбента МИУ-С.

ОН свидетельствует о присутствии в МИУ-С спиртов.

#### Осаждение гидроксида никеля

Зависимость остаточной концентрации ионов никеля(II) в модельном растворе от его pH приведена на рис. 6, из которого видно, что с увеличением pH раствора концентрация ионов никеля в нем снижается. При этом сравнение с данными [12] показывает, что в условиях нашего эксперимента остаточная концентрация никеля в растворе при pH 9.5 несколько превышает справочное значение. Так, из табл. 34 [12] следует, что при такой щелочности раствора концентрация ионов никеля в нем не должна превышать 0.6 мг/л, в нашем же случае эксперимент дает около 1 мг/л. Такое же отклонение имеет место и при pH 7.7. Согласно данным [12] концентрация ионов никеля в растворе в этом случае не должна превышать 58.7 мг/л. Наш же эксперимент дает примерно 70 мг/л. Наблюдаемые расхождения обусловлены, видимо, влиянием ионной силы нашего раствора, а также возможным комплексобразованием ионов никеля с сульфат-ионами.

Из данных, представленных на рис. 6, следует, что при проведении процесса сорбции, например, при pH 8, концентрация ионов никеля в растворе, чтобы избежать его осаждения в виде гидроксида, не должна превышать 45 мг/л. Однако для того, чтобы гарантированно избежать последнего процесса, в дальнейших экспериментах по сорбции мы задавали концентрацию никеля в растворе во всех экспериментах не выше 30 мг/л.

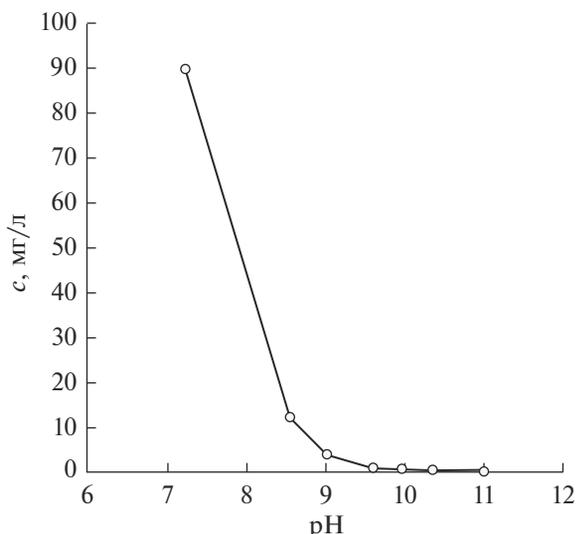


Рис. 6. Зависимость остаточной концентрации ионов никеля (С) в модельном растворе от его рН.

*Сорбционные свойства по отношению к ионам никеля*

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе в зависимости от его рН и концентрации в нем сорбента показано на рис. 7.

Видно, что с увеличением концентрации МИУ-С в растворе остаточная концентрация ионов никеля в нем последовательно снижается, что указывает на их сорбцию поверхностью сорбента. Причем с ростом рН модельного раствора эффективность сорбции увеличивается. Так, при концентрации сорбента 10 г/л остаточная концентрация ионов никеля в растворе при рН 5 составляет 7.46 мг/л, при рН 7 она снижается до 4.6 мг/л, а при рН 8 падает уже до 1.89 мг/л.

Зависимости величин адсорбции (А) ионов никеля на поверхности МИУ-С от остаточной (равновесной) концентрации никеля в растворе и рН последнего приведены на рис. 8, из которого следует, что полученные изотермы относятся к L-типу. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (1)$$

где  $A$  – величина адсорбции, мг/г или мг/м<sup>2</sup>;  $A_{\infty}$  – емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/г или мг/м<sup>2</sup>;  $K$  – константа адсорбционного равновесия, л/мг.

Результаты обработки полученных экспериментальных данных по этому уравнению представлены на рис. 9.

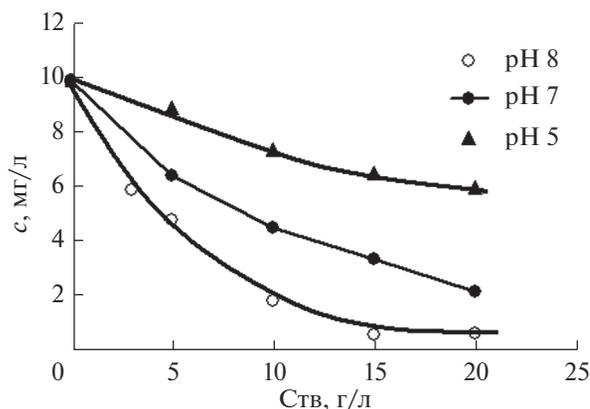


Рис. 7. Зависимость остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе от его рН и концентрации в нем угольного сорбента МИУ-С.

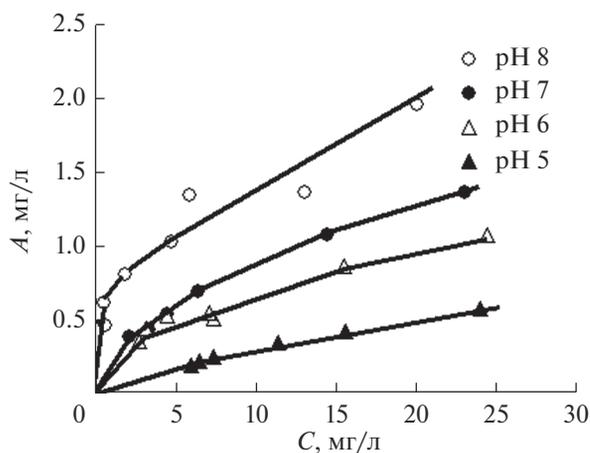
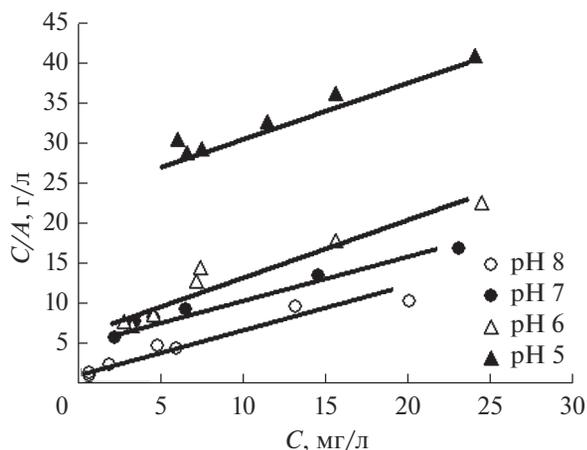


Рис. 8. Изотерма сорбции ионов никеля сорбентом МИУ-С при разных значениях рН модельного раствора.

Как видно из рис. 9, все экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, что подтверждает применимость уравнения (1) для описания сорбции ионов никеля угольным сорбентом МИУ-С. Рассчитанные по этим данным параметры уравнения Ленгмюра приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что с повышением рН модельного раствора адсорбционная емкость сорбента МИУ-С по ионам никеля(II) несколько возрастает. Одновременно с этим наблюдается экспоненциальный рост константы адсорбционного равновесия.

Представляет интерес сравнить сорбционные свойства МИУ-С в отношении ионов никеля с другими угольными сорбентами. Так, в работе [3] была изучена сорбция катионов ряда тяжелых металлов активированным углем БАУ-А и угольным сорбентом АУВ. Согласно [3], для БАУ-А найде-



**Рис. 9.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля из модельного раствора угольным сорбентом МИУ-С в координатах линейной формы уравнения (1).

но  $A_{\infty} = 2.4 \text{ мг/г} \approx 0.003 \text{ мг/м}^2$  (удельная поверхность образца БАУ-А, изученного в [3], составляла  $740\text{--}840 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а для АУВ  $A_{\infty} = 5.4 \text{ мг/г} = 0.004 \text{ мг/м}^2$  (удельная поверхность АУВ была равна  $1280 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Как видно, в размерности мг/г адсорбционная емкость активированного угля БАУ-А по ионам никеля близка к емкости монослоя МИУ-С, а у сорбента АУВ она примерно в два раза выше. Однако с учетом удельной поверхности сорбентов, т.е. в размерности мг/м<sup>2</sup>, как для БАУ-А, так и для АУВ они почти на порядок ниже по сравнению с МИУ-С и практически равны между собой.

Пересчет экспериментальных данных [4] для сорбции ионов никеля наноуглеродным сорбентом УНЧ при pH 4 дает следующие значения параметров уравнения Ленгмюра:  $A_{\infty} = 59.8 \text{ мг/г} = 0.033 \text{ мг/м}^2$  (удельная поверхность УНЧ –  $1800 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В данном случае адсорбционная емкость данного сорбента в размерности мг/м<sup>2</sup> близка к емкости монослоя МИУ-С.

Сорбция ионов никеля углеродными сорбентами марки АД-05-2 и Сибунит была изучена в работе [5]. Пересчет полученных там данных дает

**Таблица 1.** Зависимость параметров уравнения (1) для угольного сорбента МИУ-С от pH модельного раствора, в котором протекал процесс сорбции ионов никеля ( $R_c$  – коэффициент корреляции)

pH	$A_{\infty}$ , мг/г	$A_{\infty}$ , мг/м <sup>2</sup>	$K$ , л/мг	$R_c$
5	1.51	0.068	0.026	0.943
6	1.44	0.065	0.107	0.855
7	2.00	0.090	0.087	0.956
8	2.02	0.091	0.338	0.873

следующие значения для параметров уравнения (1): АД-05-2 –  $A_{\infty} = 0.00301 \text{ моль/г} = 176.7 \text{ мг/г} = 0.276 \text{ мг/м}^2$ ,  $K = 6000 \text{ л/моль} = 0.102 \text{ л/мг}$ ; Сибунит –  $A_{\infty} = 0.000375 \text{ моль/г} = 22 \text{ мг/г} = 0.049 \text{ мг/м}^2$ ,  $K = 4500 \text{ л/моль} = 0.077 \text{ л/мг}$ . Видно, что как в размерности мг/г, так и в размерности мг/м<sup>2</sup>, адсорбционная емкость сорбента АД-05-2 по ионам никеля значительно превышает аналогичную величину для МИУ-С и других рассмотренных выше сорбентов. У сорбента Сибунит емкость адсорбционного монослоя также высока, но ниже, чем у углеродного сорбента УНЧ, но в размерности мг/м<sup>2</sup> сопоставима с адсорбционной емкостью МИУ-С и УНЧ. Константы же адсорбционного равновесия для АД-05-2 и Сибунита близки к аналогичной величине для МИУ-С.

По данным работы [7] сорбция ионов никеля из водного раствора при pH 6 изученным там углеродным сорбентом ДННС описывается уравнением Ленгмюра со следующими параметрами:  $A_{\infty} = 29.7 \text{ мг/г} = 0.833 \text{ мг/м}^2$ ,  $K = 0.135 \text{ л/мг}$ . Сравнение с данными других исследователей свидетельствует, что сорбционная емкость по ионам никеля(II) разных сорбентов меняется в широких пределах, от 0.03 до 435 мг/г [7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что углеродный сорбент МИУ-С способен удалять из раствора ионы никеля(II) по механизму простой мономолекулярной адсорбции, описываемой уравнением Ленгмюра. Определены параметры этого уравнения для разных значений pH раствора. Установлено, что с ростом pH раствора от 5 до 8 эффективность сорбции ионов никеля(II) сорбентом МИУ-С возрастает. Сопоставление сорбционных свойств МИУ-С по отношению к ионам никеля(II) со свойствами других углеродных (угольных) сорбентов показывает, что материал МИУ-С по эффективности превосходит ионы никеля почти на порядок превосходит материал активированного угля БАУ-А и сорбента АУВ, и близок к свойствам углеродных сорбентов УНЧ и Сибунит, описанных в литературе. Однако уступает сорбентам АД-05-02 и ДННС. Наблюдаемые отличия связаны, по-видимому, с различиями в структуре и свойствах поверхностей этих углеродных материалов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. // Сорбционные и хромато-

- графические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 346–353.
2. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
  3. *Гималаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 350–356.
  4. *Милютин А.Д., Колесников В.А., Колесников А.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. XXX. № 1. С. 42–43.
  5. *Сырых Ю.С.* Автореф. дис.... канд. техн. наук. Иркутск, 2010. 29 с.
  6. *Филатова Е.Г., Анциферов Е.А., Помазкина О.И. и др.* // Сборник научных статей IX Международной научно-технической конференции наука, образование, производство в решении экологических проблем (ЭКОЛОГИЯ-2012), Уфа, 2012. Т. 2. С. 259–263.
  7. *Sivrikaya S., Albayrak S., Imatoglu M., Gundogdu A. et al.* // Desalination and water treatment. 2012. V. 50. P. 2–13.
  8. *Тарнопольская М.Г., Соловьева Е.А.* // Вода: Химия и экология. 2011. № 3. С. 52–57.
  9. *Тарнопольская М.Г.* // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 7. С. 35–39.
  10. *Тарнопольская М.Г., Hagger I.* // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2012. № 9. С. 56–63.
  11. *Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. Изд. 2-е, дополненное и переработанное. М.: Медицина, 1990. 400 с.
  12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Москва. Химия. 1989. 448 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА  
И УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ТАУНИТ-М  
ДЛЯ РАДИОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. А. А. Бабаев<sup>1,\*</sup>, А. О. Саадуева<sup>1</sup>, Е. И. Теруков<sup>2</sup>, А. Г. Ткачев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367003 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>3</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

\*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

В кратком обзоре приводятся результаты исследования электропроводности и СВЧ свойства полимерных композитов на основе Таунит-М и шунгита для радиозащитных покрытий. Обнаружены аномалии поведения электропроводности композита при концентрации Таунит-М  $\approx 50\%$ . Приведены 1) технология получения Таунит-М, который можно вводить до 90 мас. % в подобранный полимер-бутадиен-стирольный латекс; 2) структурные и оптические свойства Таунит-М; 3) методики исследования высушенных слоев и СВЧ свойств; 4) кинетика высыхания, морфология и рельеф слоев композитов. Установлено, что полимерные композиты на основе лакокрасочных материалов с Таунит-М можно получить защитные покрытия с 80–90%-ным содержанием углеродных наночастиц.

DOI: 10.31857/S0044185621030074

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Радиопоглощающие материалы (РПМ) предназначены для диссипации падающего на них электромагнитного излучения (ЭМИ) при минимальном уровне отражения, что позволяет решать разнообразные задачи, начиная от поглощения “паразитных” излучений внутри высокочастотных блоков различных приборов и заканчивая уменьшением радиолокационной заметности военной техники. Особое значение имеет проблема индивидуальной защиты людей при выполнении ими различных работ в условиях высокочастотного ЭМИ. В зависимости от частоты ЭМИ имеет разную глубину проникновения в различные материалы. Отклик живых организмов на воздействии ЭМИ различных частотных диапазонов неодинаков. Предполагается, что наиболее сильный отклик организма человека и животных вызывают электромагнитное поле (ЭМП) и ЭМИ при совпадении их частоты с частотой параметрического резонанса отдельных систем организма. ЭМИ сантиметровых и миллиметровых длин волн действуют, в основном, на кожу человека, а дециметровые ЭМИ проникают на глубину 10–15 см, напрямую воздействуя на внутренние органы [1].

В зависимости от частотного диапазона, определяемого обычно коэффициентом отражения электромагнитных волн, РПМ подразделяют на широкодиапазонные и резонансные.

По структурному признаку различают однослойные, интерференционные, градиентные и комбинированные РПМ.

Однослойные РПМ, имеющие однородную по толщине структуру и обладающие диэлектрическими и магнитными свойствами, являются узкодиапазонными и обеспечивают эффективное поглощение электромагнитного излучения при толщине, равной четверти длины волны.

Конструктивно интерференционные радиопоглощающие материалы состоят из подложки и чередующихся диэлектрических и проводящих слоев. Диэлектрический слой, являющийся связующим, содержит в себе поглотитель (например, оксиды Fe), а проводящий – слой металлизированного волокна.

Градиентные радиопоглощающие материалы характеризуются многослойной структурой, обеспечивающей заданное изменение диэлектрической проницаемости в толщине материала. Наружный слой изготавливают из твердого диэлек-

трика с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , близкой к 1 (например, из фенольного пластика, упрочненного кварцевым стекловолокном), следующие – из диэлектриков с более высокой диэлектрической постоянной  $\epsilon$  (например, эпоксидной смолы с  $\epsilon = 5$  или той же смолы с наполнителем с  $\epsilon = 25$ ) и порошка-поглотителя (например, графитовой пыли). Описанная структура способствует минимальному отражению радиоволн от поверхности и увеличению их поглощения по мере проникновения вглубь материала [2].

Сложный механизм распространения электромагнитных волн и поглощения ЭМИ, а также технологические сложности синтеза материалов с заранее заданными электромагнитными свойствами в широком диапазоне частот обусловили большое разнообразие существующих экранирующих материалов и покрытий. Поглощение электромагнитной энергии происходит за счет диэлектрических и магнитных потерь, и потерь на проводимость, которые пытаются максимизировать для достижения максимума эффективности экранирования. Термопластичные ЭПМ для использования в качестве радиоэкранирующих разработаны на основе поликарбонатов, полиамидов, полипропилена, поливинилхлорида. В качестве наполнителей в них используют хлопья алюминия, стеклянные, углеродные, в том числе и металлизированные, металлические волокна, сажу [3].

Свойства отвержденных полимеров для композиционных материалов и ряда дисперсных наполнителей приведены в [4]. К наполнителям предъявляют ряд общих, а также специальных требований, соответствием которым позволяет придавать полимерным композитам необходимые свойства. К общим требованиям относятся высокая смачиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность.

В последние годы в литературе появилась и широко дискутируется информация о возможном влиянии наноструктурированности на радиационную стойкость материалов. Из этого следует, что наноструктурированный материал будет обладать большей устойчивостью к ионизирующему облучению, чем микроструктурированный материал.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом замечательных качеств, являясь при этом объектами нанометрового масштаба. Они хорошо проводят электрический ток и тепло, прочны, устойчивы к механическим и температурным воздействиям. Однако работать с одиночными углеродными трубками сложно из-за малых размеров, сильного взаимодействия с электрическими и магнитными полями. Обойти трудности такого

рода можно, создавая на основе УНТ макроскопические материалы. Так, из УНТ можно изготовить материал, фактически представляющий собой бумагу, в которой вместо волокон целлюлозы использованы УНТ. В англоязычной литературе такой материал называют “buckypaper”. При этом УНТ объединены между собой в связки силами межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса и формируют устойчивый самоподдерживающийся материал за счет переплетения связок УНТ и отдельных УНТ, который сохраняет ряд их характеристик. Такие пленки из УНТ, так же как и композиты, содержащие УНТ, представляют особый интерес для создания высокоэффективных и недорогих систем защиты от ЭМИ микроволновых частот. В первую очередь это относится к фону электромагнитных помех, обусловленному широким использованием мобильных телефонов, микроволновых печей, компьютеров и т.д. Для защиты электронного оборудования в коммерческих применениях требуются материалы с эффективностью экранирования (за счет отражения, поглощения, интерференционного гашения) более 30 децибел (дБ). Для применений в военной отрасли необходимы материалы со значительно более высокой эффективностью экранировки ЭМИ – от 80 до 100 дБ.

Введение УНМ определенных концентраций в подобранную полимерную пленкообразующую матрицу, в принципе, может дать высокотехнологичный композиционный сверхвысокой частоты (СВЧ)-поглощающий материал, устойчивый к разнообразным внешним условиям.

Рассматривались проблемы исследования электрофизических характеристик более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу УНТ в основном от 0.001 до 10% [5]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью исследовали авторы [6]. Авторы [7] отмечают, что распределение расстояний между нанотрубками в точках контакта неоднородно. Проникновение между наполнителями одного слоя полимера приводит к уменьшению контактного сопротивления почти до величины сопротивления между нанотрубками, находящимися на ван-дер-ваальсовом расстоянии (3.4 Å) друг от друга [8]. Авторы [9–13] исследовали электрофизические свойства, [14–20] под давлением 9 ГПа в процессе компрессии и декомпрессии, [21–25] теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных УНТ 95%, где в качестве полимера использовался фторопластовый лак 5%. Впервые получены результаты исследования теплоемкости и термодиффузии полимерного композита на основе большого количества многостенных УНТ в области  $300 \text{ K} \leq T < 450 \text{ K}$ . Наблюдаемые максимумы теплоемкости и термодиффузии аналогичны максимумам сопротивления об-

наруженные ранее в этой области температур. Выявлены гистерезисы поведения теплоемкости и термодиффузии в процессе нагревания и охлаждения композита. Обнаруженные аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

Для увеличения эффективности поглощения ЭМИ прибегают к различным способам модификации УНМ, связанными с внедрением на поверхность или во внутренние полости УНМ (если они существуют и доступны) веществ различной природы (металлы, сплавы, оксиды, соли). Такие способы модификации направлены на изменение электрофизических свойств самих УНМ, однако существенное влияние на свойства рассматриваемых композитов оказывают не только параметры наночастиц, но и характер их распределения в полимерной матрице. Исходные УНМ, как правило, неравномерно распределяются в полимерной матрице из-за склонности к агрегации. Для достижения более равномерного распределения в полимерной матрице широко используют химическую модификацию (функционализацию) УНМ с образованием на поверхности функциональных групп, например, карбоксильных. Однако влияние функционализации УНМ на радиопоглощающие свойства полимерных нанокompозитов на их основе исследовано слабо.

Интерес к работе в области ЭМИ поглощения УНМ – содержащими материалами является серия отчетов одной из групп научно-исследовательского центра канадского военного министерства под руководством Дэррена Макейфа, в которых кроме исчерпывающих экспериментальных подробностей приводятся и важнейшие теоретические обоснования. Так в отчете [26] приведены экспериментальные значения действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости композитов с УНТ в полиметилметакрилате и полианилине, определены как частотные зависимости в диапазоне от 8 до 12 ГГц, так и концентрационные. В большинстве исследований мало внимания уделяется отражению СВЧ сигнала от композитов в дальнем поле, хотя последнее имеет большое значение как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. Более того, можно предположить, что потенциальная применимость таких композитных материалов для решения практических, в том числе специальных, задач по созданию РПМ вынуждает проводить многие исследования в условиях секретности, и потому большой объем литературы оказывается недоступен. В нашей стране подобные исследования, насколько нам известно, только начинают развиваться [27, 28].

Примечательно, что в большинстве композитов не наблюдается явной корреляции проводимости на постоянном токе и высокочастотной диэлектрической проницаемости при варьировании концентрации нанокуглеродной фазы, тем самым, позволяя находить оптимум для согласованных требований по проводимости и СВЧ-поглощению. Это важно по той причине, что в токопроводящих композитах с низким сопротивлением, находящихся в ближней зоне передатчика, могут индуцироваться сильные ВЧ токи, которые способны разогревать их до температур, при которых полимеры начинают разрушаться. С другой стороны, в других применениях может оказаться необходимым подогреть покрытия, для чего необходимо наличие определенной ненулевой электропроводности.

Для создания композитных материалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих материалов, доступных в больших количествах. К таким материалам можно отнести промышленно выпускаемые многостеночные УНТ (Таунит – различных модификаций) и функционализированные материалы на их основе и шунгит содержащий фуллерены. Данный обзор содержит краткое рассмотрение подходов, применяемых в исследованиях особо уделив внимание полимерным композитам на основе углеродных материалов Таунит-М и шунгит которые можно вводить в полимер в больших количествах.

## 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАУНИТА-М, СВОЙСТВА ШУНГИТА

2.1. Производство УНТ серии Таунит в ООО НаноТехЦентр основано на технологии CVD. В реактор загружается порошкообразный катализатор и приводится в контакт с углеводородами, которые выступают источником углерода. В качестве углеводородов применяется пропан-бутановая смесь. Процесс проводится в определенных режимах (температура 600–700°C, заданное соотношение и скорость подачи газовых компонентов), которые контролируются системой управления. Структура получаемых нанотрубок определяется главным образом применяемым катализатором, в качестве которого выступают сложные оксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (железо, никель, кобальт, молибден) и оксидную матрицу с развитой поверхностью (оксиды магния и алюминия). На никельсодержащем катализаторе получают УНТ Таунит с конической структурой углеродных слоев и внутренним каналом. На катализаторах, содержащих железо, кобальт и молибден, получают УНТ Таунит-М с цилиндрической структурой углеродных слоев. Все эти катализаторы разработаны и производятся в ООО НаноТехЦентр. Историче-

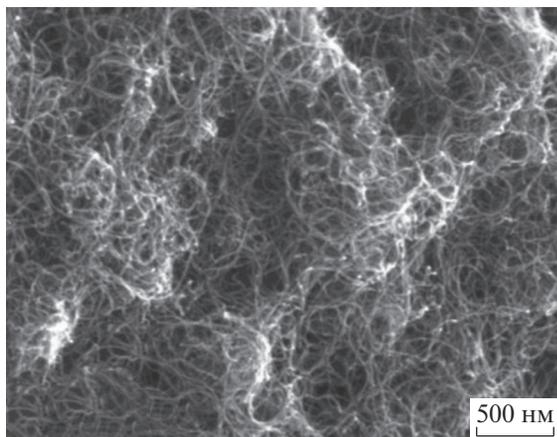


Рис. 1. Углеродный наноматериал Таунит-М производства ООО “НаноТехЦентр” (Тамбов).

ски первыми в ООО НаноТехЦентр были созданы реакторы тарельчатого типа с неподвижным слоем катализатора, которые после ряда усовершенствований работают и сейчас. Производительность такого реактора составляет порядка 100–200 г нанотрубок за технологический цикл, в зависимости от применяемого катализатора и времени роста. Определенный интерес представляют собой короткие УНТ типа Таунит-М, получаемые при малом времени роста (5 мин). Такие УНТ меньше агломерированы и лучше распределяются в различных средах.

Для лучшего совмещения с полярными и неполярными матрицами в ООО НаноТехЦентр нарабатываются опытные партии УНТ, поверхность которых функционализована кислородными группами путем окисления (гидрофильные, для полярных сред), или же модифицирована углеводородными группами (гидрофобные, для неполярных сред). Имеется также возможность наработки УНТ с другими типами модифицирования (фенолформальдегидными олигомерами, серой, полианилином, наночастицами ферритов и др.). Такие модифицированные нанотрубки представляют интерес для определенных задач (концентрированные водные дисперсии, резиновые смеси, эпоксидные композиции, адсорбенты и др.).

Для получения УНТ существуют различные способы получения катализаторов. Известны многочисленные катализаторы для получения УНТ методом каталитического пиролиза углеводородов, представляющие собой каталитически активные металлы, смесь каталитически активных металлов или их оксидных предшественников, нанесенные или распределенные на дисперсной матрице (носителе) [29–37]. Недостатками известных катализаторов этой группы являются малая активность, проявляющаяся в небольшом массовом выходе углеродных нанотрубок на единицу массы

катализатора, и невысокое качество получаемых нанотрубок, что проявляется в большом разбросе геометрических параметров УНТ, наличии большого количества дефектов структуры УНТ и значительных примесей углерода. Для устранения этих недостатков авторы [38, 39] получили новые катализаторы для производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов. Каталитический пиролиз углеводородов означает процесс, в котором происходит термическое разложение углеводорода (например, метана, пропана, бутана, этилена, пропилена, ацетилен, бензола, ксилола и др.) на частицах твердого катализатора, в результате чего образуется углерод в форме нановолокна либо нанотрубки. Описаны металлоксидные катализаторы для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы, содержащие соединения переходного металла и более чем одну фазу оксидных соединений переходного металла. В качестве соединения переходного металла катализатор содержит два или три металла, выбранных из группы железа, кобальт, молибден, и соотношение атомов переходного металла, содержащегося в катализаторе в большем количестве, к сумме атомов переходных металлов, содержащихся в катализаторе в меньшем количестве, составляет от 1 : 0.1 до 1 : 0.805. Атомное отношение суммы переходных металлов к сумме алюминия и магния в катализаторах составляет от 0.02 до 1.5, а атомное отношение магния к сумме алюминия и магния в катализаторах составляет от 0.1 до 0.95. Технический результат: использование описанного катализатора обеспечивает высокий выход качественных углеродных нанотрубок с применением дешевого углеводородного сырья. Для получения полимерных нанокomпозиционных материалов использован углеродный наноматериал Таунит-М, который представляет собой многостенные УНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной больше 2 мкм (рис. 1).

2.2. В полимерных композитах используется уникальный природный материал шунгит. Шунгит состоит из углерода, часть которого состоит из молекул сферической формы – фуллеренов. Шунгит, называемый также аспид, лидит, парагон, фуллерит – докембрийская горная порода, занимающая по составу и свойствам промежуточное положение между антрацитами и графитом. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты. Молекула фуллерена является органической молекулой, кристалл образованный такими молекулами (фуллерит) – молекулярный кристалл являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом. Интерес к использованию шунгита в качестве наполнителя вызван наличием в его составе некристаллического углерода и диоксида кремния – двух компонентов, по химической природе близких к техни-

ческому углероду (ТУ) и диоксиду (белая сажа). Минеральная и углеродная части шунгита химически не связаны друг с другом, они не разделяются даже при диспергировании Ш до размеров  $\approx 1$  мкм, обладают способностью вводиться практически во все полярные и неполярные полимеры. Шунгит в качестве наполнителя получают измельчением шунгитовых пород Карелии. Размер основной фракции частиц составляет 2–8 мкм. Введение наполнителя меняет морфологию полимера, в частности, степень кристалличности. Влияние шунгита на свойства ПК с его использованием исследовались многими авторами [40–46]. В основном шунгит используется взамен ТУ, что приводит к увеличению пластичности и улучшению перерабатываемости ПК. Шунгит может рассматриваться как усиливающий наполнитель, при этом количество его введения приводит к показателям соизмеримым с таковыми для ТУ, намного меньше (доли процента по сравнению с десятками для ТУ), что объясняется присутствием в шунгите фуллеренов.

### 3. СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Таунит получают путем каталитического пиролиза метана на специальном образе подготовленной подложке с нанесенным на нее катализатором (никель) в виде мелкодисперсного порошка. Исследовался как продукт, непосредственно получаемый из реактора, так и очищенный, в первую очередь, от примеси никеля, для чего проводилась обработка азотной кислотой. Зольность УНТ составляет  $\approx 1\%$ , преимущественно за счет остаточного содержания никеля [47]. В концевых участках углеродного волокна шевронного типа идентифицируются металлические частицы, происхождение которых объясняется захватом частиц катализатора при синтезе [48]. Смесь двух типов УНТ, параллельного и шевронного, представляет существенные затруднения как с точки зрения определения их относительного содержания, так и физического разделения УНТ по типу структуры. Для макроскопических количеств УНТ, на сегодняшний день не разработано методов, позволяющих сколь-нибудь эффективно решать эту задачу. Исследования методом Рамановской спектроскопии и микроскопии проведена характеристика УНТ [49, 50]. На рис. 2 приведена одна из характерных пар спектров. Пики в области 1320–1340  $\text{см}^{-1}$ , как правило, соотносят с алмазной  $\text{sp}^3$  фазой (точное значение для алмаза 1332  $\text{см}^{-1}$ ), однако надо принимать во внимание, что пиролитический графит имеет близкий пик 1355  $\text{см}^{-1}$ . По параметрам дисперсии можно установить, что наблюдаемая линия соответствует именно нано-

графиту, а не алмазной фазе. Это подтверждается и наличием сильной полосы 1574–1584  $\text{см}^{-1}$ , поскольку как монокристаллический, так и пиролитический графит обладают пиком 1580  $\text{см}^{-1}$  [51]. Оптическая спектроскопия в видимой и ближней УФ областях позволяет оценить работу выхода электрона из УНТ. Полученные спектры характеризуются интенсивным пиком, соответствующим энергии порядка 5.0 эВ, а также, несколькими менее интенсивными пиками меньшей энергии. Эти пики вероятно обусловлены дефектами структуры, природа которых пока не ясна. На рис. 3 приведен спектр поглощения УНТ при комнатной температуре. Для энергий выше 5.0 эВ наблюдается заметный спад интенсивности поглощения. Такие величины работы выхода у углеродных структур характерны и для графита, и для алмаза. Интерес представляет вопрос об агрегации УНВ в макроскопическом масштабах. В пространстве между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинами с зазором примерно 70 мкм была введена водная дисперсия УНТ, при этом торцы были закрыты для предотвращения испарения воды. В воду были добавлены те же сурфактанты и в той же концентрации, что использовались при приготовлении композита на основе бутадиен-стирольного латекса. Через пять суток наблюдалась полная адсорбция воды нановолокнами, которые, по мере поглощения воды, выстраивались в фигуру, имеющую выраженный фрактальный характер (рис. 4). В закрытом объеме на поверхности УНТ происходит интенсивная адсорбция воды (с сурфактантами) и одновременная организация УНТ в сложную разветвленную структуру. Для полимерных композитов довольно высокое содержание воды непосредственно на разветвленной поверхности углеродного остова должно иметь существенное значение.

### 4. ПОЛИМЕРЫ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Выбор полимера для приготовления композитов на основе УНМ требует предварительной постановки задачи. Для приложений, где необходимы высокая термо-, хемо-, плазмо- и радиационная стойкость, оптимальным решением является поли(*o*-гидроксиамиды). Для большинства практических применений в атмосферных условиях более выгоден поли(бутадиен-стирол), который, к тому же, является экологически чистым полимером, одним из синтетических аналогов природного каучука. Латексы не дорогие материалы среди веществ, способных эффективно формировать матрицу для введения в нее наноуглерода и в итоге получать латексные краски, в рецептуре которых УНМ будет заменять или играть роль красителя.

Полипиррол, при всех описанных практических трудностях, представляет, теоретический

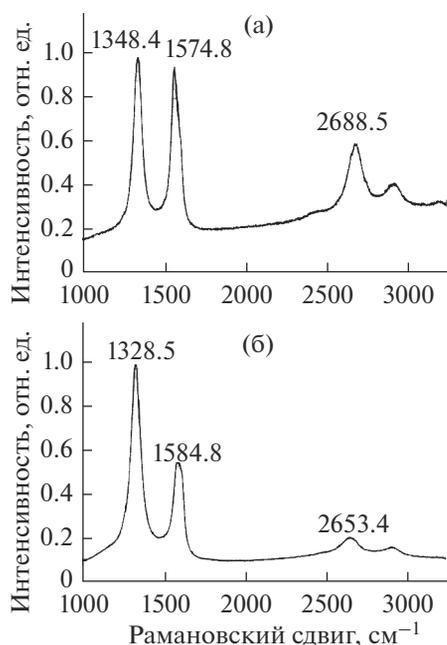


Рис. 2. Микрорамановская спектроскопия УНТ, дисперсия спектров при возбуждении (а)  $\lambda = 0.514$  мкм, (б)  $\lambda = 0.63$  мкм.

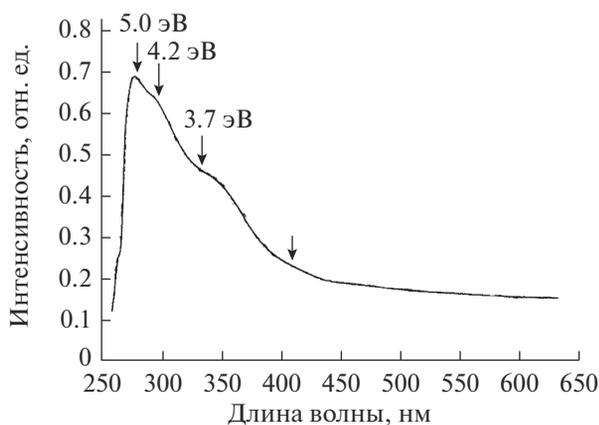


Рис. 3. Спектр поглощения УНТ.

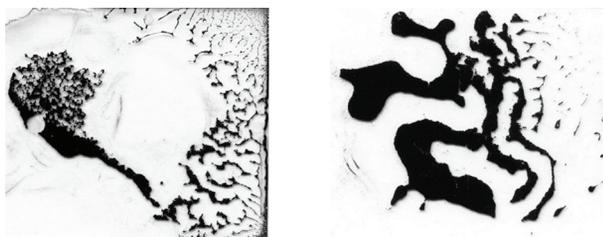


Рис. 4. Макроскопическая самоорганизация УНТ: размер кадра  $29 \times 25$  мм. Слева – фронтальная размерность контура фрагмента.

интерес, позволяя глубже вскрыть природу взаимодействий полимера и УНМ, а с практической точки зрения подобные композиты не имеют перспектив, поскольку “растворимый” полипиррол является нестабильным “экзотическим” продуктом.

Эпоксидные матрицы не обеспечивают приемлемого уровня электропроводности и СВЧ поглощения. Введение в них УНМ представляет заметный интерес лишь с точки зрения модификации механических, пластических и трибологических свойств отвержденных эпоксидных смол.

Для приготовления композитов в качестве полимерных матриц использовались:

– *бутадиен-стирольный латекс*, приготовление композитов на его основе проводилось по технологии, применяющейся в современной лакокрасочной промышленности. В композит вводились УНМ, бутадиен-стирольный латекс, а также сурфактанты (поверхностно-активные вещества), коалесценты, гомогенизирующие получаемую смесь и пеногасители. Растворитель – вода, слои образуются при высушивании жидкой фазы.

– *растворимый полипиррол*, созданный по методике, описанной в [7]. Растворитель – хлороформ, получение твердой фазы производится при испарении растворителя, при комнатной температуре либо с нагреванием до  $70\text{--}150^\circ\text{C}$ .

– *поли(о-гидроксиамиды)*, синтезированы в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Получение твердой фазы осуществляется путем высушивания композитного лака при температуре  $95^\circ\text{C}$ . При термическом задубливании полимера вплоть до температуры  $350^\circ\text{C}$  происходит превращение поли(о-гидроксиамида) в полибензоксазол и, следовательно, кардинальное изменение физических свойств полимерной матрицы.

В качестве углерод-содержащего наполнителя использовались:

– карбоксилированные УНТ (КУНТ); Использование КУНТ, представленного в виде 10% водной пасты, оказалось затруднительным. Паста эта не однородная пигментная масса, а бесформенные, разных размеров, слегка смоченные комки, добавление которых в красочную композицию не позволило получить однородную жидкую фазу, действительно похожую на краску. Максимально можно было добавить в создаваемую композицию только 30% такой “пасты”, при этом образовалась неоднородная и очень густая масса, которая не позволила нанести на стекло однородное качественное покрытие. Таким образом, учитывая процентное содержание углеродных частиц в исходной водной пасте, максимальное содержание КУНТ в защитном слое, которого удалось достигнуть, составляет только 3 вес. %.

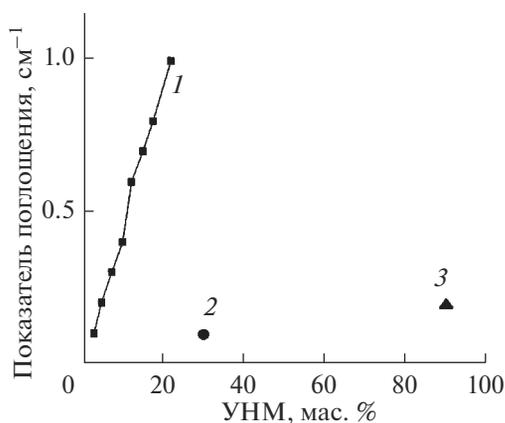


Рис. 5. Показатели поглощения защитных покрытий толщиной 200 мкм на основе модифицированных УНТ (1 – ПАНИ-УНТ, 2 – КУНТ, 3 – ЭФ-УНТ).

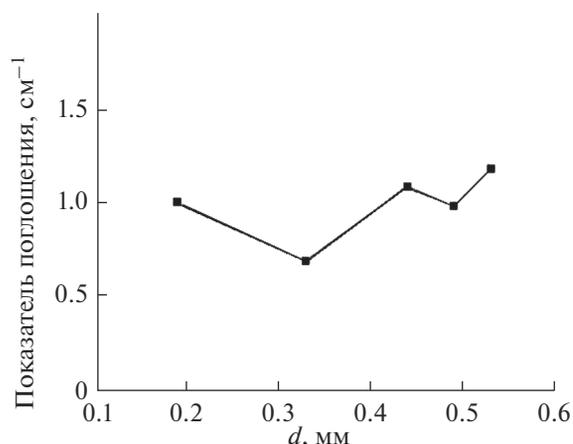


Рис. 6. Зависимость показателя поглощения от толщины защитного покрытия, концентрация ПАНИ-УНТ 22 мас. %.

– модифицированные полианилином УНТ (ПАНИ-УНТ); ПАНИ-УНТ (60% полианилина) представляет собой микродисперсный однородный порошок, удобный для введения в антикоррозийную красочную композицию, в которой кроме пленкообразователя (бутадиен-стирольный латекс) и антикоррозийного пигмента (фосфата цинка), входит только испытуемый образец, без посторонних наполнителей. Введение ПАНИ-УНТ в полимер приводит к быстрому росту вязкости композиции, что не позволило ввести более 22 вес. % этого порошка в полимерную композицию. При этом, содержание УНТ в готовом покрытии не превышало 8.8%.

– суперконцентрат УНТ в эпоксидных/феноформальдегидных смолах (ЭФ-УНТ); 20%-ый концентрат ЭФ-УНТ ввести непосредственно в красящий состав оказалось невозможно, поэтому ЭФ-УНТ использовали в виде раствора этого конденсата в хлороформе (сод. 13.8 вес. %). В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) – обычный промышленный отвердитель для эпоксидных смол. К раствору в хлороформе добавили 10 вес. % ПЭПА и после тщательного перемешивания наносили на стеклянные пластинки методом налива. Отверждение проводили после улетучивания хлороформа при температуре 80°C в течение 3-х часов. Получили однородные твердые покрытия, с содержанием УНТ порядка 11%.

– шунгит (месторождения Карелии) как углеродсодержащий материал.

Слои, содержащие ПАНИ-УНТ, отличаются относительно высокой концентрацией и более однородным распределением УНТ по объему и ненулевой, хотя и низкой СВЧ поглощающей способностью (рис. 5, 6), что подтверждает необходимость повышения концентрации частиц УНТ в защитных покрытиях, если хотим добиться

значимых (с точки зрения практических применений) результатов [52].

На основе представленных модификаций УНТ (КУНТ, ЭФ-УНТ, ПАНИ-УНТ) заметного повышения концентрации углеродных наночастиц в конечных композитных слоях добиться не возможно по причине низкого начального содержания углеродных частиц в исходных компонентах.

Для сочетаний углеродного наполнителя и полимерной матрицы, которые не были отвергнуты, готовились серии композитов с различными долевыми соотношениями компонентов, что позволило в дальнейшем построить концентрационные зависимости ряда параметров композитных пленок.

## 5. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСУШЕННЫХ СЛОЕВ И СВЧ СВОЙСТВ

Неоднородность рельефа поверхности образцов исследовалась как на микроскопическом уровне, так и при статистическом усреднении по площади свыше 1 см<sup>2</sup>. Высушенный композитный слой подвергался оптическому сканированию с высоким разрешением на площади в 4 см<sup>2</sup>, затем для полученного массива графических данных вычислялся квадрат модуля двумерной производной значения яркости изображения (характеризующий относительную высоту рельефа) в каждой точке, и после чего усреднялся по всей площади с вычислением среднего арифметического и дисперсии. Для образцов УНМ в бутадиен-стирольном латексе этот параметр был определен как функция концентрации УНМ.

Исследование СВЧ поглощения и отражения от поверхности композитных слоев производилось на установке, в которой рабочая частота генератора варьировалась в диапазоне 38–43 ГГц,

излучатель имел щелевую конфигурацию, образец устанавливался в дальней зоне электромагнитной волны на подвижной консоли с электроприводом. Фиксация амплитуды прошедшей и отраженной волн осуществлялась с помощью двух рупорных антенн. Щелевой излучатель встроен в резонатор сложной конструкции, позволяющий обеспечить оптимальные условия формирования волны. Использовалась модуляция СВЧ сигнала прямоугольными импульсами с частотой следования 2–5 кГц и, соответственно, были применены частотно-селективные вольтметры Unipan, снабженные входами для синхросигнала, что обеспечивало повышенную стабильность их фазовых детекторов.

Пространственное перемещение образца относительно статично закрепленных излучателя и приемных антенн позволяет сканировать поверхность и, при надлежащей аналитической обработке, получать сведения об однородности пространственного распределения значений СВЧ поглощения и отражения по площади образца. Также эта методика позволяет давать и более точную оценку интегральных параметров, усредненных по всему образцу. Наличие автоматизированного привода, а также автоматизированного снятия показаний приборов и записи их в файл персонального компьютера, сопряженного с измерительной установкой, исключает необходимость присутствия оператора непосредственно при измерении, что существенно улучшает помехозащищенность системы, заметно уменьшает уровень шумов. Для цифровой фиксации измеряемых сигналов использовался АЦП производства National Instruments, управляемый программной моделью, созданной и работающей в среде LabView.

Описанная методика базируется на подходе, сформулированном и примененном в исследованиях [53, 54], где также показана и степень эффективности такого способа измерений в миллиметровом диапазоне.

Для изучения электрофизических свойств образцов была сформирована специализированная техническая и методическая база, ориентированная на учет всех специфических особенностей исследуемых композитов. Одним из важных моментов является разработка подложек с относительно сложным рисунком металлических контактов, на которые наносился и высушивался слой композита, после чего осуществлялось измерение электрофизических параметров. Все подложки выполнялись из стеклотекстолита, фольгированного медным слоем толщиной 40 мкм. Использовался литографический процесс, позволяющий разрешать параллельные изолированные контактные полоски шириной до 130 мкм и таким же расстоянием между собой. После вытравливания рисун-

ка контактов все подложки тщательно промывались этанолом, ацетоном и дистиллированной водой. В случае длительного хранения перед нанесением образцов медная поверхность восстанавливалась в 30% растворе HCl (либо кратковременно в водном растворе FeCl<sub>3</sub>, поскольку на первых этапах взаимодействия CuO с FeCl<sub>3</sub> в водной среде, как известно, образуется HCl) с последующим промыванием в дистиллированной воде.

## 6. КИНЕТИКА ВЫСЫХАНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И РЕЛЬЕФ СЛОЕВ КОМПОЗИТОВ

Кинетика высыхания слоя композита исследовалась тремя методами: контролем массы образца, то есть периодическим его взвешиванием; контролем проводимости по импульсной методике, предотвращающей электролизное разрушение сохнувшего слоя; и оптически, путем микрофотографирования высыхающего слоя.

На рис. 7 приведена временная зависимость изменения массы образца, обусловленная испарением воды. Отметим, что точка стабилизации массы образца на графике определена как место пересечения двух экспоненциальных асимптот, аппроксимирующих, соответственно, начальный и конечный участки кривой. С точки зрения механических свойств имеет смысл также учитывать момент визуального высыхания, когда вся поверхность образца перестает быть зеркально отражающей и, приобретая шероховатый рельеф, становится диффузно отражающей. Этот момент отвечает испарению воды только с поверхности слоя, но именно высохший поверхностный слой удерживает нижележащие внутренние слои, даже если те остаются полужидкими, от механических повреждений, а также от возможного их перетекания при перемещении и поворотах образца в пространстве.

Образование поверхностного слоя заметно затрудняет последующее испарение воды из нижележащих слоев, если таковая сохраняется. Поэтому появление поверхностного слоя должно сказаться на кинетике испарения, что, собственно, и наблюдается в отмеченной точке на приведенном рис. 7.

Аналогичная картина наблюдается и на временной зависимости электропроводности слоя. Соответствующий график приведен на рис. 8. Сравнивая эту зависимость с графиком на рис. 7, видим, что спад проводимости за время высыхания составил менее 3.8 раза, тогда как содержание воды уменьшилось по массе более чем в 6.5 раза. Из этого можно заключить, что вклад электролитической проводимости воды в общую проводимость высушенных покрытий может составлять не более 50–60%.

Дальнейшие опыты по удалению связанной воды (термическим и химическим способами) подтвердили, что уменьшение проводимости составляет не более 40–50%, в предположении сохранении структуры полимера и интерфейса на границе его с УНВ. Эти данные отвечают композиту с содержанием УНВТ 25–30% по массе в жидкой фазе и, возможно, не воспроизводятся в случае заметно меньших концентраций. Стабилизация проводимости, как и веса, соответствует визуальному высыханию слоя. Следует говорить о замедлении изменения проводимости, связанного с замедлением испарения воды, по причине формирования плотного высохшего поверхностного слоя. Примечательно, что моменты высыхания по весу и по проводимости хронологически почти совпадают.

Формирование поверхностного высушенного слоя отнюдь не означает, что морфология всего слоя оказывается окончательно сформированной, что видно из данных анализа микрорельефа сохнувшего слоя (рис. 9). Сопоставляя момент визуального высыхания слоя, совпадающего с точкой относительной стабилизации веса и электропроводности образца, видим, что микрорельеф продолжает формироваться и в течение заметного времени по достижении этой стадии. Во-первых, это может быть связано с процессом внутренней адсорбции воды; во-вторых, с дальнейшим, хотя и более медленным испарением ее из слоя; и, наконец, по причине возникновения механических напряжений под высохшим эластичным верхним слоем, вызывающих реорганизацию морфологической структуры. В целом, все эти процессы сопровождаются увеличением неоднородности рельефа, то есть, вопреки ожиданию формирования более гладкой поверхности благодаря эластичности высохшего латекса, напротив, кластеризация УНТ с образованием сети углеродных частиц, видимо, преобладает, и сложный разветвленный рисунок пронизывает весь образец. Примечательно, что такая картина является одним из основополагающих представлений теории перколяции о формировании так называемого бесконечного кластера, действительно, пронизывающего весь образец и формирующего скелет электропроводящей сети в толще диэлектрической среды.

Для высушенных слоев композитов с различными концентрациями УНВТ морфология поверхности наиболее разнообразна в масштабе 100 мкм–1 мм, куда попадают наиболее неоднородные участки формирующегося рельефа. Кроме того, концентрационная зависимость морфологии слоев нелинейна и даже немонотонна, с выраженным экстремумом в средней части. Для исследования были созданы две серии композитов на основе УНТ и бутадиев-стирольного латекса; в каждой из них концентрация УНТ менялась от 8 до 35% по массе в жидкой фазе; серии от-

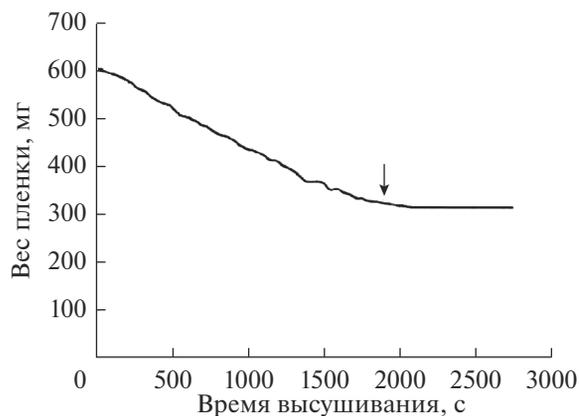


Рис. 7. Изменение веса образца в процессе высыхания.

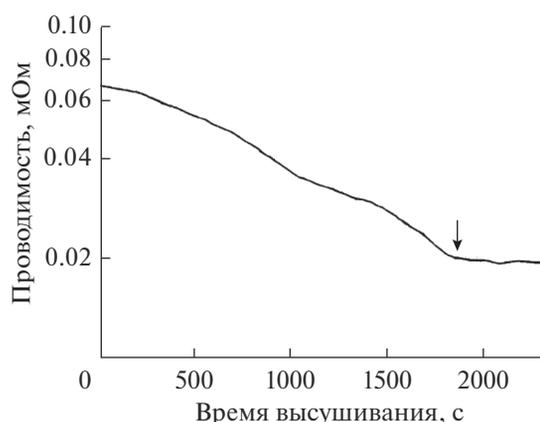


Рис. 8. Изменение проводимости образца в процессе высыхания.

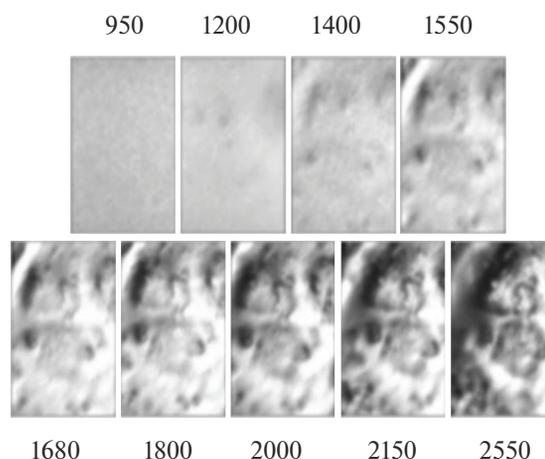
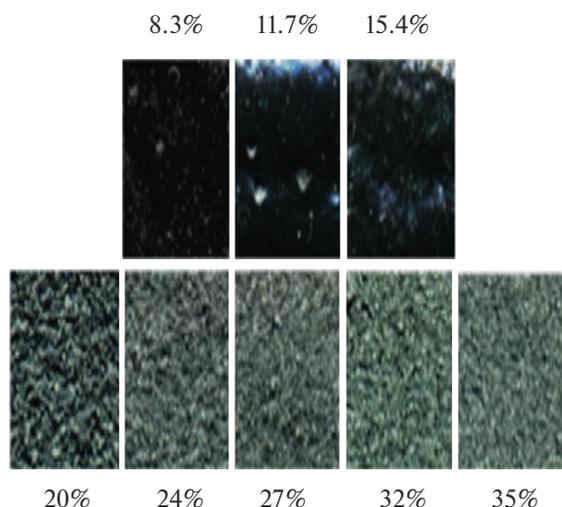


Рис. 9. Формирование рельефа высушиваемого слоя композита на основе УНТ (размер кадра 75 × 100 мкм, время отсчитывается от момента нанесения жидкого слоя в с).



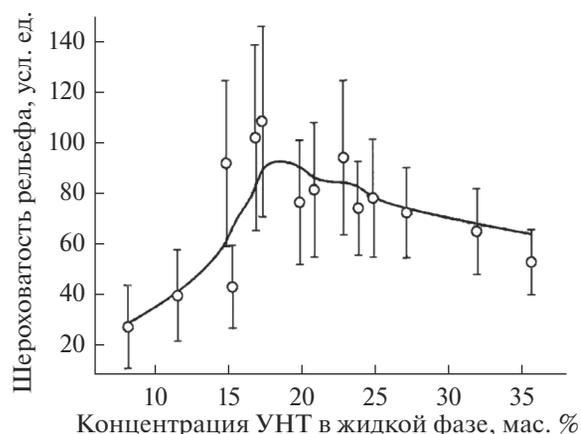
**Рис. 10.** Рельеф высушенных слоев композита (размер кадра  $8 \times 6$  мм, указаны концентрации УНТ, мас. % в жидкой фазе).

личались соотношением содержания УНВТ и воды (без учета воды в латексе), которое поддерживалось постоянным для каждой серии. На рис. 10 приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитных слоев.

Четко видно появление сильно неоднородного рельефа вблизи концентрации 15–20% по массе в жидкой фазе. Это может быть объяснено как переход частиц УНТ от состояния с равномерным распределением по объему образца к сильно кластеризованной сети отдельных островков, разделенных разветвленными “долинами”. По мере увеличения концентрации УНТ пространство долин постепенно начинает заполняться частицами, вероятно, не присоединившимся к “островкам”, таким образом, средний рельеф становится более однородным.

Переход от однородной системы к сильно текстурированной происходит в весьма узком диапазоне концентраций и носит скачкообразный характер. Вероятно, фрактальная размерность наноуглеродной сети при этом так же скачкообразно должна уменьшиться, соответствуя переходу от неупорядоченной трехмерной совокупности “островков” к разветвленной двумерной сети.

Причина скачкообразного изменения размерности на настоящий момент однозначно не установлена, однако нужно заметить, что характерный размер оптически различимых неоднородностей слоя, соответствующего концентрации УНТ в 20%, составляет от 120 до 300 мкм, что сравнимо с толщиной самого слоя. Однако если бы имело место простое увеличение “островков” агрегированных УНТ с ростом концентрации, переход от 3D к 2D структуре совершался бы более плавно, а не скачкообразно. Должен существовать некото-



**Рис. 11.** Концентрационная зависимость неоднородности рельефа композита УНТ в бутадиен-стирольном латексе.

рый порог, при достижении которого процесс кластеризации УНТ, видимо, существенно меняет свой характер.

Показанные выше разнообразные проявления агломерации и самоорганизации УНТ играют здесь принципиально важную роль. Именно динамическое равновесие самоорганизации и энтропийного “сглаживания” (обусловленного, например, броуновским движением в жидкости, а также механическими напряжениями в слое при испарении растворителя) даже при малом нарушении приводит к заметному изменению свойств получаемых композитных слоев. Однако, не имея адекватной числовой модели, трудно обоснованно судить, насколько резкость наблюдаемого перехода может отвечать смещению баланса между вкладами самоорганизации и энтропии.

Видно, что в интервале 15–20% поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150–500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации. Расширив количество исследованных образцов и применив методику, описанную в разделе (методики исследования высушенных слоев и СВЧ свойств), были получены значения, соответствующие интенсивности рельефа, а также значение статистической дисперсии параметра рельефа по площади каждого из образцов. Обе величины представлены на графике как функция концентрации УНТ, причем средние значения рельефа даны как экспериментальные точки, а значения дисперсии как соответствующие погрешности измерения (рис. 11).

Для большего числа образцов зависимость имеет больший статистический разброс; тем не менее, выраженный скачкообразный переход и здесь вполне отвечает тому, что было заметно ви-

зуально на рис. 10, тем более, что и экспериментальные точки вблизи концентрации 15–18% не занимают промежуточных значений, полученных усреднением и сглаживанием.

## 7. ПРОВОДИМОСТЬ И СВЧ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ТАУНИТ-М И ШУНГИТА

На рис. 12 приведен график концентрационной зависимости проводимости образцов, измененной на малом постоянном токе [55, 56]. Концентрации здесь заданы в массовых процентах по твердой фазе.

Отметим, что явно выбивающиеся из общей тенденции точки, соответствующие пониженной проводимости в области концентраций 43–52%, проверены неоднократно и на различных образцах, равно как и прочие точки, подозрительные на то, что они являются артефактами.

Минимум этой зависимости соответствует концентрации, при которой происходит резкое изменение морфологии слоев, шероховатости рельефа, СВЧ свойств. Примечательно, что если показатели рельефа меняются на десятки процентов, то проводимость меняется на несколько порядков. Это позволяет допустить экспоненциальную зависимость проводимости от пространственных характеристик проводящей структуры, вблизи критической концентрации. Подобная зависимость, насколько известно, имеет место в модели прыжковой проводимости. Однако более последовательное объяснение обнаруженной зависимости можно дать, исходя из представлений теории перколяции. Явление перколяции (перехода изолятор-проводник) для таких композитных гетерогенных сред трудно описать в рамках строгой теории на основе выполненных многочисленных экспериментальных исследований, в частности для полимеров с добавками углеродных нанотрубок, графена, черного углерода (английское название “blackcarbon”), нано- и микрочастиц металлов

Поскольку в перколяционной модели нет зависимости от природы частиц и природы матричного изолятора, можно применять ее для большинства полимеров, наполненных порошкообразными материалами, типа “black carbon” (BC) и др.

Известно, что как частицы BC так и других наполнителей диспергируются в матрице в виде сгустков разных размеров и различной геометрической формы, изменяющихся в зависимости от степени насыщения наполнителем. Следовательно, и пороговая проводимость будет зависеть от этих характеристик наполнителя. В общем случае как объемные концентрации наполнителя, харак-

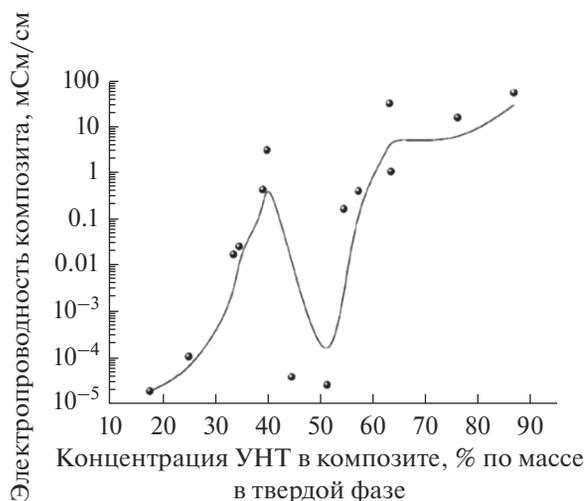


Рис. 12. Концентрационная зависимость электропроводности композита УНТ в бутидиен-стирольном латексе.

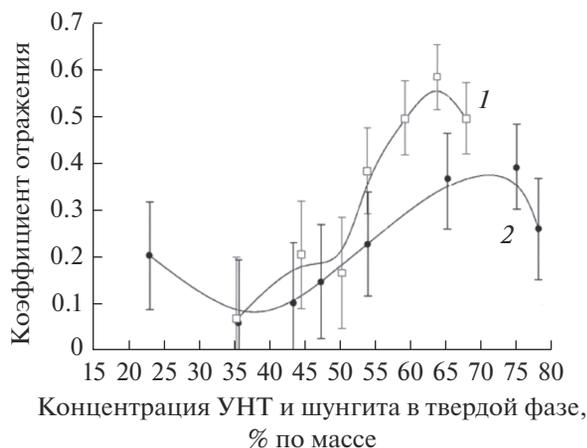
терные перколяционному пределу, так и ширина перехода изолятор-проводник определяются размерами агрегатов частиц, геометрией и ориентацией (положением) частиц в матрице. Согласно этой теории, вблизи порога протекания проводимость растет как:

$$\sigma = \sigma_0 (x - x_c)^t, \text{ при } x \geq x_c,$$

$$\sigma = 0, \text{ при } x < x_c,$$

где  $\sigma_0$  – проводимость при 100% концентрации проводящей фазы (в нашем случае это УНТ), то есть при  $x = 1$ ;  $x_c$  – критическая концентрация, соответствующая порогу протекания,  $t$  – критический индекс проводимости.

Известно, что для двумерной системы  $x_c = 0.5$ , для трехмерной –  $x_c = 0.16$  [57, 158]. Если перестроить рис. 12 в линейных координатах, то те точки, в которых должны начинаться ветви степенной зависимости, аппроксимирующие соответствующие участки экспериментальной кривой, будут отвечать значениям 15–20 и 45–50%, или значениям  $x_c = 0.15$ –0.20 и 0.45–0.50. Если предположение о равномерном распределении частиц УНТ в объеме образца при малых концентрациях и их кластеризации в крупные “островки” при достижении критической концентрации перевести на язык терминов теории перколяции, то следует говорить о трехмерной системе, переходящей в упорядоченную сеть островков во всех трех измерениях, сопоставимых с толщиной слоя, следовательно, ограниченных по локализации в одном направлении, а значит, двумерно организованных.

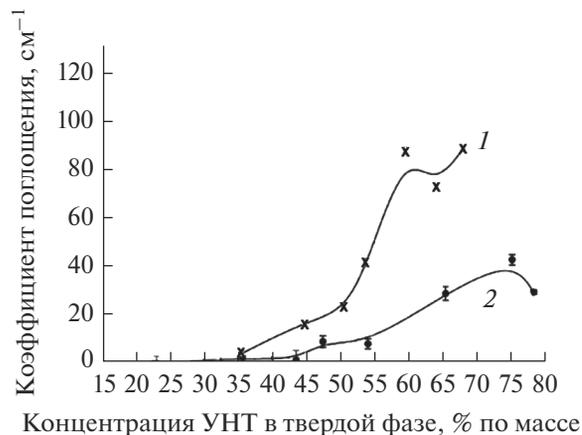


**Рис. 13.** СВЧ отражение композитными пленками на основе УНТ (1) и шунгита (2) в бутадие-стирольном латексе.

Тем самым, минимум проводимости при концентрации ок. 50% в твердой фазе может быть объяснен переходом от трехмерной к двумерной организации системы, т.е. переходом к той стадии роста кластеров УНТ в слое, при котором их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя.

Теоретической модели этого явления в литературе не найдено. Поэтому предлагаемая трактовка могла бы служить отправной точкой для более подробного изучения наблюдаемого эффекта. Тем не менее, теория перколяции не дает ответа на вопрос о характере механизма, вызывающего настолько резкое изменение размерности системы УНТ–полимер. Равно как и экспоненциальная зависимость проводимости от размерных параметров более тяготеет к основным закономерностям теории прыжковой проводимости, как отмечалось выше. Однако, основные положения этой теории, базирующиеся на квантово-механической модели, подробно разработанной для полупроводниковых и чистых полимерных систем, не могут быть непосредственно перенесены на наш случай. Вероятно, основное значение имеют расстояния не между отдельными УНТ, а между соседними макрокластерами, которые на много порядков превышают характерные дистанции туннелирования электронов. Поэтому внешняя схожесть зависимостей, тем не менее, вряд ли может описываться уравнениями, полученными для систем принципиально иной структуры.

Интерес к СВЧ свойствам УНМ вполне закономерен, в первую очередь, по причине высокого СВЧ поглощения в макроскопическом графите. Для оценки свойств композитов на основе УНТ мы сравнили их с аналогичными композитами на



**Рис. 14.** СВЧ поглощение композитными пленками на основе УНТ (1) и шунгита (2) в бутадие-стирольном латексе.

основе шунгита — минерала, состоящего не менее чем на 30% из углерода, не имеющего наноструктуры. Кроме того, оксиды алюминия, кремния и прочие соединения, обычные для подобных горных пород, также вносят свой вклад в поглощение микроволнового излучения.

На рис. 13 приведены значения коэффициента СВЧ отражения от образцов УНТ и шунгита в бутадие-стирольном латексе, на рис. 14 — данные СВЧ поглощения соответствующих композитов. Отметим, что шкала концентраций пересчитана в массовые проценты по твердой фазе. Вследствие этого критическая концентрация, соответствовавшая резкому изменению характера рельефа, то есть 16–18% по массе в жидкой фазе, соответствует концентрации 45–55% по массе в твердой фазе, что получается пересчетом массовых долей после вычета вклада воды.

Кривые, на рис. 13 и 14 соответствующие композиту УНТ в поли(бутадие-стироле), имеют не сильно выраженные, но все же заметные точки перегиба, как по отражению, так и по поглощению при концентрации, близкой к критической. Для композита на основе шунгита этот эффект не наблюдается. Это показывает, что морфология композитных пленок влияет на их СВЧ параметры, несмотря на то, что пространственный параметр неоднородности рельефа всех образцов составляет менее 5% от длины волны СВЧ излучения. Это значит, что морфология влияет на СВЧ свойства не прямо, но опосредованно, например, модулируя высокочастотную проводимость, которая, в свою очередь, отражается на показателе поглощения. Вероятно изменение морфологии свидетельствует об изменении структуры композита за счет кристалличности полимера.

Для образцов на основе шунгита примечательно уменьшение показателя поглощения для наивысшей концентрации, что повторяется на концентрационной зависимости электропроводности на постоянном токе этих композитов. Для композитов на основе УНТ концентрационная зависимость электропроводности на постоянном токе отличается от хода шунгитовых зависимостей, как СВЧ отражения, так и СВЧ поглощения, а значит, и высокочастотной проводимости. Единственным общим моментом в этих зависимостях остается только более или менее выраженное наличие критической концентрации на уровне 15–20% по массе в жидкой фазе или 45–50% по массе в твердой фазе.

Полученные данные по СВЧ поглощению композитных защитных покрытий представляют интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В первую очередь, это средства индивидуальной и коллективной защиты от СВЧ излучения.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы жидкофазные композитные лакокрасочные материалы на основе углеродных материалов и органического полимера бутадиен-стирольной латекс. Композиты позволяют наносить СВЧ защитные покрытия традиционными лакокрасочными методами. Для получения эффективных радиозащитных покрытий необходимо добиваться максимального содержания углеродных наноматериалов в композитах. Можно использовать в качестве защитного покрытия композит с 80–90%ным содержанием углеродных наночастиц в бутадиен-стирольном латексе.

Электропроводность композитных пленок характеризуется сложной зависимостью проводимости от концентрации УНТ, что требует отдельного изучения и адекватной интерпретации в рамках фундаментальной физики электропроводящих полимерных систем. В узком диапазоне концентраций обнаружен эффект стохастического “переключения”, выражающийся в скачкообразных изменениях проводимости образцов. В практическом отношении это может представлять интерес в сенсорных устройствах, системах защиты информации.

Особенный практический интерес вызывают радиопоглощающие свойства изучаемых композитов. одно из перспективных направлений – защита от СВЧ излучения как персонала, работающего с микроволновой техникой, так и разнообразных радиоэлектронных устройств. Сложная зависимость морфологии композитных слоев от концентрации в них УНМ позволяет в широких

пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами, поэтому, имея лишь два исходных компонента – УНМ и пленкообразующий полимер – можно создавать серии композитов с заметно различающимися параметрами. Особый интерес представляют композиты для радиозащитных покрытий, где в качестве полимера используется фторопластовый лак, куда также можно вводить до 95% УНТ.

Работа выполнена в рамках проекта, реализованного в соответствии постановлением Правительства РФ № 218 (договор 02025310123) проекта РФФИ № 18-29-1912119.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубаренко К.С. // Апробация. 2015. № 2. С. 171–173.
2. Михайлин Ю.А. // Научные основы технологии. Т. 2. 2015. С. 488.
3. Смирнова С.А. // Конструкции из композитных материалов. 2016. № 1. С. 41–50.
4. Белоус А.И. // Космическая электроника. 2015. С. 488.
5. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М. // УФН. 2015. Т. 85. № 3. С. 225–270.
6. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. // Phys. Rev. 2014. В 89. Р. 145426.
7. Panazzi G.J. et al. // Phys. Chem. 2013. С 117. Р. 8020–8027.
8. Grimaldi C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. Р. 223114.
9. Babaev A.A., Aliev A.M., Khokhlov P.P., Nickolaev Yu.A., Terukov E.I., Freidin A.B., Filippov R.A., Fillipov A.K. // Thermophysical And Electrophysical Properties Of Composite Films Based On Multi-Layer Graphene And Modified Hydrocarbon Multi-Wall Nanotubes // Grafene Sceince Handbook: Size-Dependet Properties, Boca Raton, Florida, USA 2016. V. 5. Р. 505.
10. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 404–409.
11. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Сборник трудов 9 Международной конференции. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. 2014, 7–10 июля, Санкт-Петербург. С. 43–45.
12. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Труды 17 Международного междисциплинарного симпозиума Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-17, Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный) Выпуск 17. Т. 1. С. 13–16, 2014.
13. Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. // VIII международной научно-технической конференции “Микро- и нанотехнологии в электронике”, 30 мая–4 июня, Нальчик 2016 г. С. 262–265.

14. *Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Arslanov T.R., Filippov A.K., Terukov E.I.* // International Journal of Modern Physics and Applications. 2015. V. 1. № 2. P. 39–44.
15. *Arslanov T.R., Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Terukhov E.I., Filippov A.K.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 20. P. 203103.
16. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник трудов 9 Международной конференции. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. 2014, 7–10 июля, Санкт-Петербург. С. 46–48.
17. *Бабаев А.А., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды 17 Международного междисциплинарного симпозиума Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОДРО-17, Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный) Выпуск 17. Т. 1. С. 10–12. 2014.
18. *Арсланов Т.Р., Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия РАН. Серия физическая. 2015. Т. 79. № 6. С. 841–844.
19. *Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник материалов Международной конференции “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов” 10–13 ноября 2015 г., Москва ИНЕТ РАН. С. 551–553.
20. *Бабаев А.А., Арсланов Т.Р., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды VIII международной научно-технической конференции “Микро- и нанотехнологии в электронике” 30 мая–4 июня, Нальчик 2016 г. С. 386–389.
21. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // ТВТ. 2017. Т. 55. № 2. С. 513–517.
22. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 5. С. 676–678.
23. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Труды 6 Международного междисциплинарного симпозиума “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. 16–21 сентября 2016, Нальчик. Ростов-на-Дону-пос. Южный. С. 36.
24. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Сборник трудов Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” 4–7 июля 2016 г., Санкт-Петербург. С. 47–49.
25. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Известия высших учебных заведений (физика). 2017. Т. 60. № 2. С. 27–30.
26. *Makeiff D.A., Huber T., Safille P.* // Defence R&D Canada- Atlantic, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2004-124. 2005. P. 20.
27. *Алексюк Г.П., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф., Теруков Е.И., Ткачев А.Г., Негров В.Л.* Пат. РФ. № 2325417. 2008. Бюл. № 15.
28. *Рудая Л.И., Шаманин В.В., Бирюлин Ю.Ф., Теруков Е.И., Ткачев А.Г., Климова Н.В., Курдыбайло Д.С., Марфичев А.Ю.* Пат. РФ. № 2373246. 2009. Бюл. № 32.
29. *Dupuis A.C.* // Progress in Materials Science 2005. V. 50. P. 929.
30. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены // Учебное пособие–М. Логос. 2006. С. 376.
31. *Resasco D.E., Kitiyanan R., Harwell J.H., Alvarez W.* // United States Patent Application 20020165091. 2002. Int. Class BOIJ 023/88.
32. *Resasco D.E., Kitiyanan R., Harwell J.H., Alvarez W.* // United States Patent Application 20080107588. 2008. Int. Class DOIF 9/12 20060101 DOIF 009/12.
33. *Moy D., Chishti A.* // United States Patent Application 20010014307/ 2001. DOIF 009/12.
34. *Flahaut E., Paigney A., Laurent Ch., Marliere Ch., Cyastel F., Rousset A.* // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 3803.
35. *Ma J., Moy D.* // United States Patent Application 2008. Int. Class. COIB 13/00 20060101, COIB 013/00, COIB 13/14 20060101, COIB 13/14.
36. *Resasco D.E.* // United States Patent Application 20060057055 2006 Int. Class. DOIF 9/12 20060101, DOIF 009/12, BOIJ 21/18 20060101, BOIJ 021/18.
37. *Zyang Q., Qian W., Wen Q., Liu Y., Wang D., Wei F.* // Carbon 2007. V. 45. P. 1645.
38. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Ткачев М.А.* // Патент 2009140251/04. 2009. С. 18.
39. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Иванова И.В.* // Патент 2010124595/04. 2010. С. 8.
40. *Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Ерина Н.А., Рожков С.С., Кедрин Н.Ф., Зархина Т.С., Нецадина Л.Ф., Рожкова Н.Н.* // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск 2006. С. 145–155.
41. *Глебова Ю.А.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2016. С. 24.
42. *Нурмухаметова А.Н.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2012. С. 20.
43. *Княченко Е.А.* // Автореферат канд. хим. наук. Казань 2012. С. 20.
44. *Абдуллин М.З.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 11. С. 118.
45. *Галиханов М.Ф., Каримов И.Ф.* // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 661.
46. *Шаганов О.Г., Янов В.В., Зенитова Л.А.* Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 15. Т. 19. С. 113.
47. *Алексеев А.Г., Штагер Е.А., Козырев С.В.* // Физические основы технологии Stealth. СПб.: ВВМ. 2007. С. 138.
48. *Золотухин И.В., Голев И.М., Маркова А.С., Панин Ю.В., Соколов Ю.В., Ткачев А.Г., Негров В.Л.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. С. 28.
49. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 90. С. 430.

50. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // Вестник Дагестанского государственного университета. 2019. Т. 34. Вып. 1. С. 7.
51. *Андреев В.Д., Начальная Т.А., Созин Ю.И., Семенович В.А., Гончаро А.Ф., Габрусенок Е.В.* // Труды I международного семинара по алмазным пленкам. М. 1991. С. 18.
52. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 416.
53. *Tselik V., Prikhod K., Ragutis A., Vengalis B.* // Tech. Phys. Lett. 1993. Т. 19. № 12. С. 120.
54. *Мастеров М.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 31.
55. *Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В.* // ЖТФ. 2018. Т. 99. С. 1075.
56. *Бабаев А.А., Зобов М.Е., Теруков Е.И., Ткачев А.Г.* Сб. трудов Российской конф. С-Петербург. 2019. С. 188.
57. *Равич Ю.И., Немов С.А.* // Изд-во СПбГТУ. 1995. С. 14.
58. *Демьшев С.В., Косичкин Ю.В., Ларчев В.И., Ляпин А.Г., Попова С.В., Скроцкая Г.Г., Случанко Н.Е.* // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. С. 573.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2+541.138+546.26

# СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2021 г. В. В. Абаляева<sup>1, \*</sup>, О. Н. Ефимов<sup>1</sup>, Н. Н. Дремова<sup>1</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Научный центр РАН в Черноголовке, ул. Лесная, 9, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г.

После доработки 28.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Композитные электроактивные покрытия (КЭАП) на основе полианилина (ПАни) и соединений марганца ( $MnO_x$ ) на активированной графитовой фольге были получены путем потенциодинамического осаждения из растворов сульфата анилина в 1 М  $H_2SO_4$  с введением в состав КЭАП ионов марганца несколькими способами. Электрохимическое поведение полученных КЭАП в основном сходно с поведением чистого ПАни в кислых водных растворах. Однако, введение оксидных соединений марганца приводит к увеличению электрохимической емкости почти вдвое при высоких токовых нагрузках до  $2.0 \text{ mA cm}^{-2}$  и повышенной стабильности при длительном циклировании. Характеристика оксидных соединений марганца в КЭАП методом РФЭС показала их аморфную природу и присутствие атомов марганца в нескольких степенях окисления.

*Ключевые слова:* электроактивное покрытие, композитный материал, электросинтез

DOI: 10.31857/S0044185621030025

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе наноразмерных форм углерода (нанотрубки, оксид и восстановленный оксид графена, графитовая фольга) и полисопряженных полимеров, среди которых наиболее часто используют ПАни, последнее время привлекают внимание в качестве перспективных электродных материалов для электрохимических суперконденсаторов [1–3]. Оба компонента композита вносят аддитивный вклад в электрохимическую емкость. Наноуглеродный компонент за счет высокой пористости и электропроводности обладает большой двойнослойной емкостью. Проводящий полимер также имеет двойнослойную емкость в сочетании с Фарадеевской псевдоемкостью за счет обратимых редокс-переходов. Но вдобавок к этому он выполняет роль связующего, которое скрепляет наноуглеродный каркас.

Целью настоящей работы было исследование электрохимических характеристик электродных

материалов при введении в состав КЭАП оксидных соединений марганца – доступного и эффективного модификатора, который помимо увеличения Фарадеевской псевдоемкости, может инициировать электрополимеризацию анилина [4–6]. Достоинствами  $MnO_2$  также являются его низкая стоимость и высокая теоретическая емкость (около  $1370 \text{ Ф г}^{-1}$ ) [7, 8]. Также  $MnO_2$  обладает более высоким окислительным потенциалом по сравнению с другими оксидами переходных металлов ( $NiO$  и  $Co_3O_4$ ). Тем не менее, существенными недостатками  $MnO_2$  являются низкая электропроводность ( $10^{-5}$ – $10^{-6} \text{ См см}^{-1}$ ) и не очень высокая стабильность в протонных средах, что значительно может ограничить его практическое применение [9, 10]. Для решения этой проблемы можно, например, включить  $MnO_2$  в электрически проводящие системы, такие как графитовая фольга, проводящие полимерные углеводороды [11]. Существуют несколько способов введения  $MnO_x$  в углеродистые материалы. Одним из них является электрохимическое осаждение  $MnO_x$  из раствора  $MnSO_4$  [12]. В другом способе в результате медленного окислительно-восстановительного взаимодействия между  $KMnO_4$  и C образу-

**Основные сокращения, используемые в работе:** ЭС – электросинтез; КЭАП – композитные электроактивные покрытия; ПАни – полианилин; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФЭС – спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ются оксиды марганца, которые адсорбируются на графитовой поверхности [6]. Нами было показано, что такие композитные материалы можно наносить в виде покрытия на пористую активированную графитовую фольгу, что значительно упрощало конструкцию электрода и технологию его изготовления [13, 14]. Графитовую фольгу формируют из терморасширенного графита, частицы которого имеют структуру, сходную с восстановленным оксидом графита. Анодная активация поверхности фольги приводит к ее разрыхлению, появлению кислородсодержащих групп и улучшению смачиваемости электролитом.

В данной работе рассматриваются преимущества и недостатки первого из указанных способов конструирования электроактивного покрытия с точки зрения дальнейшего использования в качестве компонента анодного материала в суперконденсаторах.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Графитовая фольга для электрода

Анодирование графитовой фольги (ГФ) толщиной 0.6 мм проводили в 0.1%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 3 В в течение 3 мин. Рабочим анодом является исходная пластина ГФ, катодом служит пластина из нержавеющей стали. Подробности получения активированной графитовой фольги (АГФ) приведены в [13, 14].

### 2.2. Электрохимический синтез (ЭС) и электрохимические исследования ПАни с $\text{MnO}_x$ на АГФ-электроде

ЭС и электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов  $-0.2 \dots +0.75$  В (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 20 мл) при комнатной температуре в 0.5–1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина АГФ размером  $1 \times 5$  см, вспомогательным электродом служила чистая стеклоуглеродная (СУ) пластина размером  $1 \times 5$  см. Все композитные пленки выращивались в течение 50 циклов потенциодинамического циклирования в интервале потенциалов  $-0.2 + 0.75$  В со скоростью  $20 \text{ мВс}^{-1}$ . Электроактивность пленок изучалась циклически вольтамперометрическим сканированием при 20 и  $50 \text{ мВс}^{-1}$  в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и гальваностатическим разрядом-зарядом при  $i = 2 \text{ мАсм}^{-2}$ .

Удельную электрохимическую емкость ( $\text{мФ}/\text{см}^2$ ) рассчитывали по формуле  $C_s = it/\Delta V$ , где  $i$  – удельная плотность тока ( $\text{мА}/\text{см}^2$ ), рассчитанная из площади композитной пленки на электроде;  $t$  – время разряда (с);  $\Delta V$  – область потенциалов (В), в которой происходит разряд.

### 2.3. ЭС и классификация полученных КЭАП

Для ЭС и электрохимических исследований были использованы четыре электролита:

Э1 – 10 мл 0.2 М АС в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 мл дистиллированной воды.

Э2 – 10 мл 0.2 М АС в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 мл 0.2 М  $\text{MnSO}_4$  в дистиллированной воде.

Э3 – 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Э4 – 0.2 М  $\text{MnSO}_4$  в дистиллированной воде.

Были получены и изучены 4 варианта КЭАП (К).

1. КЭАП1 (К1) представляет чистый ПАни, выращенный на  $1 \text{ см}^2$  АГФ в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов  $-0.2 \dots +0.75$  В из Э1.

Композитные покрытия с ПАни и  $\text{MnO}_x$  получали тремя способами в интервале потенциалов  $-0.2 \dots +0.75$  В.

2. КЭАП2 (К2) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС из Э1 на  $1 \text{ см}^2$  АГФ, на которую предварительно осаждали  $\text{MnO}_x$  в течение 50 циклов ( $20 \text{ мВ}/\text{с}$ ) потенциодинамического ЭС из Э4.

3. КЭАП3 (К3) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС на  $1 \text{ см}^2$  чистой АГФ из Э2.

4. КЭАП4 (К4) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС из Э2 на  $1 \text{ см}^2$  АГФ, которую предварительно вымочили в течение суток в Э4.

### 2.4. Физико-химические исследования КЭАП

Электронномикроскопические исследования осуществляли на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1–2 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом ( $\text{MgK}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал  $3 \times 10^{-9}$  мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (10 эВ для отдельных линий, спек-

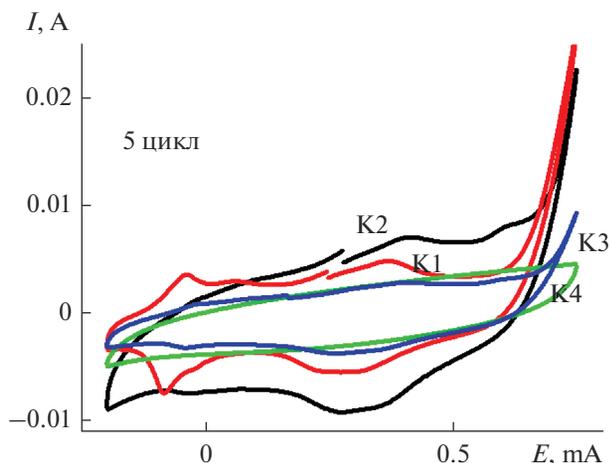


Рис. 1. ЦВА 5-го цикла ЭС ПАни: К1, К2, К3, К4; 20 мВ/с: 0.2 М в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

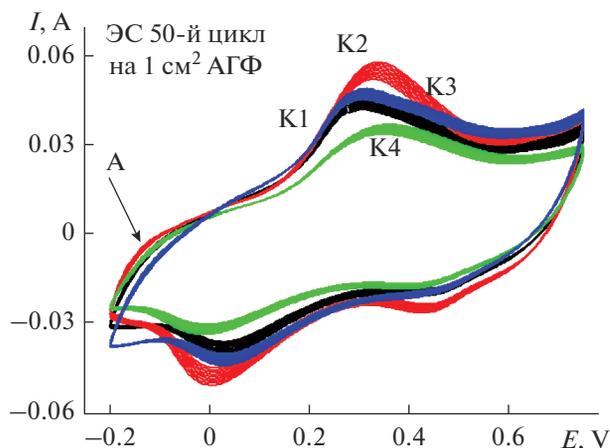


Рис. 2. ЦВА композитных материалов в рабочих электролитах, полученных в ЭС за 50 циклов при V= 20 мВ/с.

тры отдельных линий записывались – с шагом 0.05 эВ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Ход ЭС

На рис. 1 показаны пятые циклы ЭС четырех описанных образцов ПАни на 1 см<sup>2</sup> АГФ. О начале ЭС говорит пик окисления анилина (Ан) при +0.75 В для трех образующихся КЭАП: К1, К2 и К3. Причем, максимальные токи окисления Ан показывает образец К2, где ЭС ПАни проходит на АГФ, на которую предварительно электрохимически был осажден MnO<sub>x</sub>. Практически не видны токи окисления Ан в К4, в котором поверхность АГФ фактически закрыта адсорбированным MnSO<sub>4</sub>. ЭС К4 начнется позже, после того, как определенная часть MnSO<sub>4</sub> в результате циклирования (и окисления в анодной области) превратится в MnO<sub>x</sub>. Такое начало ЭС предполагало значительные расхождения в скоростях образования КЭАП и в их свойствах. ЭС проводился для всех случаев в течение 50 циклов со скоростью 20 мВ/с.

Количества КЭАП, полученных в ЭС за 50 циклов окончательно приведены на рис. 2. Максимальное количество КЭАП, исходя из площади ЦВА, получено для К3, а минимальное – для К4. Оба эти ПАни были электроосаждены на АГФ, предварительно обработанную MnSO<sub>4</sub>. Для К3 поверхность АГФ циклировалась в течение 50 циклов в растворе MnSO<sub>4</sub>, и, исходя из литературных данных [15], это привело к образованию на поверхности АГФ набора окислов MnO<sub>x</sub>. В частности, один из них (MnO<sub>2</sub>) во время ЭС ПАни являлся по наблюдением авторов [10] дополнительным окислителем для Ан и, следовательно,

инициатором ЭС ПАни. В случае К4 для адсорбированного MnSO<sub>4</sub> на поверхности АГФ необходимо было время, как уже отмечалось, для превращения соли в соответствующие окислы и начала ЭС ПАни. Поэтому в данном случае количество образованного ПАни оказалось минимальным из всех вариантов ЭС. Роль MnSO<sub>4</sub> в составе электролита (К2), возможно, заключается в образовании новой морфологии, отличной от обычного ПАни (К1). Исходя из результатов ЭС, композит К2, показав на старте наивысшую скорость ЭС, за 50 циклов образовался в максимальном количестве, композиты К3 и К1 по количеству образованного ПАни (исходя из площади ЦВА) разделили второе и третье места.

#### 3.2. СЭМ изображение композитных электродов

На рис. 3а показана морфология ПАни (К1), полученного классическим способом в потенциодинамическом режиме из АС в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Материал представляет гранулы, напоминающие короткие трубки диаметром более 200 нм. На рис. 3б приведен композитный электрод, ЭС которого проходил на модифицированной присутствием MnO<sub>x</sub> поверхности АГФ.

Морфология этого образца отличается от К1, хотя трубчатая структура сохранилась. Отдельные трубки имеют меньший диаметр порядка 100–150 нм, а внутри материала из отдельных трубок сплетена сетка. Этот материал кажется более жестким, чем ПАни. В нем отдельные элементы связаны друг с другом, представляя единый каркас. Количество Mn в образце К2 максимально и составляет 2 вес. %. На двух других фото изображена морфология двух композитных материалов К3 и К4, описанных в разделе 2.2. Последние два образца (К3 и К4) представлены на фото в виде достаточно плотной пленочной структуры.

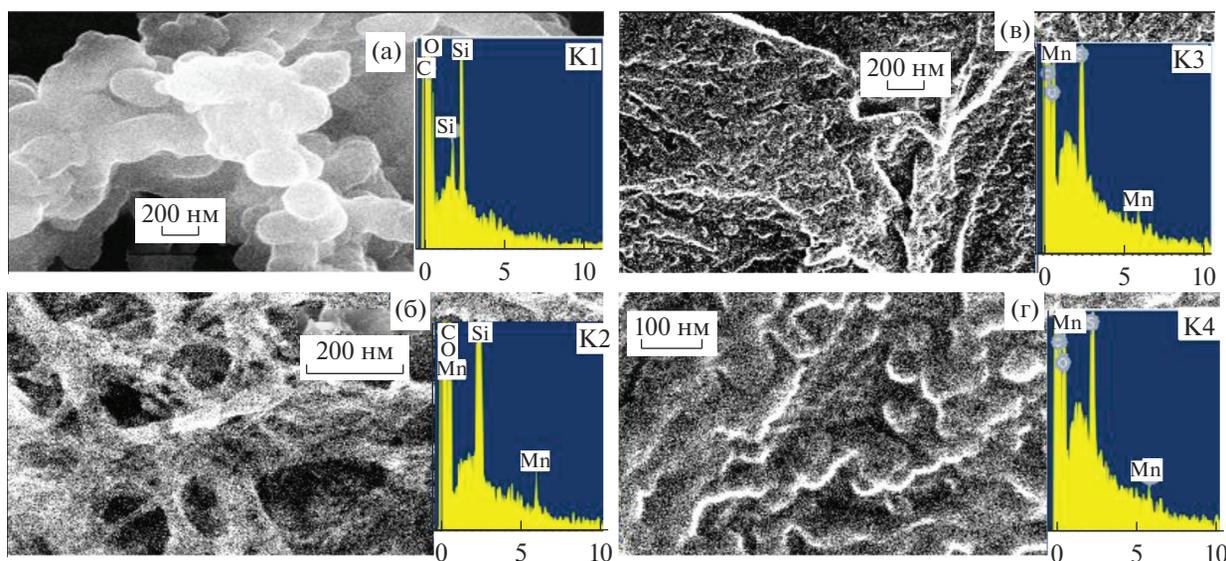


Рис. 3. СЭМ изображения композитных электроактивных покрытий и элементный анализ на Mn (а) K1, (б) K2, (в) K3, (г) K4.

Несмотря на разные скорости образования композитов K3 и K4 (как это уже отмечалось выше), морфология их поверхности оказалась практически одинаковой. K3 начал образовываться сразу на поверхности АГФ, покрытой  $MnO_x$ , а образованию композита K4 предшествовал индукционный период, необходимый для превращения адсорбированного  $MnSO_4$  в  $MnO_x$  (в процессе циклирования). Но оба эти композита начинали свой ЭС на поверхности АГФ- $MnO_x$ , и, вероятно, образование этого первого слоя с участием  $MnO_x$  давало толчок новой морфологии, которую мы видим для K3 и K4. Количество Mn в составе K3 и K4 приблизительно одинаково и составляет соответственно 1 и 1.1 вес. %. Возможно, происходит взаимодействие полимерных цепочек с размещенными на поверхности АГФ центрами  $MnO_x$ , что и определяет такую достаточно плотную “укладку” этих полимеров.

### 3.3. Зарядно-разрядные характеристики

Зарядно-разрядные характеристики снимались в 1 М  $H_2SO_4$ . После извлечения каждого электрода с синтезированным на его поверхности КЭАП из рабочего электролита, электрод промывался в дистиллированной воде и сразу с ним начинали работать в 1 М  $H_2SO_4$ . Перед зарядно-разрядными испытаниями была снята ЦВА каждого электрода в 1 М  $H_2SO_4$ . Обнаружена интересная особенность поведения разных электродов после их извлечения из рабочих электролитов и помещения в 1 М  $H_2SO_4$ .

На рис. 4 приведены ЦВА всех исследуемых электродов в 1 М  $H_2SO_4$ . ЦВА разбиты на две группы: ЦВА электродов K1 и K2 имеют по две пары окислительно-восстановительных переходов, ЦВА электродов K3 и K4 имеют по одному широкому анодному и катодному переходам с достаточно большой разницей окислительно-восстановительных потенциалов порядка 430 мВ. Первые два композита K1 и K2 получены из Э1 на исходной АГФ (K1) и из Э1 на АГФ с внедренным в ее состав  $MnO_x$  (K2). В этих двух ЭС в электролите отсутствовали ионы Mn. При ЭС двух других композитов (K3 и K4) в электролите, кроме АС присутствовали ионы Mn. У всех четырех композитных электродов подобраны практически одинаковые исходные реактивы, но для каждого композитного материала условия ЭС оказались отличными друг от друга. В первом случае (для K1 и K2) окисление Ан начинается с момента соприкосновения с поверхностью АГФ, где в качестве окислителя для мономера выступают либо активные кислородные группы поверхности АГФ (в случае K1), либо активный окислитель  $Mn^{+4}$ , образованный на поверхности АГФ в процессе длительного циклирования  $MnSO_4$  (для K2). В результате идет образование ПАни с характерными двумя центрами окисления-восстановления, которые показывают  $\Delta E_{A-K}$  327 и 235 мВ соответственно для переходов лейкоэмеральдин-эмеральдин и эмеральдин-пернигранилин и обратно. Электроды K3 и K4 на ЦВА показывают один широкий окислительно-восстановительный переход лейкоэмеральдин-эмеральдин и обратно с  $\Delta E_{A-K}$  370 мВ (для K3) и 447 мВ (для K4).

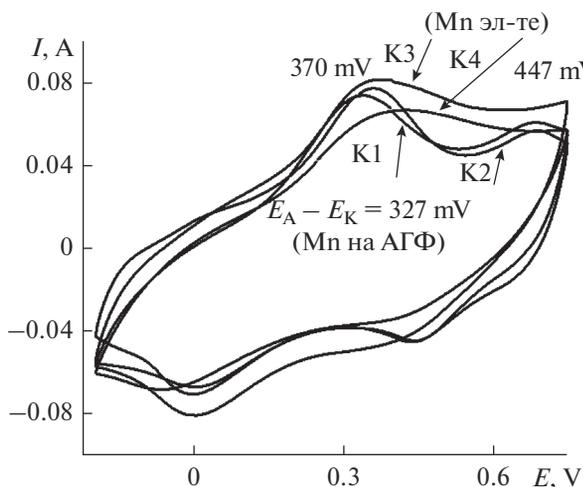


Рис. 4. ЦВА полученных КЭАП после ЭС, 20 мВ/с, 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Возможно, в присутствии ионов Mn в составе электролита образуются координационные связи между молекулой Ан и ионами Mn. На поверхности АГФ (для К3) и АГФ-Mn (для К4) образование ПАни проходит с включенными в состав полимерной цепочки отдельными фрагментами Ан-Mn звеньев, что является причиной замедленных окислительно-восстановительных процессов в образовавшемся полимере.

Можно сделать вывод, что все условия ЭС в данном случае влияли на скорость, количество образованного продукта, его морфологию и в конечном счете — на его свойства. После ЦВА в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> были проведены зарядно-разрядные испытания и рассчитаны C<sub>уд</sub> для исследуемых материалов.

Расчеты, проведенные из данных разрядных времен показали, что в полученном ряду материалов максимальную C<sub>уд</sub> 448 мФ/см<sup>2</sup> показал К2, который на первых циклах ЭС не был в лидерах по скорости ЭС (рис. 1), но к 50 циклу, постепенно увеличивая скорость и образуя свою особую морфологию, догнал лидеров и показал при разрядных расчетах максимальное значение C<sub>уд</sub>. Остальные исследованные композитные материалы составили группу с меньшими значениями C<sub>уд</sub>. Среди них К3, который показал с первых циклов хорошие скорости ЭС (рис. 1), но, возможно, высокому значению C<sub>уд</sub> мешает плотная морфология образца, что может служить значительной помехой для доступа электролита при редокс — процессах.

### 3.4. РФЭ спектры

Согласно рис. 6 (спектр O1s) для К1 (ПАни на АГФ) основной пик O1s показывает энергию свя-

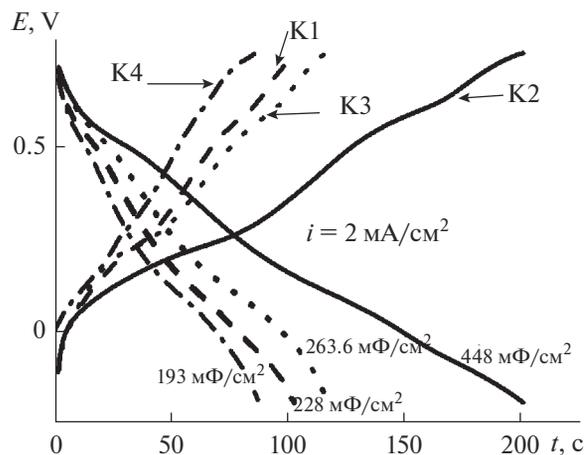


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для полученных композитных материалов после ЭС. 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

зи 531.6 эВ. Для трех других композитных материалов (К2, К3 и К4) кислородные связи сдвигаются в сторону более высоких энергий. Эти спектры могут быть разложены на три составляющие: 531.7, 532.1 и 532.3 эВ. Согласно данным [12] они характеризуют наличие Mn(II), Mn(III), Mn(IV).

Это является следствием окисления Mn(II) в MnO<sub>x</sub> при электрохимическом циклировании АГФ в среде MnSO<sub>4</sub> и осаждении этих окислов на поверхности АГФ. Считается, что средняя степень окисления Mn существенно не зависит от разных режимов [15] нанесения. Область Mn 2p (рис. 6б — Mn 2p) состоит из спин-орбитального дублета с Mn 2p<sub>1/2</sub>, имеющего энергию связи 653.8 эВ и Mn 2p<sub>3/2</sub> с энергией связи 642.1 эВ, которые характерны для смешанной валентности (Mn<sup>4+</sup> и Mn<sup>3+</sup>) [16]. Спектры N 1s приведены на рис. 6 (N1s). Широкие пики в спектрах указывают на то, что в пленках сосуществуют несколько структур, что явно является результатом более чем одного типа N. Каждый из этих спектров может быть разложен на четыре гауссовых пика с энергией связи 398.4; 399.5; 401.0 и 402.5 эВ. Пик около 399.5 эВ относится к аминному азоту полимера, в то время как два других пика при 401 и 402 эВ соответствуют положительно заряженному азоту. Пики на склонах спектров К3 и К4 могут быть приписаны иминоподобной структуре [N-], аминоподобным атомам азота [-NH-], протонированному имину [N<sup>+</sup>-] и протонированному амину [-NH<sup>+</sup>-] соответственно [18]. Сообщалось, что в результате сшивания полимерных цепей возникают циклические виды азота, которые имеют энергию связи, близкую к протонированному имину (401.3 эВ [18]), поэтому пик при 401.0 эВ (рис. 6 N1s) должен перекрываться с сигналом протонированного имина и циклического азота. Взаимодействие цепочек с происходит пре-

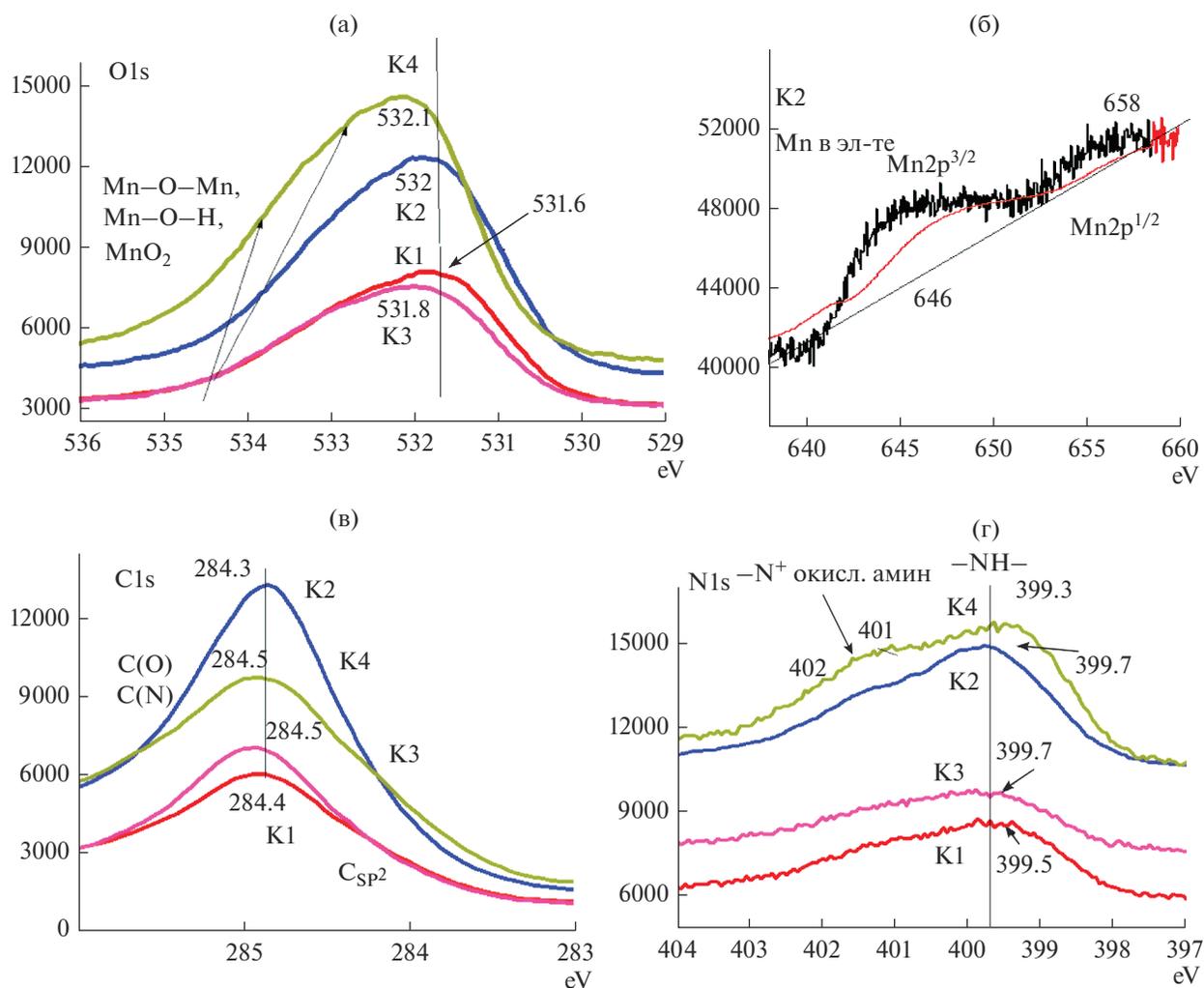


Рис. 6. РФЭ спектры O1s, C1s, N1s, Mn2p для электроактивных покрытий K1, K2, K3 и K4.

имущественно в хиноидных фрагментах с помощью  $MnO_x$  и может приводить к сшивке [12, 17]. Соответственно, больше протонирования происходит на иминном азоте полимерной цепи в гибридной пленке, чем в ПАни, что сравнимо с разным протонированием уровня аминного азота. Пик около 399.4 эВ относится к аминному азоту полимера, тогда как два других пика при 400.5 и 402.5 эВ соответствуют положительно заряженному азоту. Эти две различные среды при  $>400$  эВ могут быть интерпретированы как поляронное и биполяронное состояния соответственно. Уровень допирования часто определяется как отношение площадей пиков  $>400$  эВ по отношению к общему азоту [17, 18]. Разделение ЦВА (рис. 4) на две группы также связано с уровнем взаимодействия Mn с ПАни, в которых атомы N по-разному координируются с  $MnO_x$ . Спектры C1s для всех композитных материалов очень близки (рис. 6 C1s). Из этого следует, что образование координационных связей ПАни с поверхностью элект-

трода ( $AGF-MnO_x$ ) происходит в основном за счет взаимодействия атомов N (ПАни) и атомов O ( $MnO_x$ ), атомы C в какой-либо координации ПАни с поверхностью электрода практически не задействованы.

Исследование сохранения электрохимической активности композитных материалов было проведено циклированием в количестве 1000 циклов в 1 М  $H_2SO_4$  и последующим сравнением начального и конечного значений площади ЦВА и данных зарядно-разрядных времен. Полученные выводы приведены на рис. 7. Наиболее устойчивыми показали себя K2 и K3, потеряв по 6% первоначальной емкости. Наименее устойчив оказался композит K1, потеряв 11%.

#### 4. ВЫВОДЫ

Было обнаружено, что наноструктура ПАни  $MnO_x$ , четко наблюдаемая с помощью сканирующей

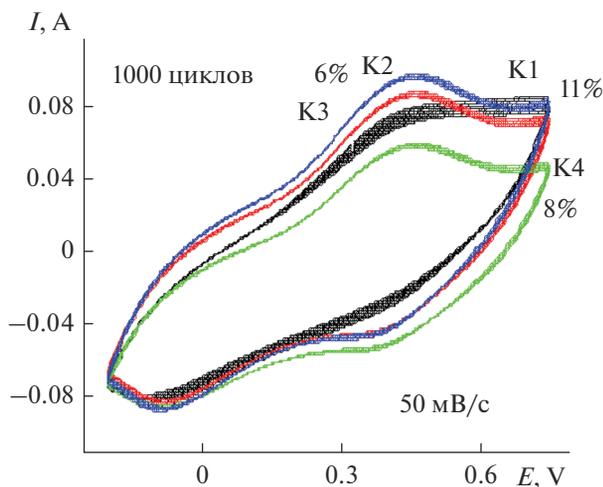


Рис. 7. ЦВА композитных покрытий после 1000 циклов в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $v = 50$  мВ/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prasad K.R., Munichandraiah N. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A1393.
2. Prasad K.R., Munichandraiah N. // J. Power Sources. 2002. V. 112. P. 443.
3. Fusalba F., Gouerec P., Villers D., Belanger D. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A1.
4. Prasad K.R., Miura N., Polyaniline-MnO<sub>2</sub> // Electrochem. and Solid-State Letters. 2004. V. 7(11). P. A425.
5. Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21337. <https://doi.org/10.1039/c5ta06958k>
6. Xiea Yi., Yanga Ch., Chena P., Yuana D., Guoa K. // J. Power Sources. 2019. V. 425. P. 1.
7. Dai Yi., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li Ch. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21337.
8. Feng X., Li Y., Chen G., Liu Z., Ning X., Hu A., Tang Q., Chen X. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // Current Opinion in Electrochemistry. 2017. V. 4. P. 133.
9. Radhamani A.V., Surendra M.K., Ramachandra Rao M.S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 450. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.081>
10. Jaidev Jafri R.I., Kumar M.A., Ramaprabhu S. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17601.
11. Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
12. Sun L.-J., Liu X.-X., Lau Kim K.-T., Chen L., Gu W.-M. // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. P. 3036.
13. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Дремova Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Ефимов О.Н., Ионов С.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 195–203. [Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Dremova N.N., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Efimov O.N., Ionov S.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 321–329.] <https://doi.org/10.1134/S2070205119020023>
14. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Кабачков Е.Н., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 8. С. 948. [Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // Russian J. Electrochemistry. 2019. V. 55. № 8. P. 745.] <https://doi.org/10.1134/S1023193519080020>
15. Hu Ch.-Ch., Wang Ch.-Ch. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 (8). P. A1079.
16. Chigane M., Ishikawa M. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 47. P. 2246.
17. Goswami S., Maitia U.N., Maitia S., Nandy, S., Mitrab M.K., Chattopadhyay K.K., Zhang X., Ji L., Zhang S., Yang W. // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 1017.
18. Cruz-Sily R., Romero-García J., Angulo-Sánchez J.L., Flores-Loyola E., Díaz J.A. // Polymer. 2004. V. 45. P. 4711.

шего электронного микроскопа, сильно зависит от вида осаждения и преобразования в ходе циклирования сульфата марганца. Оксиды марганца, приготовленные в разных режимах, определяют скорость ЭС ПАни и в дальнейшем морфологию образующегося продукта. В результате максимальное значение  $S_{уд}$  показал композитный материал К2, который был получен в ЭС на поверхности АГФ, модифицированной оксидами Mn. Он же показал практически максимальную устойчивость при длительном циклировании.

Композитные материалы, исследованные в данной работе, могут быть перспективными материалами для будущих электроактивных покрытий и в качестве анодных компонентов для электрохимических суперконденсаторов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием 0089-2019-0010.

Работа (частично) выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ЭФФЕКТ ОКСИДА ЦИНКА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. Т. Р. Асламазова<sup>1</sup>, \*, В. А. Котенев<sup>1</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>1</sup>,  
В. А. Ломовской<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.10.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Методом внутреннего трения исследованы области локальной неупругости в латексных эластичных полимерах, не наполненных и наполненных порошком оксида цинка в сопоставлении с металлическим цинком. Исследования проведены в широком температурном интервале от  $-150$  до  $50^\circ\text{C}$  методом свободно затухающих крутильных колебаний. На спектрах внутреннего трения полимеров обнаружено несколько диссипативных потерь разной интенсивности, расположенных в разных температурных областях. Установлено снижение интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации при наполнении в обоих случаях. При этом в присутствии порошка цинка обнаружено расширение области температуры стеклования за счет положительных температур, а в присутствии оксида цинка – сужение этой области – за счет низкотемпературного участка. Кроме  $\alpha$ -релаксации, обнаружен еще один менее интенсивный процесс  $\beta$ -релаксации. При введении оксида цинка в полимер наблюдается снижение его интенсивности. Получены температурные зависимости частоты колебательного процесса, на основании которых установлены области неупругости и их изменение при наполнении. Проведен теоретический анализ влияния наполнителей на физико-механические характеристики процессов релаксации. При отрицательных температурах выявлено несколько процессов  $\mu$ -релаксации, интенсивность которых зависит от наполнителя.

*Ключевые слова:* релаксация, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, неупругость, порошок окиси цинка

DOI: 10.31857/S0044185621030062

## ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы обычно состоят из матрицы, армированной наполнителями. Наполнитель определяет прочность, жесткость и деформируемость материала, а матрица обеспечивает монолитность материала, передачу напряжения в наполнителе и стойкость к различным внешним воздействиям.

Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Многие композиты превосходят традиционные материалы и сплавы по своим механическим свойствам и в то же время они легче. Использование композитов обычно позволяет уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее механических характеристик.

В качестве наполнителей полимерных композиционных материалов используется множество различных веществ, в т.ч. металлы, керамика, стекла, пластмассы, углерод и т.п. Нерастворимые минеральные наполнители в большинстве случаев вводятся в лакокрасочные материалы (ЛКМ) для экономии пигментов и для придания этим материалам особых свойств, например повышенной прочности, кислотостойкости, огнестойкости и т.д., т.е. несут целевую нагрузку [1].

В качестве неорганического наполнителя широко используются оксид цинка, нерастворимый в дисперсионной среде и способный образовывать с пленкообразователями защитные, декоративные и декоративно-защитные покрытия. Оксид цинка не токсичен и входит в состав многих лакокрасочных материалов как белый пигмент [1].

Интерес к оксиду цинка вызван также тем, что он является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $3.36$  эВ. Его теплопроводность составляет  $54$  Вт/(м К). Естествен-

ное смещение стехиометрического отношения в сторону обогащения кислородом придает ему электронный тип проводимости. При нагревании оксид цинка меняет цвет: белый при комнатной температуре, оксид цинка становится желтым. Это объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю область видимого спектра [2].

Актуально использование оксида цинка в качестве защиты от вредного воздействия УФ лучей. И хотя этот аспект в большей степени относится к медико-биологическим вопросам, возможно применение композиционных пленкообразующих систем с участием оксида цинка для модифицирования тканей для камуфляжей и покрытий типа “стелс”, невидимых в широком диапазоне частиц [3, 4].

Как и другие цинковые неорганические пигменты, оксид цинка способствует уменьшению или предотвращению коррозии металлов. Лакокрасочное покрытие, в составе которого присутствует оксид цинка, устойчиво к воздействию влаги, а также нефтепродуктов и органических растворителей. Цинковую краску можно наносить непосредственно на ржавчину, причем без предварительной обработки металла. Такая краска обладает высокой прочностью к истиранию и повышенной стойкостью к механическим воздействиям [5–7].

Фотокаталитическая активность оксида цинка широко используется для создания самоочищающихся поверхностей, бактерицидных композиционных покрытий для стен и потолков в больницах и др. [8].

Полимерное связующее в таких композиционных составах должно отвечать ряду эксплуатационных механических и прочностных характеристик, обеспечивающих требуемое качество покрытия и снижающих отрицательный эффект минерального наполнителя на его прочность, сопровождающееся растрескиванием и отслаиванием краски от поверхностей.

Хорошо известно об использовании акрилатных полимерных материалов в качестве связующего в композиционных покрытиях. В связи с этим важным аспектом исследования и разработки новых композиционных полимерных материалов является анализ эффекта неорганического наполнителя (в частности, оксида цинка) на физико-химические свойства эластичных полимеров, введение которого может изменить его пленкообразующую способность [9].

В работах [10–13] рассматривается метод динамической механической релаксационной спектроскопии для исследования эластичных свойств алкил(мета)акриловых полимеров, в основе кото-

рого лежит анализ изменения его релаксационного поведения при введении наполнителя.

Ранее в работах [14–16] была показана возможность анализа изменения релаксационного поведения эластичных полимеров в присутствии и при введении металлических порошков железа [14, 15, 17] и цинка [18, 19] с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [10–13]. При исследовании спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты колебательного процесса показано изменение температуры стеклования и неупругости полимерного материала при наполнении порошками в зависимости от эластичности и функциональности полимера.

В данной работе проводится исследование влияния оксида цинка и высокодисперсного порошка цинка на физико-механические свойства акриловых эластомеров с целью установления областей их локальной неупругости.

Для достижения поставленной цели изучено изменение интенсивности и положения максимумов диссипативных потерь процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в ненаполненных и наполненных системах в интервале температур от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$  с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [10–13]. С учетом спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты колебательного процесса проведен теоретический анализ диссипативных процессов релаксации, на основе которого установлены области неупругости композитных полимеров в сопоставлении с ненаполненными полимерами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования эффекта порошка оксида цинка на свойства полимера был использован алкил(мет)акрилатный латексный полимер с температурой стеклования ( $T_{\text{ст}}$ )  $5^\circ\text{C}$ , далее именуемый как АК1. Для сопоставления с эффектом порошка металлического цинка использован карбоксилсодержащий стирол-акрилатный латексный сополимер с температурой стеклования ( $T_{\text{ст}}$ )  $10^\circ\text{C}$ , далее именуемый как ЭКО1. Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составила  $\sim 30$  и  $50\%$ , соответственно.

Средний размер частиц латексов и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьируется от 10 до 100 нм.

Значение pH латексов, измеренное с использованием pH-метра MP220 (Mettler Toledo), составило примерно 7.5.

Порошок оксида цинка марки Ч ГОСТ10262-73 вводился при концентрации 1 мас. %. Размер ча-

стиц порошка оценивали на микроскопе Олимпус SZX16 с увеличением в 300 раз с фотографированием его индивидуальных частиц на фоне калибрационной решетки с шагом 10 мкм. Минимальный размер оценивается в 20 мкм с последующий их агрегацией.

Мелкозернистый порошок цинка (пудра) фирмы ООО “Индустрия” марки ПЦ1 с размером частиц от 0.1 до 8 мкм вводился при концентрации 1 мас. %. Размер частиц порошка подтвержден данными электронных микрофотографий наполненной полимерной пленки, полученной с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

Пленки готовили отливом до и после наполнения полимерной дисперсии на тефлоновой подложке: формирование пленок на основе ЭКО1 проводили при предварительном разбавлении латекса до концентрации латекса АК1.

Оценка модуля сдвига и дефекта модуля проведена на основе анализа температурной зависимости частоты колебательного процесса в температурном интервале от  $-150$  до  $+50$  °С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний на горизонтальном крутильном маятнике с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [10–13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект порошка оксида цинка изучен с учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера.

При сопоставлении микроскопических данных на рис. 1а и 1б обнаруживается гораздо больший размер частиц оксида цинка, причем при рассмотрении его под микроскопом обнаруживается значительное стремление к агрегации частиц на поверхности подложки (в).

Известно, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анализе реакции отдельных структурно-кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [20, 21], может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера. Вследствие больших размеров подвижность полимерной цепи невелика. Поэтому изменение температуры вызывает в случае высокоэластич-

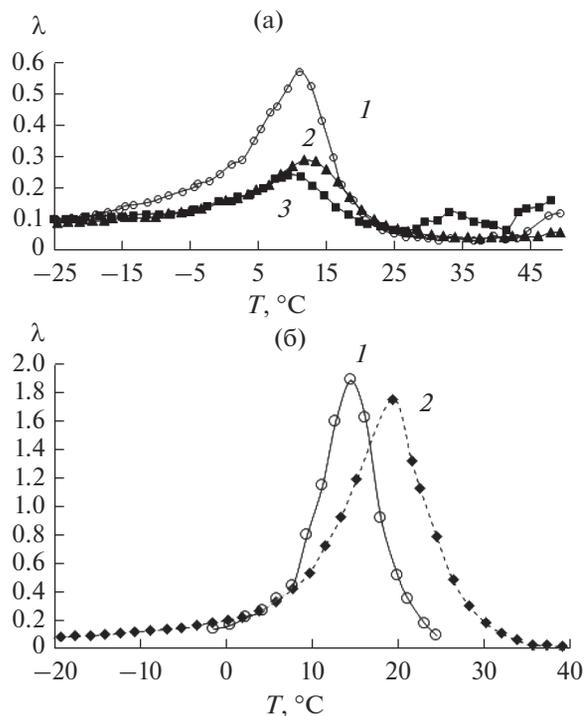


Рис. 1. Спектры внутреннего трения в полимерных композитах АК1–оксид цинка (а) и ЭКО1–порошок цинка (б) в отсутствии (кривые 1) и присутствии наполнителей: кривые 2 (1%), кривая 3 (2%).

ного полимера главным образом перегруппировку звеньев, т.е. изменение конформации цепей. Отсюда следует, что введение активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения в области температуры стеклования при температурах  $-25$  до  $50$  °С в полимерах, не наполненных и наполненных порошками оксида цинка и металлического цинка. Из спектров внутреннего трения (рис. 1а, 1б) следует, что интенсивность диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации в обоих случаях снижается в наполненных полимерах. Это может явиться следствием нарушения межмолекулярных связей в наполненных полимерах и образования новых релаксационных структур с участием поверхности как оксида цинка, так и металлического порошка, и поверхностных групп полимера.

Аналогичные данные были получены ранее при изучении эффекта металлических порошков железа на диссипативные процессы в высокоэластичных акриловых полимерах [14–16].

На рис. 1а видно сужение области температуры стеклования АК1 за счет низкотемпературного участка от  $-15$  до  $3$  °С и незначительное повышение температуры  $T_g$  в ряду  $11.2$ ;  $12.0$  и  $11.4$  °С,

соответствующей наполнению оксидом цинка в ряду 0; 1 и 2%. Столь незначительное увеличение температуры стеклования  $T_g$  можно связать с высокой эластичностью полимера, которая в некоторой степени компенсирует эффект нарушения межмолекулярных связей в присутствии наполнителя при температурах от 3 до 25°C. Даже столь слабое увеличение температуры стеклования  $T_g$  свидетельствует о снижении температуры стеклования, означая увеличение неупругости наполненной системы.

В случае высокоэластичного полимера АК1 обнаружен процесс  $\beta$ -релаксации в узком температурном интервале, при температурах от -6 до 3°C обусловленный сегментальной подвижностью макроцепей высокоэластичного полимера. При наполнении полимера оксидом цинка интенсивность процесса  $\beta$ -релаксации снижается, сдвигаясь в область положительных температур от -2 до 4°C, что подтверждает нарушение межсегментального взаимодействия макромолекул.

Как следует из рис. 1б, в присутствии порошка цинка наблюдается очевидное расширение области эластичности полимера в направлении положительных температур. При наполнении системы наблюдается ощутимое смещение температуры стеклования от 14.6 до 19.6°C, свидетельствуя о увеличении области неупругости (эластичности) полимера ЭКО1 в присутствии порошка цинка. Увеличение температуры стеклования можно связать с возникновением релаксационных структур в результате взаимодействия карбоксильных групп полимера и поверхностных групп окисной пленки высокодисперсных порошков металла [14, 16–18].

Аналогичное смещение области температуры стеклования на спектрах внутреннего трения акрилатных полимеров при наполнении системы высокодисперсным порошком железа в высокотемпературную область обнаружено в работах [14, 15, 17].

Таким образом, основываясь на экспериментальных данных можно говорить о различном механизме взаимодействий в системе полимер-наполнитель, соответствующим формированию новых релаксационных структур на основе взаимодействия компонентов композита, с одной стороны, и с другой, нарушения межмолекулярных взаимодействий в полимере. При наполнении эластичных полимеров оксидом цинка и высокодисперсным металлическим цинком удается обнаружить особенности эффектов в обоих случаях.

На спектрах внутреннего трения в области температур выше температуры стеклования  $T_g$  характер зависимостей различается в присутствии оксида цинка и порошка цинка. Это проявляется в виде максимумов локальных диссипативных процессов релаксации в случае оксида

цинка и их отсутствии – в случае металлического порошка. Природа локальных процессов при этих температурах в настоящее время недостаточно изучена. Однако наблюдаемые на спектре максимумы в присутствии оксида цинка (кривая 3) подтверждают возможность нарушения межмолекулярных взаимодействий в этом случае, сопровождающегося формированием другой релаксационной структуры.

Таким образом в области температур стеклования от -25 до 50°C различие в механизме взаимодействия поверхностей оксида цинка и металлического наполнителя проявляется в особенностях протекания диссипативных процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации.

На рис. 2а, 2в представлены температурные зависимости частоты колебательного процесса свободных затухающих крутильных колебаний в полимерах АК1 и ЭКО1, не наполненных и наполненных оксидом цинка и порошком цинка, при температурах от -50 до 50°C.

Из рис. 2 следует, что диссипативный процесс внутреннего трения в ненаполненных и наполненных полимерах имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига  $G$  в обоих случаях. Резкое падение модуля сдвига  $G$  в области температуры стеклования, так называемый дефект модуля материала  $\Delta G$  [5–7], характеризует степень неупругости полимера.

Так как модуль сдвига системы  $G = \rho v^2$  ( $\rho$  – плотность полимерной системы), то можно сопоставить величину модуля для ненаполненных (кривые 1) и наполненных систем (кривые 2, 3). С повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу  $\alpha$ -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса.

Наличие дефекта модуля  $\Delta G$  проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля сдвига при повышении температуры исследуемой латексной полимерной системы. Величина дефекта модуля  $\Delta G$  позволяет характеризовать упругие свойства системы. При меньших значениях  $\Delta G$  полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

В качестве примера на рис. 2б, 2г представлена оценка дефекта модуля  $\Delta G$  по отрезку, отсекаемому касательными к кривой зависимости при более детальном масштабировании ординаты частоты. Величина  $\Delta G$  пропорциональна отношению  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1)$ , где  $v_1, v_2$  – значения ча-

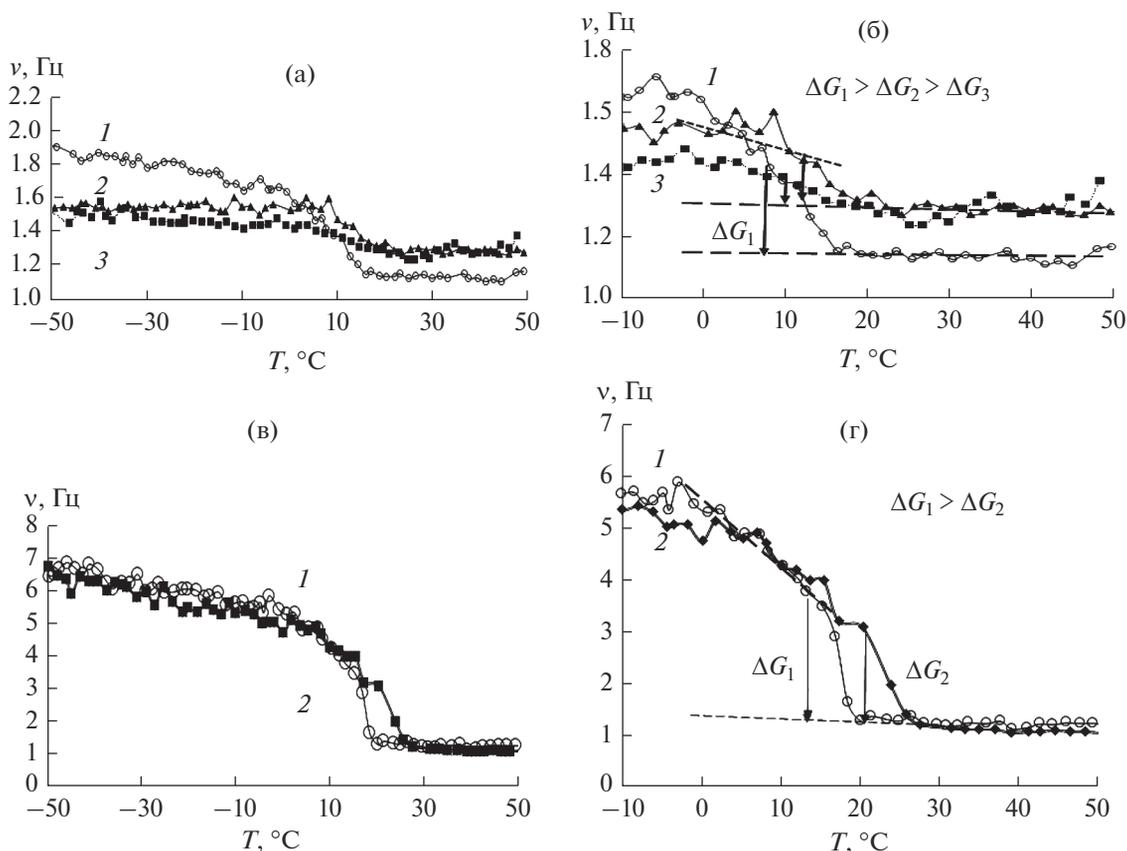


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости в полимерных композитах АК1–оксид цинка (а, б) и ЭКО1–порошок цинка (в, г) в отсутствии (кривые 1) и присутствии наполнителей: кривые 2 (1%), кривая 3 (2%).

стоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Как следует из рис. 2г, дефект модуля наполненного высокодисперсным порошком цинка полимера ЭКО1  $\Delta G_2$  (кривые 2) несколько ниже, чем ненаполненного полимера  $\Delta G_1$  (кривые 1). С учетом экспериментальных данных о соотношении  $\Delta \nu / \Delta T$  установлено, что снижение дефекта модуля полимера  $\Delta G$  пропорционально в ряду: ненаполненный полимер – полимер с порошком цинка примерно в соотношении 0.45 : 0.31 соответственно.

Дальнейший рост температуры приводит к одинаковому значению модуля сдвига. Температурно-частотные зависимости, полученные для полимера ЭКО1, подтверждают возникновение молекулярных связей полимера с поверхностью порошка цинка, свидетельствуя о его снижении в присутствии наполнителя.

Что касается температурно-частотных зависимостей для полимера АК1 (рис. 2б), то при масштабировании ординаты частоты, соответствующим рис. 2г, кривые зависимости для ненаполненного и наполненного порошком оксида

цинка (1 и 2%) соответствуют данным по спектрам на рис. 1. Хотя значения дефекта модуля во всех трех случаях достаточно близки, его графическая оценка позволяет рассматривать соотношение дефектов модуля  $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$ , соответствующее кривым зависимостей для полимера АК1 в присутствии различных концентраций оксида. Это указывает на то, что в его присутствии формирование релаксационных структур также протекает с нарушением межмолекулярных взаимодействий в присутствии наполнителя и образованием новых релаксационных структур в результате взаимодействия полимер-наполнитель. Различие в проявлении эффекта в этом случае можно связать, помимо большей эластичностью полимера, с одной стороны, и, с другой, с более высоким размером частиц минерального наполнителя по сравнению с высокодисперсным порошком цинка.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможностях применения метода динамической релаксационной спектроскопии для описания протекания диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, дают понимание причин изменения дефекта модуля материала (расшире-

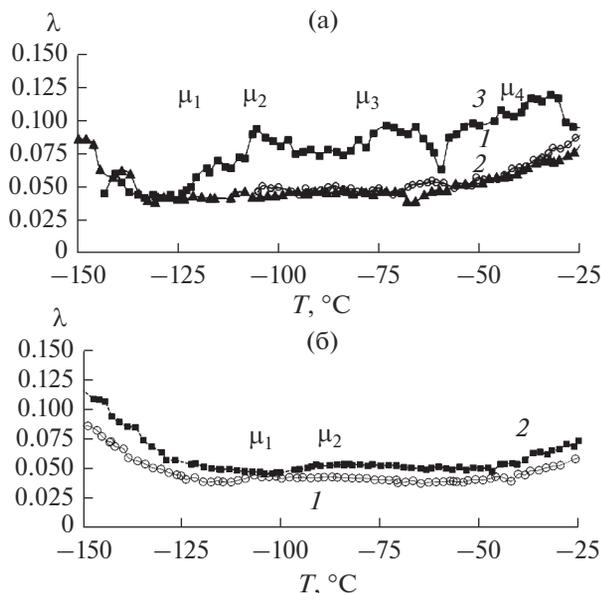


Рис. 3. Спектры внутреннего трения в полимерах АК1 (а) и ЭКО1 (б) при температурах от  $-150$  до  $-25^\circ\text{C}$  в отсутствии (кривые 1) и присутствии наполнителей: 2(а) (1%), 3(а) (2%) – оксид цинка; 2(б) (1%) – порошок цинка.

ния или сжатия области эластичности) и изменения области неупругости полимерной системы.

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения при температурах  $-150$  до  $-25^\circ\text{C}$  в полимерах, не наполненных и наполненных порошком оксида цинка (рис. 3а) и цинка (рис. 3б).

Видно, что интенсивность локальных диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах в обоих случаях значительно ниже интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации. Проведенное масштабирование оси внутренних потерь  $\lambda$  позволяет сопоставить характер проявления локальных процессов, протекающих в обоих полимерах в присутствии порошка оксида цинка и металлического порошка.

Как следует из рис. 3б, осязательного эффекта порошка цинка при концентрации 1% на интенсивность процесса  $\mu$ -релаксации в полимере ЭКО1 не обнаружено. Хотя значения внутреннего трения в ненаполненном и наполненном полимере близки по интенсивности, можно отметить их большее значение в присутствии порошка цинка. Это может указывать на некоторое усиление релаксационных  $\mu$ -процессов при замораживании наполненной полимерной системы.

Изображение локальных процессов  $\mu$ -релаксации, протекающих в высокоэластичном полимере АК1 при отрицательных температурах, представлен на рис. 3а. В отличие от ЭКО1, характеризующегося более высокой температурой стеклования, усиление релаксационных  $\mu$ -про-

цессов в присутствии оксида цинка при концентрации 1% не обнаружено, что выражается в положении кривых 1 и 2 при его концентрации 0 и 1% соответственно. При увеличении концентрации оксида цинка до 2%, становится очевидным изменение релаксационной структуры композита, сопровождающееся ростом интенсивности диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации. Можно выделить, по крайней мере, четыре максимума локальных процессов  $\mu$ -релаксации при температурах  $-113$ ,  $-105$ ,  $-72$  и  $-45^\circ\text{C}$ , соответственно, которые представлены на рис. как  $\mu_1$ -,  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - и  $\mu_4$ -максимумы.

Литературные данные о наличии в структуре полимера (в частности, гидрофильных латексных полакрилатных пленок и покрытий) определенного количества связанной молекулярной воды [22–24] позволяют объяснить природу локальных диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации, обнаруживаемых на спектрах внутреннего трения при отрицательных температурах.

Исследование возможных кластерных форм воды показало [25], что при температуре ниже 273 К вода может присутствовать в структуре полимера в воде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы  $J_h$ ; кубической кристаллической формы  $J_c$  и аморфной или стеклообразной фазы  $J_{LDA}$ . Кристаллическая кластерная  $J_h$ -форма воды является относительно термостабильной, тогда как  $J_c$  и  $J_{LDA}$  являются термодинамически нестабильными. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед  $J_c$  образуется при температурах от  $-140$  до  $-120^\circ\text{C}$  и при повышении температуры до интервала от  $-120$  до  $-70^\circ\text{C}$   $J_c$ -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую  $J_h$ -фазу. Кроме  $J_c$ -фазы в  $J_h$ -фазу превращается и аморфная  $J_{LDA}$ -фаза в области температур от  $-120$  до  $-110^\circ\text{C}$ .

Как следует из рис. 3а, для высокоэластичного полимера АК1, наполненного порошком оксида цинка, можно выделить области проявления локальных диссипативных процессов  $\mu_c$ -,  $\mu_{LDA}$ - и  $\mu_h$ -процессов релаксации, соответствующие образованию всех трех форм воды при упомянутых выше температурах  $-113$ ,  $-105$ ,  $-72$  и  $-45^\circ\text{C}$ .

Возрастание интенсивности всех трех процессов  $\mu_c$ ,  $\mu_{LDA}$  и  $\mu_h$  при наполнении полимера указывает на нарушение межмолекулярных связей в полимере в присутствии наполнителя при отрицательных температурах. Это также соответствует повышению частоты  $\nu$  свободных затухающих крутильных колебаний на рис. 2а, возбуждаемых в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

**Таблица 1.** Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов\*, протекающих в ненаполненном (1) и наполненном (2) полимере\*\*

Полимер	Релаксационный процесс	$\lambda_{\max}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\max}, \text{c}$	$U, \text{кДж/моль}$
АК1**	$\alpha_{\max 1}$	0.56	11.3	5	65.2***
	$\alpha_{\max 2}$	0.27	11.8	5	67.3
	$\alpha_{\max 3}$	0.22	11.4	5	67.1
	$\beta_{\max 1}$	0.27	-1-2	5	67.2***
	$\mu_{\max 2-1}$	0.062	-140	5	21.4
	$\mu_{\max 3-1}$	0.069	-115.0	0.01	28.1
	$\mu_{\max 3-2}$	0.094	-105.7	0.01	29.8
	$\mu_{\max 3-3}$	0.095	-71.5	0.01	35.9
	$\mu_{\max 3-4}$	0.120	-28.5	0.01	43.6
ЭКО1	$\alpha_{\max 1}$	1.88	14.6	5	66.3
	$\alpha_{\max 2}$	1.72	20.1	5	67.2
	$\mu_{\max 1}$	0.043	-87	0.01	32.0
	$\mu_{\max 2}$	0.054	-83	0.01	32.7

\* Обозначение индекса: 1 – без наполнителя; 2, 3 – с наполнителем; \*\* формирование пленок проводили без разбавления латексного связующего; \*\*\* Значение  $U$  процессов  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации в разбавленном латексном связующем равно соответственно 55.8 и 50 кДж/моль при  $-83^\circ\text{C}$  [18].

Выделить области проявления процессов  $\mu_c$ -,  $\mu_{\text{LDA}}$ - и  $\mu_h$ -релаксации в ненаполненном и наполненном полимере ЭКО1 нет возможности из-за низкой интенсивности процессов. Наличие металлического наполнителя может приводить к разрушению релаксационной структуры, что проявляется в виде широкой области повышения интенсивности максимумов локальных диссипативных  $\mu$ -процессов релаксации при температурах от  $-102$  до  $-56^\circ\text{C}$ , более выраженного по сравнению с ненаполненной системой, указывая на большую активность макроцепей в присутствии высокодисперсного порошка цинка.

В табл. 1 представлены физико-химические и физико-механические характеристики всех диссипативных процессов, на основании которых произведен расчет их энергии активации.

Расчет энергии активации релаксационных процессов основан на их теоретическом анализе, проведенном с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [12,

13]. Для этого случая должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (1)$$

где  $\tau$  – время релаксации в максимуме диссипативных потерь (то есть – при значениях  $\lambda_{\max}$  для всех процессов), с;  $\omega$  – циклическая частота,  $\text{c}^{-1}$ .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса (2):

$$\tau = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (2)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный коэффициент,  $U$  – энергия активации, кДж/моль.

Из соотношений (1) и (2) следует соотношение (3):

$$\omega\tau_0 \exp(U/RT) = 1, \quad (3)$$

преобразование которого приводит к соотношению 4 расчета энергии активации:

$$U = RT \ln(1/\omega\tau_0). \quad (4)$$

Учитывая связь коэффициента  $\tau_0$  и частоты колебательного процесса кинетического элемента на дне потенциальной ямы

$$\tau_0 = 1/\nu, \quad (5)$$

и температурную зависимость энергии колебаний

$$h\nu = kT, \quad (6)$$

где  $h$  – постоянная Планка, Дж/с;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К), получаем окончательную форму для расчета энергии активации процессов, имеющих релаксационную природу ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ):

$$U = RT \ln(kT/h\nu). \quad (7)$$

Как следует из таблицы, значения энергии активации релаксационных процессов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ), обнаруженные на спектре внутреннего трения исследуемой системы, коррелируют с температурным положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения и при гораздо меньшей интенсивности характеризуется малой величиной, не оказывающей практического влияния на упругость всей системы в целом.

Теоретический расчет показывает, что энергия активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации процесса выше, чем  $\mu$ -процесса, подтверждая участие звеньев цепей и/или самих цепей в  $\alpha$ -релаксации и сегментов макромолекул в  $\beta$ -релаксации, тогда как в случае  $\mu$ -релаксации участвуют функциональные (например, гидроксид- или карбоксид-) группы полимера. Наблюдается также некоторое увеличение энергии активации  $\alpha$ -релаксации в наполненных системах, что можно связать с образованием релаксационных структур с участием поверхности металла.

Сопоставление энергии активации процесса  $\alpha$ -релаксации в ненаполненном высокоэластичном латексном полимере АК1, пленку которого формировали без разбавления ( $U$ ), с процессом в латексе при его разбавлении ( $U_p$ ), [18], показывает необходимость более высокой энергетической работы для его протекания в неразбавленном полимере.

Высокоэластичность полимера определяет особенности протекания диссипативных процессов не только при температуре стеклования, но и при отрицательных температурах, что проявляется в характере кривых спектров внутреннего трения при отрицательных температурах.

Как также следует из табл. 1, при формировании пленок из неразбавленного высокоэластичного латексного полимера АК1 и разбавленного до концентрации первого латексного полимера ЭКО1 значения энергии активации  $\alpha$ -релаксации характеризуются достаточно близкими значениями, что можно объяснить природой полиакрилатов с идентичной подвижностью звеньев цепей и/или самих цепей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что с привлечением анализа спектров внутреннего трения удастся установить и сопоставить области релаксационной активности в широком диапазоне температур от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$  в акриловых полимерах, не наполненных и наполненных оксидом цинка и высокодисперсным порошком цинка.

Для латексных систем феноменологический механизм локальных диссипативных потерь достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса.

Наблюдаемые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -процессы характеризуются релаксационным механизмом внутреннего трения, а локальные диссипативные  $\mu$ -процессы – фазовым.

Показано снижение интенсивности процессов  $\alpha$ -релаксации в наполненных системах по сравнению с ненаполненными системами, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей в их присутствии.

Одновременно обнаружено различие в проявлении эффекта порошка оксида цинка и высокодисперсного порошка цинка как на процесс  $\alpha$ -релаксации в области температуры стеклования, так и  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах.

В присутствии высокодисперсного порошка цинка на спектрах внутреннего трения обнаружен рост температуры стеклования при переходе от ненаполненного к наполненному полимеру. Сдвиг максимума интенсивности диссипативного процесса  $\alpha$ -релаксации в положительную температурную область свидетельствует об образовании новых релаксационных структур с участием поверхности цинка.

В случае оксида цинка, характеризующегося большим размером частиц по сравнению с высокодисперсным порошком цинка, существенного сдвига максимума интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации в высокоэластичном полимере при той же концентрации не наблюдалось. Однако обнаружено сужение области температуры стеклования, соответствующего процессу  $\alpha$ -релаксации, на температурном участке от  $-20$  до  $-6^\circ\text{C}$ . Это может указывать на изменение характера релаксационных структур в этом интервале температур.

В случае высокоэластичного полимера АК1 обнаружен процесс  $\beta$ -релаксации, обусловленный сегментальной подвижностью макроцепей эластичного полимера. При его наполнении порошком оксида цинка интенсивность процесса  $\beta$ -релаксации существенно снижается, сдвигаясь в область положительных температур, свидетельствуя о нарушении межсегментальных молеку-

лярных взаимодействий, аналогично смещению области  $\alpha$ -релаксации в полимере ЭКО1 в направлении положительных температур.

Наблюдаемые проявления эффектов наполнителей подтверждаются значениями энергии активации, рассчитанными на основе теоретического анализа, проведенного с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Значения энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -процесса выше, чем  $\mu$ -процесса, что указывает на участие в релаксации сегментов макроцепей большего размера, тогда как в случае  $\mu$ -релаксации участвуют функциональные группы эластомера. В случае порошка цинка имеет место некоторое увеличение энергии активации  $\alpha$ -релаксации в наполненной системе, т.е. наполнитель может оказывать влияние на диссипативный процесс, который связан с подвижностью структурных элементов, вызывающих появление  $\alpha$ -процесса на спектре внутреннего трения. Это можно объяснить нарушением межмолекулярных связей и нехимическим взаимодействием между латексной полимерной системой и наполнителем.

Для латексных систем феноменологический механизм локальных диссипативных потерь достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Отрицательный наклон кривой этой зависимости характеризует диссипативный процесс  $\alpha$ -релаксации как релаксационный. Установлено, что при использованных концентрациях наполнителей существенного изменения упругих характеристик до температур процесса  $\alpha$ -релаксации не обнаруживается.

В случае порошка цинка неупругость полимера возрастает при температурах выше температуры стеклования в ряду от ненаполненного полимера к наполненному полимеру за счет расширения пика  $\alpha$ -релаксации в положительную температурную область. Это вызывает расширение температурной области эластичности (неупругости).

В присутствии оксида цинка картина отличается. Дефект модуля снижается незначительно с увеличением концентрации наполнителя, что соответствует данным на спектрах внутреннего трения и можно объяснить высокими эластичными свойствами полимера и большим размером частиц наполнителя.

Экспериментальные данные позволяют объяснить также локальные диссипативные процессы  $\mu$ -релаксации, обнаруживаемые при отрицательных температурах, наличием в полимере (в большей степени в более гидрофильном АК1) определенного количества связанной молекуляр-

ной воды, замерзающей при температурах от  $-150$  до  $0^\circ\text{C}$ . Это сопровождается разрушением межмолекулярных связей, более выраженным в присутствии высокодисперсного металлического наполнителя.

Графическая оценка дефекта модуля в обоих случаях приводит к заключению о формировании различных релаксационных структур в присутствии оксида цинка и высокодисперсного порошка цинка. В присутствии оксида цинка формируются другие релаксационные структуры, что, по-видимому, связано с отсутствием функциональных групп полимера. Возможен также эффект большего размера частиц минерального наполнителя по сравнению с высокодисперсным порошком цинка.

Таким образом, полученные результаты позволяют объяснить расширение температурного интервала неупругости (эластичности) полимера в присутствии цинкового порошка и снижение области эластичности более гидрофильного полимера в присутствии оксида цинка как результат нарушения межмолекулярных взаимодействий и формирования новых релаксационных структур, различающихся в исследуемых композитных системах. Это сопровождается изменением физико-механических характеристик, как отдельных диссипативных процессов, так и всей системы в целом.

Наполнение системы оксидом цинка вызывает снижение неупругих свойств системы в низкотемпературной области температуры стеклования, тогда как введение цинкового порошка повышает неупругость (эластичность) полимера ее расширением в низкотемпературном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН. Госзадание: “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металлов – оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокompозитов”. Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

#### ОБОЗНАЧЕНИЕ

$\alpha, \mu$	Релаксационные процессы
$C$	Фазовый процесс
$d$	Диаметр частиц
$T$	Температура
$\lambda$	Внутреннее трение
$\nu$	Частота колебательного процесса
$G$	Модуль сдвига
$\Delta G$	Дефект модуля
$\rho$	Плотность полимерной системы

$\tau$	Время релаксации в максимуме диссипативных потерь
$\omega$	Циклическая частота
$\tau_0$	Предэкспоненциальный коэффициент
$U$	Энергия активации
$h$	Постоянная Планка
$k$	Постоянная Больцмана

## ИНДЕКСЫ

ст	Стеклование
$\alpha_{\max}$	Максимальные значения внутреннего трения и температуры, соответствующие $\alpha$ - и $\mu$ -релаксационным процессам
$\beta_{\max}$	
$\mu_{\max}$	

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках. Москва: Пэйнт-Медиа, 2012. С. 56. 104 с. ISBN 978-5-902904-10-6.
2. Каверинский В.С., Каверинский Д.В. // Лакокрасочные материалы и их применение: журнал. 2017. № 11. С. 38–42. ISSN 0130-9013.
3. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. // J. Applied Physics. 2005. V. 98. P. 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
4. Semaltianos N.G., Logothetidis S., Hastas N., Perrie W., Romani S., Potter R.J., Dearden G., Watkins K.G., French P., Sharp M. // Chemical Physics Letters. 2010. V. 484 (4–6). P. 283–289. <https://doi.org/2009.11.054> <https://doi.org/10.1016/j.cplett>
5. Petrunin M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A., Terekhova E.V., Maleeva M.A., Scherbina A.A., Kotenev V.A., Kablov E.N., Tsvadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. T. 50. № 6. P. 784. [Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Терехова Е.В., Малеева М.А., Щербина А.А., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 657.]
6. Petrunin M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A., Terekhova E.V., Maleeva M.A., Kotenev V.A., Kablov E.N., Tsvadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 1010. [Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Малеева М.А., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 656.]
7. Petrunin M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A., Gladkikh N.A., Terekhova E.V., Kotenev V.A., Kablov E.N., Tsvadze A.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. № 6. P. 964. [Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Gladkikh N.A., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 572.]
8. Ellmer K. (2011) Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives. In: Ginley D. (eds) Handbook of Transparent Conductors. Springer, Boston, MA. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_7)
9. Полимеризационные пленкообразователи. Под ред. Елисейевой В.И. Москва: Химия, 1971. С. 84. 214 с. УДК 667.612.64:678.7.
10. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолекулярное соединение. 1994. Т. 36(9). P. 1529–1535 [Bartenev G.M., Lomovskoy V.A., Lomovskaya N.Yu. // Polym. Sci., A. 1994. V. 36(9). P. 1273–1281 (In Russ.)]
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с. [Tager A.A. Fizikokhimiya polimerov (Physical Chemistry of Polymers), Moscow: Nauchnyi Mir, 2007, 545 p. (In Russ.)]
12. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34 [Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.V., Galushko T.V. // Materialovedenie. 2010. № 1. P. 29–34. (In Russ.)]
13. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310. [Valishin A.A., Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A. // Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of solids). 2011. V. 46. № 2. P. 299–310 (In Russ.)]
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 52(3). P. 246–256. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu. // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019. V. 52(3). P. 346–354. (In Russ.)] <https://doi.org/10.1134/S0040579519030023>
15. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021, в печати.
16. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Измерительная техника. 2019. Т. 62(8). С. 20–23. [Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu. // Measurement Techniques, pub. in Instrument Society of America (United States). 2019. V. 62(8). P. 20–23. <https://doi.org/10.1007/s11018-019-01678-y>]
17. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., and Tsvadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021, in press.
18. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 695–705 [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu. // Theoretical

- Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. № 6. P. 1205–1214].
19. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., Tsviadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021, in press.
20. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомол. соедин. 1994. Т. 36(9). С. 1529–1535 [*Bartenev G.M., Lomovskoy V.A., Lomovskaya N.Yu.* // Polym. Sci. A. 1994. V. 36(9). P. 1273–1281 (In Russ.)].
21. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29(1). С. 33–46 [*Lomovskoy V.A.* // Nauchnoe priborostroenie. 2019. V. 29(1). P. 33–46]. <https://doi.org/10.18358/nr-29-1-i3346> (In Russ/)]
22. *Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen et al.* // Pure and Applied Chemistry. 2013. V. 85. № 5. P. 1047–1078. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>
23. *Warren S.G.* // J. Applied Optics. 1984. V. 23(8). P. 1206–1211. <https://doi.org/10.1364/AO.23.001206>
24. *Murray B.J., Bertram A.K.* // J. Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 110. P. 136–145. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/cp/b802216j#!divAbstract>
25. *Gillan M.J., Alfè D., Bartók A.P., Csányi G.* // J. Chemical Physics. 2013. V. 139(24). P. 244–252. <https://doi.org/10.1063/1.4852182>

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77.051.5;544.478-03

### СИНТЕЗ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ PdNi И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. М. О. Сергеев<sup>1,\*</sup>, А. А. Ревина<sup>1,2</sup>, О. В. Суворова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: mihail-ol-sergeev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 22.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

В работе представлены результаты синтеза биметаллических наночастиц (НЧ) на основе переходных металлов Pd, Ni, Fe, восстановленных кверцетином в обратномицеллярном растворе (ОМР) H<sub>2</sub>O/АОТ/изооктан. Методом флуоресцентной спектроскопии показана возможность формирования биметаллической структуры НЧ Pd<sub>ядро</sub>Ni<sub>обол.</sub> в спектрах плазмонного резонанса которых в диапазонах длин волн, характерных для НЧ монометаллов, выявлено синергетическое усиление оптического поглощения. Исследование процесса адсорбции биметаллических НЧ на поверхность гамма-оксида алюминия доказало преимущество палладий-содержащих частиц со структурой Fe<sub>ядро</sub>/Pd<sub>обл.</sub>, полученной в результате целенаправленного восстановления в ОМР на поверхности крупных НЧ Fe атомов палладия, проявившееся в повышении эффективности адсорбции такой структуры за счет более прочного связывания с поверхностью носителя. Использование данного приема позволяет уменьшить количество дорогостоящего металла при производстве палладиевых наноконкомпозитов, существенно снижая производственные затраты.

**Ключевые слова:** обратные мицеллы, палладий, никель, железо, биметаллические наночастицы, кверцетин

**DOI:** 10.31857/S0044185621030219

#### ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие были разработаны различные методы синтеза биметаллических наночастиц и изучены их свойства. Биметаллические НЧ находят широкое применение в фотохимических, электрохимических и каталитических процессах [1, 2]. Повышение характеристик фотохимических процессов связано с наличием локализованных поверхностных плазмонов у НЧ и их влиянием на оптические и электрооптические свойства других веществ, что позволяет их применять в фотоэлектрохимических ячейках. Повышение эксплуатационных характеристик сенсорных устройств основано на особых электрохимических свойствах и энергетических характеристиках НЧ. Использование биметаллических НЧ помогает сократить расход дорогостоящего металла в катализаторах, повысить их стабильность работы, а также усилить каталитическую активность, обусловленную синергетическим эффектом [3].

В данной работе в качестве основного металла был выбран Ni, обладающий хорошей способно-

стью к разрыву С–С и С–Н связей, а в качестве синергетической добавки благородный металл Pd, играющий важную роль в каталитических процессах с участием водорода и позволяющий уменьшить деактивацию основного металла. Немаловажной проблемой также является эффективность методов синтеза соответствующих наноконкомпозитов, повышение которой снижает затраты на извлечение дорогостоящих металлов из использованных растворов и их дальнейшую переработку.

Целью данной работы является разработка эффективного синтеза биметаллических НЧ PdNi и наноконкомпозитов на их основе, которые могут быть потенциально использованы в топливных ячейках конверсии этанола [4], а также в процессах дегидрирования углеводородов. Также рассматривается возможность использования крупных НЧ Fe как транспортных частиц для НЧ палладия в виде биметалла Fe<sub>ядро</sub>/Pd<sub>обл.</sub> в процессах адсорбционного синтеза наноконкомпозитов. Данный выбор обусловлен дешевизной металла и

**Таблица 1.** Содержание ионов металлов в обратномцеллярных системах

Образец	$\omega$	Концентрация металла в водном пуле, моль дм <sup>-3</sup>			Концентрация металла в ОМР, мкмоль дм <sup>-3</sup>			Концентрация ионов металла в ОМР, мг дм <sup>-3</sup>		
		Pd <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
НЧ Pd ОМР	5	0.015	—	—	202	—	—	21.55	—	—
НЧ Ni ОМР	5	—	—	0.015	—	—	202	—	—	11.89
НЧ Fe ОМР	5	—	0.300	—	—	4050	—	—	226.2	—
НЧ PdNi ОМР	5	0.0075	—	0.0075	101	—	101	10.78	—	5.94
НЧ Fe/Pd ОМР	8.7	0.0064	0.172	—	150	4010	—	15.80	224.0	—

легкостью вытравливания железа после нанесения при необходимости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** В работе использовались соли никеля NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, (ч. д. а., 98 мас. %, Химреактив), палладия PdCl<sub>2</sub> (99.9 мас. %, Aldrich), железа FeSO<sub>4</sub> · (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (х. ч.), дигидрат кварцетина C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Qr) (98 мас. %, Merck), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>NaO<sub>7</sub>S (AOT) (96 мас. %, Acros organics), изооктан (99.95 мас. %, Эталонный-1, Компонент-реактив), н-гептан (х. ч.), дистиллированная вода и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (порошок) как основа для нанокмозитов. Все реагенты использованы без дополнительной очистки.

**Химический синтез наночастиц металлов в обратных мицеллах.** Синтез НЧ металлов [5] проводился в соответствии с методикой [6] в базовом обратномцеллярном растворе 0.15 моль дм<sup>-3</sup> АОТ в изооктане в присутствии 150 мкмоль дм<sup>-3</sup> Qr и молекулярного кислорода. Коэффициент солилюбилизации ( $\omega$ ) (1) для обратномцеллярных растворов (ОМР) составлял 5.0, в случае НЧ FePd — 8.7.

$$\omega = \frac{[H_2O]}{[AOT]} \quad (1)$$

Концентрации солей и мольное отношение металлов ( $M_1/M_2$ ) в ОМР приведены в табл. 1.

Концентрация ионов металлов в водном пуле мицеллы ( $c_{M_i}^{в.п.}$ ) в начале синтеза монометаллических наночастиц составляла 0.015 моль дм<sup>-3</sup>, биметаллических PdNi — по 0.0075 моль дм<sup>-3</sup> каждого металла, FePd: железа — 0.172 моль дм<sup>-3</sup>, палладия — 0.0064 моль дм<sup>-3</sup>. Данные концентрации рассчитывались по уравнению:

$$c_{M_i}^{в.п.} = \frac{c_{M_i} x_i v_i}{v_1 + v_2} \quad (2)$$

где  $c_{M_i}$  — мольная концентрация ионов  $i$ -того металла в исходном водном растворе соответствующей соли, моль дм<sup>-3</sup>;

$x_i$  — число атомов металла в эмпирической формуле соли соответствующего  $i$ -ого металла (для использованных солей  $x_i = 1$ );

$v_i$  — объем водного раствора  $i$ -той соли, добавленного в базовый ОМР, дм<sup>3</sup>. В знаменателе стоит суммарный объем воды в ОМР.

При синтезе биметаллических НЧ PdNi соотношения металлов составляло 1 : 1 (моль), для НЧ Fe/Pd — 27 : 1 (моль).

Количества ионов металлов, приходящихся на объем ОМР, рассчитывались по уравнению:

$$c_{M_i}^{ОМР} = \frac{c_{M_i} x_i v_i}{V} \quad (3)$$

где  $V$  — объем обратномцеллярного раствора, дм<sup>3</sup>, а остальные параметры такие, как и в уравнении (2).

Мольные концентрации ионов металлов в ОМР (3) [Ni]<sub>ОМР</sub> и [Pd]<sub>ОМР</sub> при получении монометаллических НЧ были равны 202 мкмоль дм<sup>-3</sup>, в случае биметаллических НЧ PdNi — по 101 мкмоль дм<sup>-3</sup>, для НЧ Fe/Pd — концентрация [Fe]<sub>ОМР</sub> = 4010 мкмоль дм<sup>-3</sup>, а [Pd]<sub>ОМР</sub> = 150 мкмоль дм<sup>-3</sup>.

Биметаллические НЧ PdNi готовились методом совместного восстановления ионов металлов в ОМР при одновременном смешивании солей никеля и палладия (1 : 1 по молям) с ожидаемой внутренней структурой типа “сплав”. Наночастицы Fe/Pd со структурой ядро/оболочка Fe<sub>ядр</sub>Pd<sub>обол</sub> получены добавлением 10 мкл водного раствора соли палладия концентрации 0.015 М к 1 мл ОМР со стабильными (более 25 мес.) НЧ Fe  $\omega = 5.0$ , полученными из водного раствора соли железа с концентрацией 0.3 М. Характерный для НЧ Fe спектр оптического поглощения (рис. 1) имеет пики при  $\lambda \sim 240, \sim 274$  и 307 нм.

Температура окружающей среды во время синтеза и инструментальных измерений находилась в интервале 20–25°C. Процесс осуществлялся на воздухе в конических колбах на 25 см<sup>3</sup> с при-

тертыми пробками из стекла марки ТС, а для НЧ Fe/Pd – в полипропиленовой микроцентрифужной пробирке типа Eppendorf объемом 1.5 мл.

**Приготовление нанокompозитов.** НЧ металлов наносились на поверхность носителя  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  из ОМР методом “пропитки”. Для приготовления каждого нанокompозита бралось по 3 мл каждого ОМР на 1.00 г  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , для НЧ Fe/Pd – 1 мл на 0.50 г оксида алюминия. Время адсорбции наночастиц составляло 90 мин, а для НЧ Fe/Pd – 5 сут.

Для удаления остатков органики после адсорбции образцы нанокompозитов трехкратно промывались *n*-гептаном (по 1 мл) и высушивались на воздухе в течение 24 ч.

**Приборы и инструменты.** Процессы образования наночастиц при синтезе и их адсорбции на носитель контролировались методом электронной абсорбционной спектрофотометрии при использовании прибора Hitachi U-3310 в диапазоне длин волн 190–800 нм и кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 мм. Сканирование проводилось от длинных волн к коротким. В качестве образца сравнения использовался раствор 0.15 моль  $\text{дм}^{-3}$  АОТ в изооктане. Параметром, характеризующим интенсивность прошедшего пучка света через раствор, было выбрано оптическое поглощение (ОП) вместо ослабления, так как для данных образцов рассеянием света можно пренебречь, а влияние на форму спектра, вызываемое флуоресценцией образца, исключалось сканированием спектра от длинных волн к коротким.

Синтез НЧ также контролировался методом флуоресцентной спектроскопии при использовании прибора Hitachi F-7000. Спектры испускания снимались в режиме сканирования по длине волн при возбуждении образца электромагнитным излучением с длиной волны 255 нм. Сканирование проводилось в диапазоне от 250 до 600 нм со скоростью развертки 1200 нм/мин и шагом сбора данных 1 нм. Ширины спектральных щелей для потоков возбуждения и испускания составляли по 5 нм. Спектр испускания регистрировался под углом  $90^\circ$  к пучку возбуждения. Напряжение на фотоэлектронном умножителе составляло 700 В, постоянная отклика 0.5 с. Спектры сняты без коррекции линейных характеристик источника возбуждения и системы детектирования. Для устранения в записываемых спектрах пика рэлеевского рассеяния, а также его второй гармоники, на линии пучка испускания устанавливался фильтр UV-29 с границей отсечения ультрафиолетового диапазона  $\sim 290$  нм. Образец помещался в кварцевую кювету из синтетического (нефлуоресцирующего) кварца с внутренней шириной 10 мм.

Размеры НЧ определялись методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием прибора MultiMode (Bruker) с кремниевыми кантилеверами NSG-01 (NT-MDT) в полуконтакт-

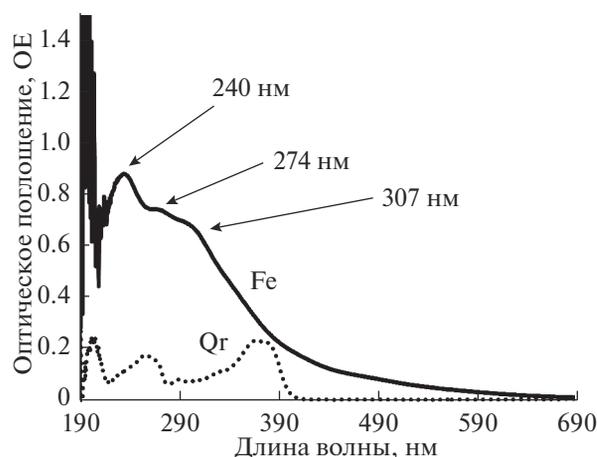


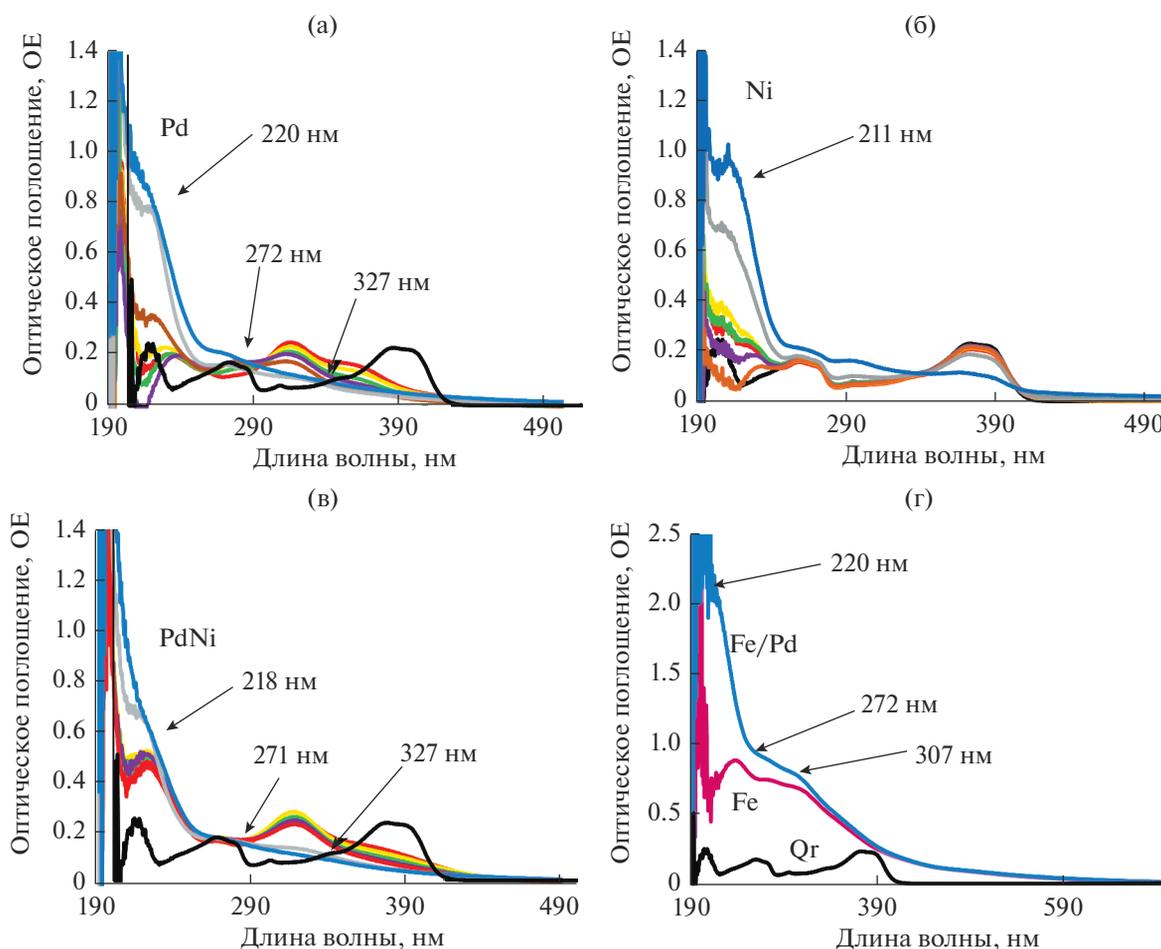
Рис. 1. Спектры поглощения ОМР  $\omega = 5.0$  с исходными НЧ Fe. Qr – спектр системы Qr/АОТ/изооктан.

ном режиме. Разрешение по высоте составляло  $\pm 0.1$  нм, по латерали –  $\pm 12$  нм. Растворы НЧ наносились на подложку атомарно гладкого слоя слюды. После чего высушивались на воздухе, промывались водой и сушились повторно. Перед измерением образцы оставляли в помещении атомно-силового микроскопа для выравнивания их температур, что исключало искажения результатов, вызываемые температурным дрейфом. Обработка изображений осуществлялась в ПО WSxM 5.0 [7]. За размер частиц принималась их высота (*Z*-параметр).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Синтез наночастиц металлов. Электронная спектрофотометрия*

На рис. 2 представлены спектры НЧ Pd (а), Ni (б), PdNi (в) и Fe/Pd (г) с исходным спектром кварцевина (Qr). Образование наночастиц палладия характеризуется падением интенсивности поглощения в области 218 нм в первые 60 мин, после чего происходит ее рост в течение последующих 7 дн.; на 67 день синтеза также отмечаются изменения спектра особенно в длинноволновой его части, что говорит о наличии продолжительных изменений в выбранной системе синтеза. Наночастицы Pd (рис. 2а) характеризуются пиками с максимумами  $\lambda \sim 220$ ,  $\sim 272$  и  $\sim 327$  нм, что согласуется с ранее полученными данными для НЧ Pd, синтезированных радиационно-химическим способом [8–10], а также теоретическими расчетами и данными, полученными другими методами [11–13]. Как и НЧ палладия, НЧ Ni (рис. 2б) характеризуются поглощением в УФ-области 210–220 нм [14], обусловленным поверхностным плазмонным резонансом, но имеет несколько большую ширину пика, что связано с наличием второго близко расположенного, но менее интенсивного



**Рис. 2.** Спектры поглощения ОМР  $\omega = 5.0$  (а) НЧ Pd; (б) НЧ Ni; (в) НЧ PdNi; (г) исходные НЧ Fe и сформированные НЧ Fe/Pd (2 дн.): — 3 мин, — 15 мин, — 30 мин, — 60 мин, — 90 мин, — 7 дн., — 67 дн. после начала синтеза. Qr (—) — спектр раствора Qr/АОТ/изооктан.

пика. Следует обратить внимание на то, что в отличие от НЧ палладия, НЧ Ni формируются иначе: на это указывает остаточное содержание кварцетина в ОМР с НЧ металла на 7-е сутки после начала химического синтеза с характерными пиками в области 365–390 нм, соответствующими поглощению В-кольца циннамоильной системы кварцетина. Но на 67 сутки интенсивность в области поглощения кварцетина падает приблизительно в 2 раза, а интенсивность поглощения НЧ возрастает на 40%.

Спектр ОМР биметаллических НЧ PdNi (рис. 2в) с ожидаемой структурой гомогенного сплава характеризуется суперпозицией отдельных полос поглощения плазмонных резонансов никеля и палладия, которая выше алгебраической суммы спектров каждого металла. Таким образом проявляется синергизм в спектральных характеристиках сформированных НЧ PdNi и подтверждается возникновением биметаллической структуры, которое завершается на 7 сут после начала синте-

за. В отличие от монометаллических НЧ в ходе этого синтеза не отмечается падения интенсивности поглощения в области дальнего ультрафиолета. На спектре отмечен максимум  $\lambda$  на ~218 нм, сопоставимый с максимумом поглощения НЧ Pd, но более широкий за счет вклада поглощения НЧ Ni. Последние два пика обусловлены наличием атомов палладия в наночастице, а первый имеет максимум сопоставимый с максимумом для монометаллических НЧ Pd, но более широкий, как у НЧ Ni.

За время синтеза обратноциеллярные растворы изменяют свою окраску от прозрачной бесцветной до светло-желтой.

Наночастицы железа (рис. 1) имеют характерные пики в УФ-области с максимумами на 240, 274 и 307 нм, что согласуется с литературными данными [6]. После добавления палладия и формирования биметаллических НЧ Fe/Pd отмечается сильное увеличение интенсивности оптического поглощения в области  $\lambda \sim 220$  нм и менее

выраженные в области от 250 до 320 нм (рис. 2г). На основе этих данных можно сделать предположение о формировании слоя из более мелких НЧ Pd на поверхности НЧ Fe.

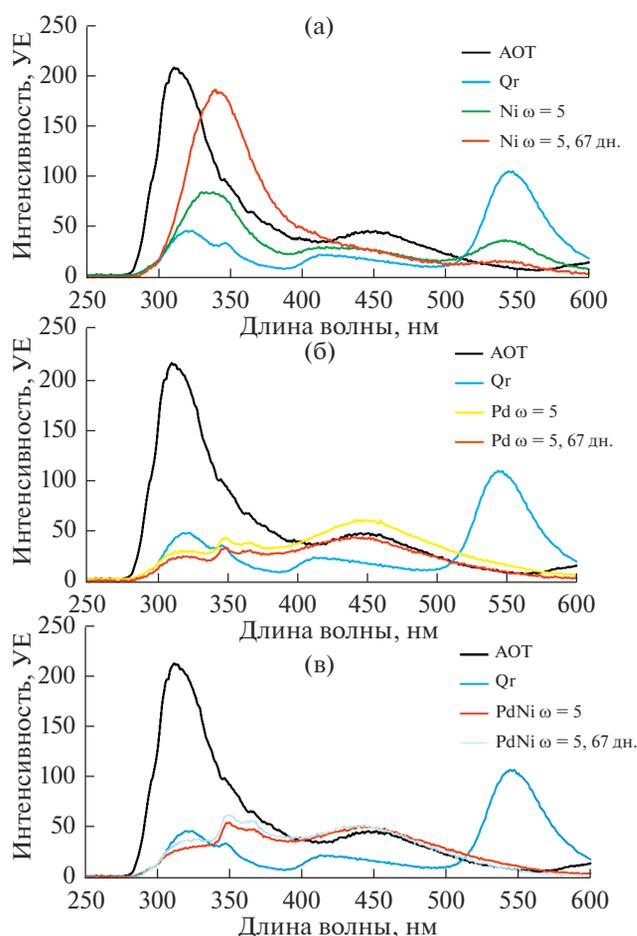
**Флуоресцентная спектроскопия**

Спектр флуоресценции мицеллярного раствора АОТ/изооктан (рис. 3а, АОТ) характеризуется пиками при 314 и 453 нм. При добавлении кверцетина (рис. 3а, Qr) к данному раствору интенсивность флуоресценции последнего уменьшается, но неравномерно в разных областях, приводя к смещению максимумов пиков. Это можно объяснить, например, акцепторным связыванием ионов примесей металлов кверцетином. Экспериментально наблюдается смещение полос оптического поглощения за счет образующихся комплексов по связи ионов Me с разными группами –ОН Qr. Также появляются пики флуоресценции кверцетина на 549 и 416 нм.

После добавления ионов никеля к системе Qr/АОТ/изооктан (рис. 3а, Ni) интенсивность пика флуоресценции Qr (549 нм) снижается в 3.8 раза. Кверцетин лишь частично связывает ионы никеля в данных условиях (сами по себе ионы никеля уменьшают интенсивность кверцетина при образовании комплекса Qr : Ni = 1 : 2 в условиях насыщения [15]), но при более низкой концентрации ионов никеля формируются комплексы с соотношением 1 : 1 [16]. Наличие пика кверцетина на 67 день после синтеза говорит о медленной скорости восстановления ионов никеля в данных условиях. Пик с высокой интенсивностью при 338 нм может принадлежать как первичным промежуточным продуктам окисления кверцетина, так и их комплексам с никелем.

Важно отметить, что добавление ионов палладия к системе Qr/АОТ/изооктан (рис. 3б, Pd) приводит к полному исчезновению пика кверцетина уже в первый день синтеза. Палладий должен тушить флуоресценцию кверцетина сильнее, чем никель. Вначале образуются комплексы с мольным отношением 1 : 1, которые несколько более стабильны, чем комплексы с никелем [16]. Отмечается усиление пика при  $\lambda \sim 450$  нм, который можно приписать комплексу ионов палладия с кверцетином и молекулярным кислородом.

При совместном добавлении ионов никеля и палладия (концентрации в 2 раза меньше, чем в предыдущих случаях) (рис. 3в, PdNi) форма спектра в основном близка к форме спектра для палладия, что говорит о преимущественной роли ионов палладия в образовании комплексов и, возможно, в дальнейшем до их восстановления и формирования НЧ. Скорость исчезновения свободного кверцетина в этом случае максимальна. Такое изменение спектров может указывать на



**Рис. 3.** Спектры флуоресценции растворов ОМР с (а) НЧ Ni; (б) НЧ Pd; (в) НЧ PdNi в день синтеза и через 67 дн.

формирование наночастиц типа ядро/оболочка, где ядром служат НЧ Pd, а оболочка из никеля.

**Размеры наночастиц**

Размеры наночастиц металлов определялись после их формирования и выдерживания в течение 7 дн., непосредственно перед адсорбцией на носитель. Результаты представлены в табл. 2. В качестве примера рис. 4 представлены топографическое изображение подложки слюды с нанесенными НЧ Pd и их гистограмма распределения по размерам. Можно отметить достаточно узкий разброс НЧ по размерам, характерный для данного метода синтеза при малых значениях коэффициента солиubilизации. НЧ Ni имеют схожие характеристики, а биметаллические НЧ PdNi представлены в виде агрегатов из более мелких наночастиц (в табл. 2 для них указаны только размеры агрегатов, т.к. размеры отдельных НЧ невозможно установить). В табл. 2 приведены оценочные данные по среднему количеству атомов в

Таблица 2. Параметры НЧ

ОМР	Средний диаметр, нм	Число атомов в НЧ	Концентрация НЧ, нч дм <sup>-3</sup>
Ni ω = 5.0	1.1	63	1.8 × 10 <sup>18</sup>
Pd ω = 5.0	1.3	78	1.5 × 10 <sup>18</sup>
PdNi ω = 5.0	4.4	—	—

монометаллической наночастице, предполагая, что все ионы восстановлены, а форма частиц сферическая, что рассчитывалось по формуле [17]:

$$N_{\text{ат}} = \frac{V_{\text{НЧ}}}{V_{\text{а}}} = \left( \frac{d_{\text{НЧ}}/2}{r_{\text{ВЗ}}} \right)^3, \quad (4)$$

где  $d_{\text{НЧ}}$  – средний диаметр НЧ, найденный методом АСМ, нм,  $r_{\text{ВЗ}}$  – радиус ячейки Вигнера–Зейтца, нм. Для Pd  $r_{\text{ВЗ}} = 0.152$  нм, Ni – 0.138 нм [18].  $N_{\text{ат}}$  – среднее число атомов металла в одной наночастице.

Средняя концентрация НЧ в растворе, которая удобна для оценки количества каталитических центров нанокompозита, рассчитывалась по уравнению:

$$c_{\text{НЧ}}(\text{Me}) = \frac{c_{\text{М}}^{\text{ОМР}}(\text{Me})N_{\text{А}}}{N_{\text{ат}}(\text{Me})}, \quad (5)$$

где  $c_{\text{М}}^{\text{ОМР}}(\text{Me})$  – количество ионов металла Me, приходящееся на объем ОМР, моль дм<sup>-3</sup>;  $N_{\text{ат}}(\text{Me})$  – среднее число атомов в одной НЧ, рассчитанное из данных по АСМ;  $N_{\text{А}}$  – число Авогадро.

#### Приготовление нанокompозитов

В ходе приготовления нанокompозитов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по результатам спектрофотометрического контроля адсорбции НЧ из обратном-

целлярного раствора зафиксировано приблизительно двукратное снижение интенсивности поглощения в области локализованного поверхностного плазмонного резонанса НЧ металлов Pd, Ni и биметаллов PdNi (рис. 5). Оптическое поглощение ОМР НЧ Fe/Pd после завершения адсорбции на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  снижается до нулевых значений в видимом диапазоне длин волн начиная с  $\lambda \sim 250$  нм. Резкое изменение интенсивности ОП данного образца в области спектра от 190 до 250 нм и ее снижение ниже нулевого значения можно связать с адсорбцией носителем не только НЧ Fe/Pd, но и АОТ, полоса поглощения которого также находится в этой же области спектра [8]. При этом интенсивность ОП АОТ в 0.15 М системе состава АОТ/изооктан ниже, чем оптическое поглощение ОМР НЧ Fe/Pd в данном диапазоне длин волн, что позволяет говорить о полной адсорбции НЧ Fe/Pd, зарегистрированных в УФ-области спектра. При адсорбции Ni и PdNi отмечается увеличение интенсивности оптического поглощения на при  $\Delta t = 60$  мин для Ni и  $\Delta t = 10$  мин для PdNi, а также более быстрое завершение этого процесса по сравнению с Pd.

Теоретическое возможное содержание металла в нанокompозитах не превышает: 36 мкг/г ( $3.9 \times 10^{15}$  нч/г) для Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 65 мкг/г ( $3.6 \times 10^{15}$  нч/г) Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и, соответственно, по 32 и 18 мкг/г палладия и никеля для PdNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 32 мкг/г пал-

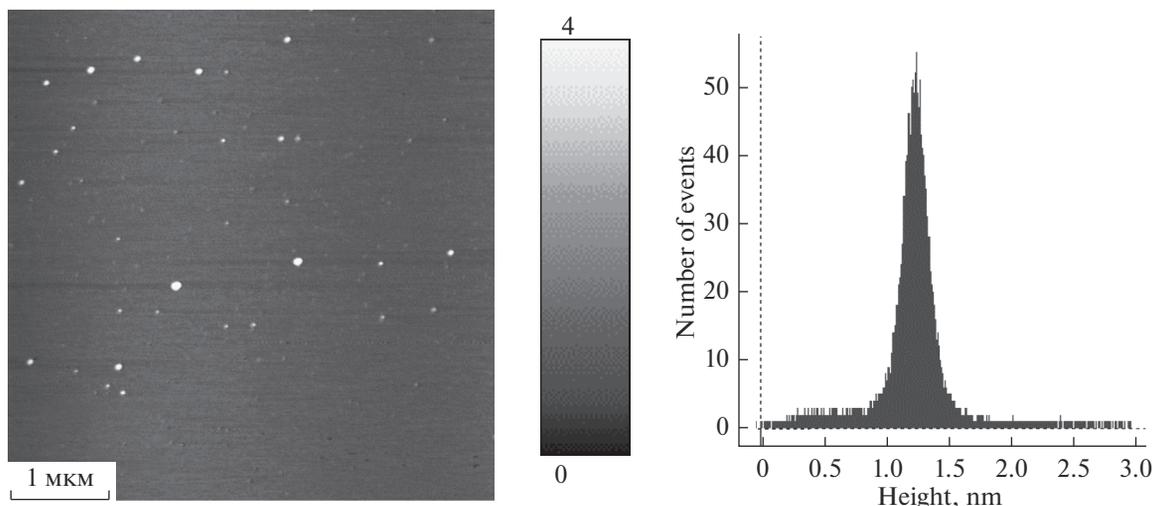
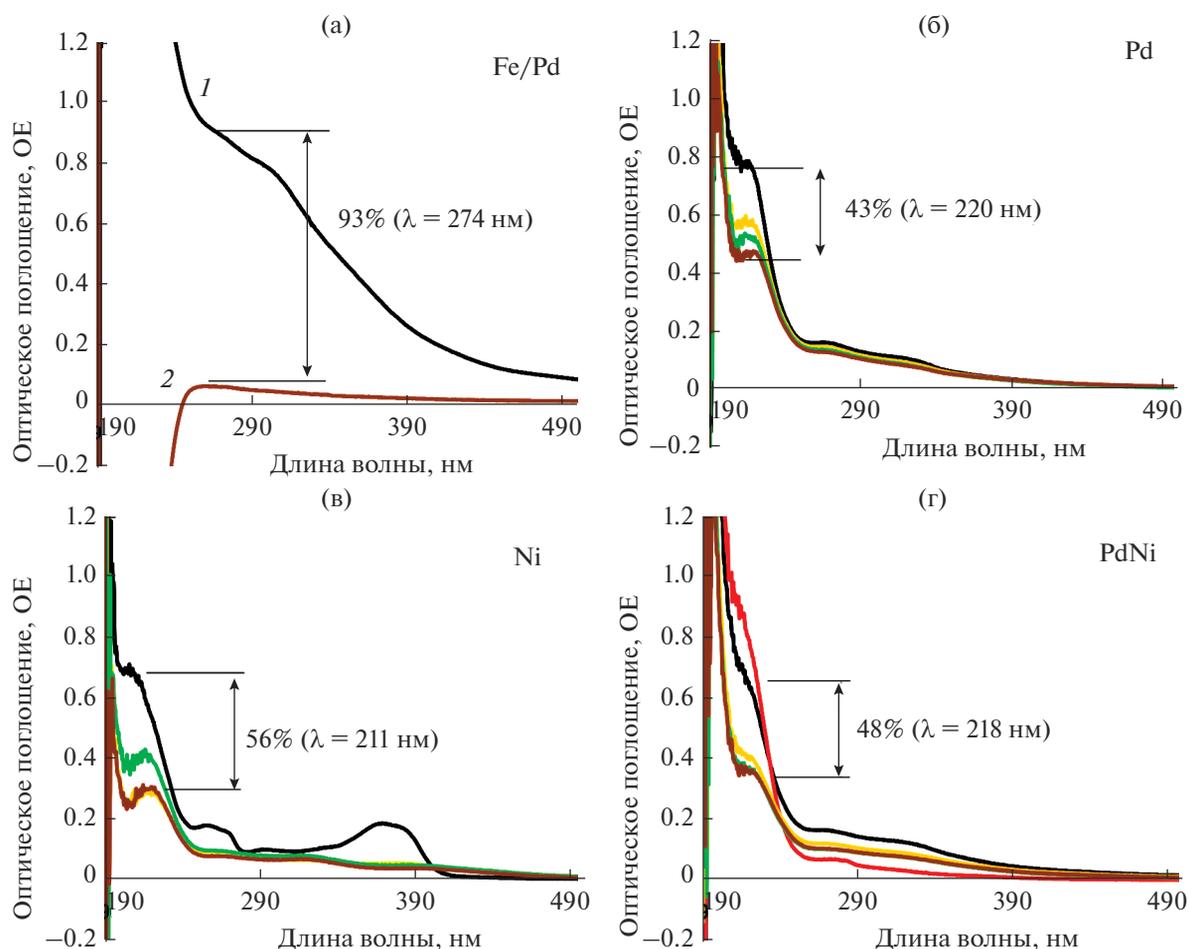


Рис. 4. АСМ-изображение и гистограмма распределения частиц по размерам для НЧ Pd.



**Рис. 5.** Изменение спектров ОМР во время адсорбции: — исходный, — 10 мин, — 30 мин, — 60 мин, — 90 мин. Указан процент падения интенсивности ОП после адсорбции.

ладия и 452 мкг/г железа для Fe/Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Об эффективности адсорбции и максимально возможном расчетном содержании НЧ металла в нанокompозитах можно судить по данным, приведенным в табл. 3. Отметим эффективность использования в процессах адсорбции на носитель достаточно крупных НЧ Fe как транспортных частиц для НЧ палладия, сформированных на их поверхности. Концентрации палладия в исходных растворах монометаллических и биметаллических НЧ сравнимы друг с другом – 21.55 и 12.80 мг дм<sup>-3</sup> соответственно, а эффективность адсорбции (по доле адсорбированных частиц) в случае биметаллических НЧ Fe/Pd выше в 2 раза.

Определение качественной характеристики удерживания НЧ металлов на поверхности носителя и одновременное удаление лишней органики осуществлялось отмывкой нанокompозитов н-гептаном. На рис. 6 в качестве примера представлены спектры трех последовательных смывов с поверхности адсорбента НЧ Ni и Pd. Отмечается

достаточно сильное удерживание наночастиц никеля на поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и слабое удерживание на нем частиц палладия, что отражается на остаточном содержании НЧ Pd в готовом катализаторе. Нанокompозит состава PdNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7) проявляет схожие свойства удерживания НЧ с композитом Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличаясь немного сниженной степенью удерживания, а самым сильным удерживанием НЧ из всех рассмотренных обладает образец Fe/Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 7).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование биметаллической структуры НЧ PdNi подтверждается синергетическим характером усиления оптического поглощения их раствора по сравнению с ОП растворов индивидуальных монометаллических НЧ. Анализ спектров флуоресценции указывает на возможное формирование структуры типа ядро/оболочка, где ядром служит Pd. Использование крупных частиц позволяет повысить эффективность адсорб-

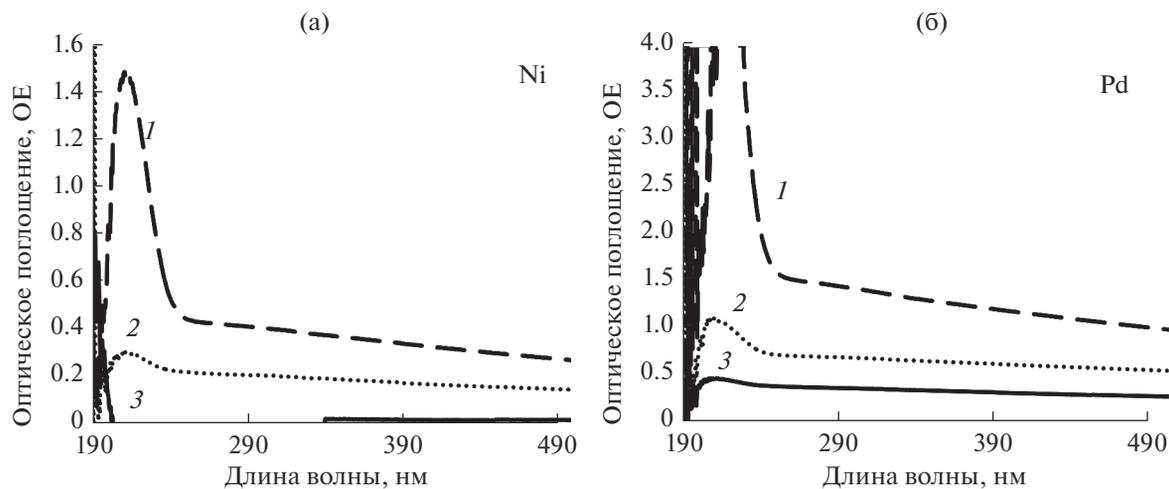


Рис. 6. Спектры смывов с нанокompозитов на основе НЧ Ni и НЧ Pd. Соответственно 1 – первый смыв, 2 – второй смыв и 3 – третий смыв.

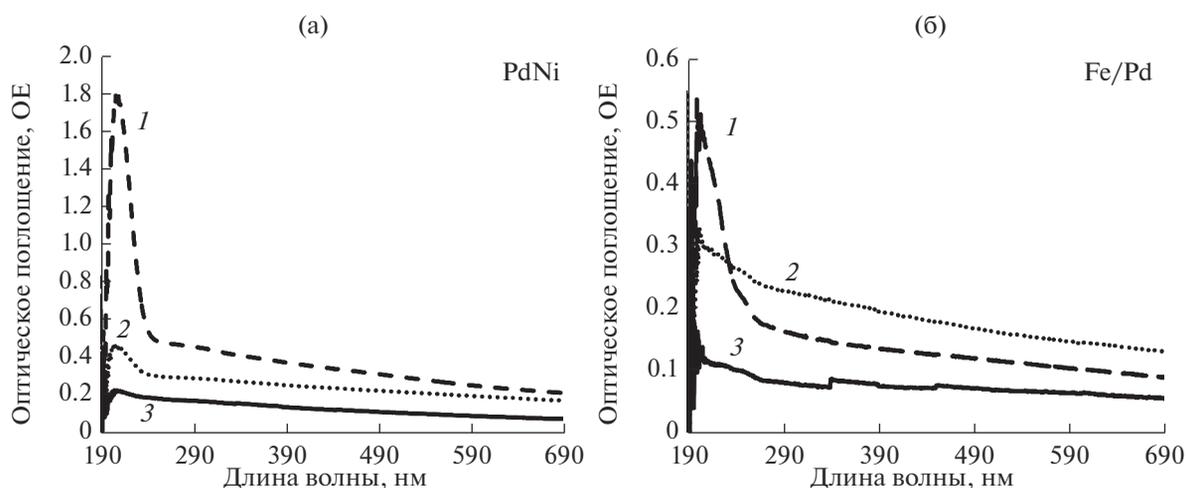


Рис. 7. Спектры смывов с нанокompозита на основе НЧ PdNi и НЧ Fe/Pd. Соответственно 1 – первый смыв, 2 – второй смыв и 3 – третий смыв.

ции НЧ Pd в форме биметалла Fe/Pd поверхностью гамма-оксида алюминия за счет более сильного связывания. Это увеличивает степень извлечения металлов из растворов [19] поверхно-

стью носителя, что позволяет уменьшить количество используемого дорогостоящего металла, тем самым снизив затраты на производство нанокomp-

Таблица 3. Расчетное содержание металла в нанокompозитах

Образец	$\alpha$ , %	Содержание металла в нанокompозите, мкг/г (ppm)			Содержание металла в нанокompозите, мкмоль/г		
		Pd	Fe	Ni	Pd	Fe	Ni
НЧ Pd OMP	43	28	–	–	0.26	–	–
НЧ Ni OMP	56	–	–	20	–	–	0.34
НЧ PdNi OMP	48	15	–	9	0.14	–	0.15
НЧ Fe/Pd OMP	93	30	420	–	0.28	7.53	–

$\alpha$  – доля адсорбированных НЧ (соответствует проценту падения интенсивности ОП после адсорбции).

позитных материалов на основе рассматриваемых переходных металлов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения размеров наночастиц металлов выполнены при использовании оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования (ЦКП ФМИ) Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Walther A., Müller A.H.E.* // *Chemical Reviews*. 2013. V. 113(7). P. 5194–5261. <https://doi.org/10.1021/cr300089t>
2. *Gilroy K.D., Ruditskiy A., Peng H.-C. et al.* // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116(18). P. 10414–10472. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211>
3. *Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А., Жаворонкова К.Н., Золотаревский В.И.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 1. С. 58–70.
4. *Chagas C.A., Manfro R.L., Toniolo F.S.* // *Catal. Lett.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03257-1>
5. *Ревина А.А.* Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Бюл. Изобр. № 35. 20.12.2007.
6. *Ревина А.А., Суворова О.В., Павлов Ю.С., Тытик Д.Л.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 5. С. 531–537.
7. *Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. P.013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>
8. Патент РФ 2322327. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения (2008).
9. *Ревина А.А., Белякова Л.Д., Паркаева С.А., Суворова О.В., Сергеев М.О., Золотаревский В.И.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 6. С. 578–583. <https://doi.org/10.1134/S2070205110060043>
10. *Sergeev M.O., Revina A.A., Busev S.A., Zolotarevskiy V.I., Zhavoronkova K.N., Boeva O.A.* // *Nanotechnol. Rev.* 2014. V. 3(5). P. 515–525. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2014-0011>
11. *Creighton A.J., Eadon D.G.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. V. 87(24). P. 3881–3891. <https://doi.org/10.1039/FT9918703881>
12. *Teranishi T., Miyake M.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 594–600. <https://doi.org/10.1021/cm9705808>
13. *Shaochun Tang, Sascha Vongehr, Zhou Zheng, Hua Ren, Xiangkang Meng* // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. P. 255606. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/25/255606>
14. *Ревина А.А., Магомедбеков Э.П., Веретенникова Г.В.* // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 1. С. 60–65.
15. *Kiana Kakavand, Vahid Niknam, Farnoush Faridbod, Hassan Ebrahimzadeh, Assiyeh Hamidipour* // *Anal. Bioanal. Electrochem.* 2012. V. 4. № 6. P. 635–645.
16. *Malesev D., Kuntic V.* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2007. V. 72. № 10. P. 921–939. <https://doi.org/10.2298/JSC0710921M>
17. *Мазалова В.Л., Кравцова А.Н., Солдатов А.В.* Нанокластеры: рентгеноспектральные исследования и компьютерное моделирование. М.: Физматлит, 2013. 184 с. ISBN 978-5-9221-1457-8.
18. *Fengzhang Ren, Ke Cao, Jianghuo Ren et al.* // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2014. V. 11. № 2. P. 344–347. <https://doi.org/10.1166/jctn.2014.3358>
19. *Цивадзе А.Ю.* // *Вестн. РАН*. 2020. Т. 90. № 4. С. 20–30.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.478:544.52:544.653.1

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА  
ГЕТЕРОСТРУКТУР  $WO_3$ – $FeO$ – $Fe_2O_3$  И  $WO_3$ – $FeO$ – $Fe_2(WO_4)_3$

© 2021 г. М. С. Васильева<sup>1, 2, \*</sup>, И. В. Лукиянчук<sup>2</sup>, А. А. Сергеев<sup>3</sup>,  
К. А. Сергеева<sup>3</sup>, И. В. Черных<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет,  
п. Аякс, 10, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

<sup>2</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>3</sup>Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
ул. Радио, 5, Владивосток, 690041 Россия

\*e-mail: [vasileva.ms@dvfu.ru](mailto:vasileva.ms@dvfu.ru)

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Fe-, W-содержащие оксидные гетероструктуры на поверхности титана сформированы методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном вольфраматно-боратном электролите, содержащем комплексные ионы Fe(III)-ЭДТА при плотностях анодного тока 0.1 и 0.2 А/см<sup>2</sup>. По данным рентгенофазового анализа в составе всех сформированных образцов преобладает оксид вольфрама  $WO_3$  в кубической модификации. Кроме того, оксидные слои, полученные при плотности тока 0.1 А/см<sup>2</sup>, содержат  $Na_{0.28}WO_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  в модификациях рутил и анатаз, а в покрытиях, полученных при плотности тока 0.2 А/см<sup>2</sup>, обнаружены кристаллические фазы вюститита FeO и  $Fe_2(WO_4)_3$ . Значение ширины запрещенной зоны, определенное методом Тауца для прямого разрешенного перехода, для всех образцов составляет 2.64 эВ. Все сформированные покрытия проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метилового оранжевого (20 мг/л, pH 3.3) в присутствии пероксида водорода в условиях УФ облучения. При pH раствора метилового оранжевого 5.9 (близкого к pH сточных вод) активны покрытия, полученные при плотности тока 0.1 А/см<sup>2</sup>.

*Ключевые слова:* плазменно-электролитическое оксидирование, титан,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , FeO,  $Fe_2(WO_4)_3$ , фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044185621030244

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы композиционные материалы на основе оксидов вольфрама и железа привлекают значительное внимание благодаря широкому спектру их функциональных свойств, таких как магнитные, каталитические и фото- и электрокаталитические, люминесцентные, оптические [1–13]. Такие материалы получают преимущественно в виде дисперсных частиц методами золь-гель синтеза, соосаждения, гидротермального и сольвотермального синтеза, микроволнового, темплатного, нисходящего и микрофлюидного синтеза [1–13]. В то же время для решения многих практических задач более приемлемо использовать гетероструктуры, иммобилизованные на твердых поверхностях, в том числе на металлах. Определенные возможности в синтезе на поверхности металлов разнообразных оксидных структур предоставляет метод плазменно-элек-

тролитического оксидирования (ПЭО) [14, 15], суть которого заключается в электрохимическом формировании поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах под действием искровых и микродуговых электрических разрядов. Под действием таких разрядов на поверхности анода протекают термолитические превращения компонентов электролита и их взаимодействия с оксидами обрабатываемого металла с образованием на поверхности соответствующих оксидных структур. В связи с этим, наиболее важной задачей для получения методом ПЭО желаемых оксидных структур на поверхности металлов является выбор электролита, компоненты которого могут принимать участие в определенных электродных процессах с образованием нерастворимых кислородных соединений.

Сведения о работах по получению методом ПЭО смешанных оксидных систем  $WO_3$ – $FeO_x$  в

настоящее время в литературе отсутствуют. В то же время имеются работы по получению Fe-содержащих [16–23] и W-содержащих ПЭО-покрытий [25–28].

Покрытия со стехиометрическими или нестехиометрическими оксидами вольфрама получают методом ПЭО в водных электролитах, содержащих  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  [25–28].

Для получения Fe-содержащих ПЭО-покрытий широко применяют электролиты-суспензии с дисперсными частицами железа [16] или оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [17, 18], коллоидные электролиты с полифосфатными комплексами железа [19] и частицами гидроксида железа [20].

В то же время, по мнению авторов [21–23] электролиты-суспензии имеют ряд недостатков, среди которых изменение с течением времени размера и состава дисперсных частиц и их распределения в объеме электролита, а также неоднородность формируемых в них покрытий. В связи с этим, для получения качественных, хорошо воспроизводимых покрытий предпочтение следует отдавать гомогенным электролитам – истинным растворам, которые являются более стабильными и управляемыми системами по сравнению с электролитами-суспензиями. Для получения Fe-содержащих ПЭО-покрытий на алюминии авторы [21–23] предложили использовать щелочной раствор, содержащий комплексные ионы Fe-ЭДТА. Получение в этом случае гомогенных электролитов обусловлено тем, что введение комплексонов в растворы солей металлов подавляет гидролиз катионов железа и предотвращает образование дисперсных частиц гидроксида железа [24]. При этом применение щелочных электролитов на основе растворимых силикатов, боратов, фосфатов, алюминатов или других растворимых солей щелочных металлов предпочтительнее, поскольку они имеют относительно высокую экологическую совместимость и низкое коррозионное действие.

В связи с этим, было сделано предположение, что использование в качестве электролита щелочного водного раствора с добавлением вольфрамата натрия и комплексных ионов железа позволит получить одностадийным методом ПЭО сложные гетероструктуры на основе оксидов вольфрама и железа, закрепленные на поверхности титана.

В настоящей работе приведены результаты исследования условий плазменно-электролитического синтеза, морфологии, состава, оптоэлектронных и фотокаталитических свойств гетероструктур на основе оксидов железа и вольфрама.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы для плазменно-электролитического оксидирования изготавливали из листового тита-

на марки ВТ1-0 в виде пластинок размером  $2.0 \times 2.0 \times 0.05 \text{ см}^3$ . Для стандартизации поверхности и удаления естественной оксидной пленки образцы механически шлифовали, химически полировали в смеси концентрированных кислот  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$  (по объему) при  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  до образования зеркальной поверхности, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при  $70^\circ\text{C}$ .

Оксидные слои формировали в гальваностатических условиях на анодно-поляризованном титане в водном электролите, содержащем  $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.1 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 + 0.02$  или  $0.03 \text{ M Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (ЭДТА) +  $0.02 \text{ M FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (далее BW-FeY, где  $\text{Y} = [\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}$ ). Для приготовления электролитов использовали дистиллированную воду и соответствующие коммерческие реактивы:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ч.),  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (стандарт-титр).

В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Р-2-2-УХЛ4 с однополярной формой тока. Процесс вели в стакане из термостойкого стекла емкостью 1000 мл. Катод – трубчатый змеевик из нержавеющей стали марки Х18Н9Т, охлаждаемый водопроводной водой, одновременно служил холодильником. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО не превышала  $35^\circ\text{C}$ .

ПЭО-покрытия формировали в течение 10 мин при эффективных плотностях анодного тока  $0.1$  и  $0.2 \text{ A}/\text{см}^2$ , полученные покрытия обозначали Ti/Fe/W-0.1 и Ti/Fe/W-0.2, соответственно. После ПЭО-обработки образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при  $70^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав титановых образцов с Fe-, W-содержащими ПЭО-покрытиями определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска “EVA” с использованием банка данных “PDF-2”.

Строение поверхности и элементный состав покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенный приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Предварительно на поверхность напыляли тонкую пленку золота с целью устранения эффекта зарядки поверхности.

Спектры диффузного отражения образцов регистрировали в диапазоне  $200\text{--}800 \text{ нм}$  с помощью спектрофотометра Cary Varian 5000 (Agilent Technologies, USA) со спектральным разрешением  $1 \text{ нм}$ .

В качестве источника излучения использовали галогенную и дейтериевую лампы.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  определялась по положению полосы фундаментального поглощения по уравнению Тауца:

$$(h\nu F(r))^{1/n} = A(h\nu - E_g), \quad (2.1)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота колебаний электромагнитных волн,  $F(r) = (1 - r_\infty)^2/2r_\infty$  – функция Кубелки–Мунка,  $A$  – постоянная. Показатель степени  $n$  определяется природой межзонных электронных переходов. Величину запрещенной зоны определяли путем аппроксимации линейной части спада кривой Тауца на ось абсцисс, по которой отложена энергия падающих фотонов  $h\nu$ .

Исследование фотокаталитических свойств сформированных покрытий проводили на примере реакции разложения водного раствора метилового оранжевого МО (20 мг/л, pH 3.3 и 5.9) как в присутствии, так и в отсутствие  $H_2O_2$  (10 ммоль/л), в условиях видимого и ультрафиолетового облучения. Свежеприготовленный раствор МО имел pH 5.9. Подкисление раствора МО до pH 3.3 осуществляли добавлением 0.1 М  $H_2SO_4$ .

Концентрацию МО определяли с помощью спектрофотометра “ЮНИКО-1200/1201” (США), основываясь на уравнении Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \times l \times C,$$

где  $A$  – оптическая плотность раствора,  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $l$  – толщина поглощающего слоя и  $C$  – концентрация раствора. Поскольку  $\varepsilon$  и  $l$  это константы, то  $C$  прямо пропорциональна оптической плотности; следовательно, она может быть получена путем измерения параметра  $A$ .

Для проведения фотокаталитических исследований в кварцевую ячейку с 50 мл раствора МО (с или без  $H_2O_2$ ) помещали образец с ПЭО-покрытием. В качестве источника излучения использовали УФ лампу (SB-100P) с максимумом эмиссии на длине волны  $\lambda = 365$  нм. В каждом эксперименте до начала облучения раствор с образцом оставляли в темноте на 30 мин для установления равновесия адсорбция/десорбция, после чего измеряли оптическую плотность раствора, величину которой использовали как точку отсчета  $A_0$ . Затем находящийся в растворе образец облучали УФ-светом в течение 3 ч. Измерение оптической плотности растворов МО с pH 5.9 проводили при  $\lambda = 460$  нм, с pH 3.3 –  $\lambda = 500$  нм. Степень деградации МО  $\chi$  вычисляли по формуле

$$\chi = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%, \quad (2.2)$$

где  $A_0$  и  $A$  – это оптические плотности раствора до и после облучения, соответственно.

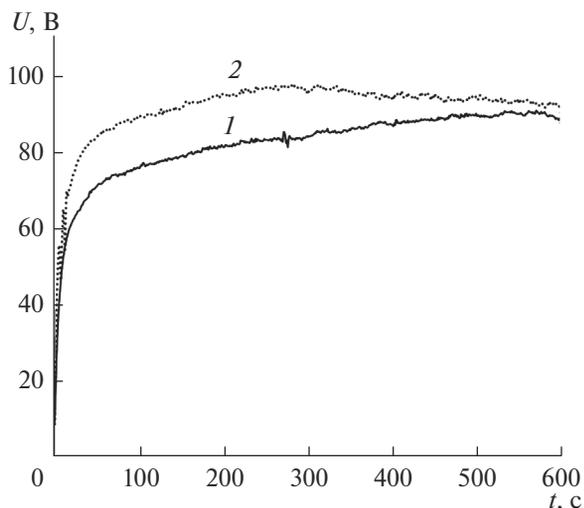
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения электролитов в качестве источника железа использовали наиболее устойчивое соединение железа (II) – соль Мора. Выбор Fe(II) обусловлен тем, что  $Fe(OH)_2$  имеет более высокое произведение растворимости ( $7.94 \times 10^{-16}$ ) по сравнению с  $Fe(OH)_3$  ( $3.72 \times 10^{-40}$ ) и, следовательно, в водном растворе железо(II) гидролизуеться в меньшей степени по сравнению с железом(III). Во всех случаях полученные электролиты представляли собой прозрачные истинные растворы светло-коричневого цвета с величиной pH ~ 10. В этих условиях образуется достаточно устойчивый комплекс ЭДТА с катионами Fe(II)  $Fe\gamma^{2-}$ , десятичный логарифм условной константы устойчивости которого ( $p\beta'$ ) при данном значении pH равен 12.34 [29].

В электролитах, содержащих избыток ЭДТА по отношению к концентрации катионов железа(II) (0.03 моль/л) оксидные покрытия на титане не формируются, по-видимому, вследствие травления поверхности металла, связанного с избытком в растворе анионов ЭДТА, образующих водорастворимые комплексы с титаном. Это согласуется с данными работы [30], в которой описано плазменно-электролитическое формирование оксидных слоев на титане в водных электролитах с комплексами ЭДТА- $Mn^{2+}$ .

При оксидировании первых партий образцов электролит практически сразу приобрел более темную окраску и далее его цвет в процессе ПЭО больше не менялся. Изменение окраски очевидно связано с тем, что комплексопат Fe(II)  $Fe\gamma^{2-}$  в растворе очень неустойчив, он легко окисляется с образованием устойчивых комплексных ионов  $Fe\gamma^-$ ,  $p\beta' = 11.19$  [29]. Что касается вольфрамат-ионов, то согласно [31] в щелочной среде они присутствуют в растворе преимущественно в виде анионов  $WO_4^{2-}$ . Таким образом, проработанный электролит, в котором были получены исследованные в работе покрытия, в качестве предшественников предполагаемых кислородных соединений содержал преимущественно вольфрамат-ионы  $WO_4^{2-}$  и комплексные ионы  $Fe\gamma^-$ .

На рис. 1 приведены временные зависимости напряжения на электродах при ПЭО-обработке титана в BW- $Fe\gamma$  электролите в анодном режиме при двух плотностях тока. В обоих случаях в первую минуту процесса наблюдается резкий рост напряжения на электродах до значений ~75 и ~85 В при плотностях тока 0.1 и 0.2 А/см<sup>2</sup>, соответственно. Далее с течением времени напряжение на электродах увеличивается незначительно и достигает максимума через 540 с ( $U_{max} = 90$  В) в первом и через 280 с ( $U_{max} = 98$  В) во втором случае, то есть при прохождении через ячейку при-

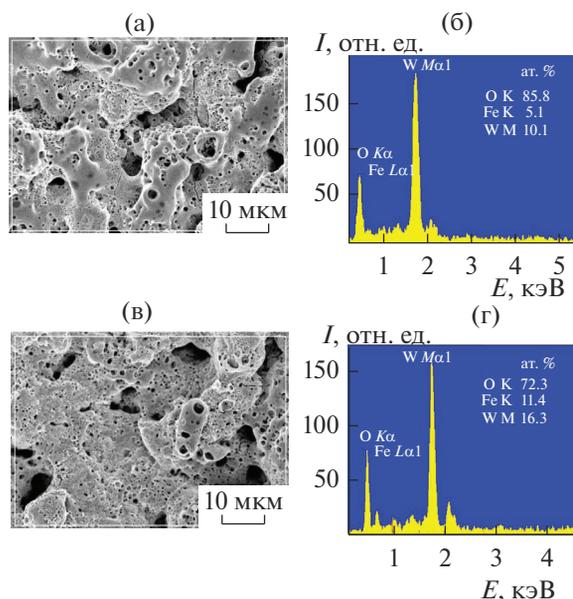


**Рис. 1.** Зависимость напряжения на электродах  $U$  от времени оксидирования титана  $t$  в BWFe-ЭДТА электролите при плотностях тока  $i$ ,  $A/cm^2$ : 1 – 0.1 и 2 – 0.2.

мерно одинакового количества электричества. Через 10 мин напряжение формирования для обеих плотностей тока составляет около 90 В. В целом вид кривой  $U = f(t)$  соответствует известным зависимостям, полученным при формировании методом ПЭО покрытий на металлах вентильной группы в электролитах, не растворяющих металл и образующий оксид [14]. В обоих случаях при времени обработки свыше 4–6 мин возникает характерный для ПЭО гул, сопровождающийся искровыми и дуговыми разрядами и связанный с кавитацией парогазовых пузырьков. В этих условиях на титане формируются плотные оксидные покрытия коричневатого цвета, интенсивность окраски которых возрастает с ростом плотности тока формирования, что косвенно может свидетельствовать о более высоком содержании в них железа.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что покрытия, сформированные в BWFe-ЭДТА-электролите, имеют неоднородную пористую поверхность, рис. 2а, 2в. С увеличением плотности тока формирования доля гладких беспористых участков поверхности уменьшается, растет число мелких пор, пронизывающих всю поверхность Ti/W/Fe-0.2 образца, рис. 2в.

Согласно данным энергодисперсионного анализа (глубина анализа ~1–2 мкм) все сформированные покрытия содержат кислород, вольфрам и железо, рис. 2б, 2г. С ростом плотности тока содержание железа и вольфрама в составе покрытий увеличивается, но при этом несколько снижается содержание кислорода. Кроме того, меняется атомное отношение W/Fe в покрытиях: при  $i = 0.1 A/cm^2$  оно составляет ~2.0, при  $i = 0.2 A/cm^2$  – 1.4. Отметим, что атомное отношение W/Fe в покрытиях



**Рис. 2.** СЭМ изображения поверхности покрытий (а, в) и примеры энергодисперсионных спектров (б, г) образцов Ti/W/Fe-0.1 (а, б) и Ti/W/Fe-0.2 (в, г).

отличается от мольного отношения ионов  $WO_4^{2-}$ :  $Fe \gamma = 5$  в электролите в пользу железа, что свидетельствует о предпочтительном встраивании железа по сравнению с вольфрамом в ходе ПЭО.

На рис. 3 приведены рентгенограммы сформированных образцов. На рентгенограмме образца Ti/W/Fe-0.1 присутствуют интенсивные рефлексы, отнесенные к  $WO_3$  в кубической модификации и более слабые рефлексы, соответствующие натрий-вольфрамовой бронзе  $Na_{0.28}WO_3$ , гематиту  $Fe_2O_3$ , вюститу FeO и диоксиду титана в модификациях рутил и анатаз. На рентгенограмме образца Ti/W/Fe-0.2 также имеются интенсивные рефлексы  $WO_3$ , более слабые пики, соответствующие вюститу FeO, диоксиду титана в модификации рутил. Гематит и анатаз в составе таких покрытий не обнаружены. Вместо этого, в составе образца Ti/W/Fe-0.2 обнаружен вольфрамат железа(III)  $Fe_2(WO_4)_3$ , который мог образоваться в результате твердофазного взаимодействия  $Fe_2O_3$  и  $WO_3$ . Отметим, что образование  $Fe_2(WO_4)_3$  косвенно подтверждается данными энергодисперсионного анализа: атомные отношения W/Fe в вольфрамате железа(III) и в поверхностном слое образца Ti/W/Fe-0.2 близки и составляют 1.5 и 1.4, соответственно. Таким образом ПЭО-обработка титана при большей плотности тока, а значит, в более жестких условиях, приводит к образованию более высокотемпературных соединений – рутила (в отсутствие анатаза) и вольфрамата железа(III).

Сопоставление данных энергодисперсионного (рис. 2б, 2г) и рентгенофазового анализов (рис. 3),

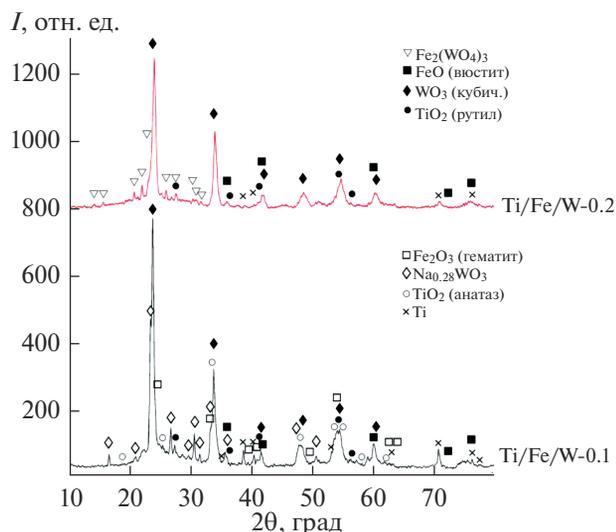


Рис. 3. Рентгенограммы образцов Ti/Fe/W-0.1 и Ti/Fe/W-0.2.

свидетельствует о том, что поверхностные слои обоих образцов содержат избыток кислорода по отношению к стехиометрическим формулам обнаруженных кристаллических фаз. Такой избыток может быть связан с гидратацией поверхностного слоя покрытий и образованием гидроксоформ, например  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Кроме того, по данным энергодисперсионного анализа в составе покрытий отсутствует титан, тогда как согласно РФА образцы содержат кристаллические фазы диоксида титана. Это свидетельствует о том, что покрытия многослойны, а фазы оксида титана располагаются на глубине более 2 мкм, то есть не доступной для энергодисперсионного анализа.

Следует отметить, что методом ПЭО кристаллические фазы  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  в составе покрытий получены впервые. Из литературы известно [13], что поскольку  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  является метастабильной фазой, то его трудно синтезировать, так как обычно получается более стабильная фаза  $\text{FeWO}_4$ . Вместе с тем, материалы на основе полученных соединений представляют большой практический и научный интерес благодаря сочетанию широкого спектра функциональных свойств [12, 13, 32, 33], в том числе фотокаталитических и фотоэлектрохимических [12, 33].

В связи с этим, мы исследовали оптоэлектронные свойства полученных образцов и провели оценку их фотокаталитической активности в модельной реакции разложения водного раствора метилового оранжевого.

На рис. 4а приведены спектры диффузного отражения сформированных оксидных слоев на титане в диапазоне 200–800 нм. Экстраполяция ли-

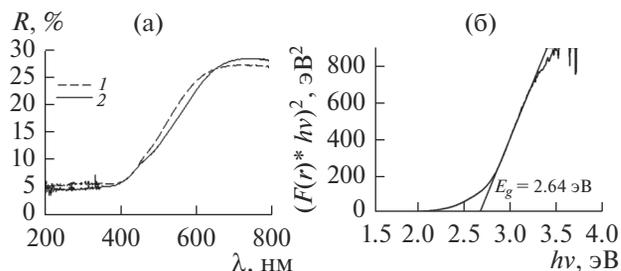
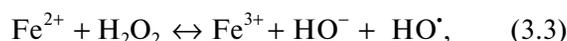
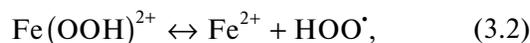


Рис. 4. Спектры диффузного отражения (а) и определение края фундаментального поглощения для прямых разрешенных электронных переходов (б) в образцах: 1 – Ti/Fe/W-0.1 и 2 – Ti/Fe/W-0.2.

нейного спада кривой  $(F(r)hv)^{1/n}$  на ось абсцисс ( $hv$ ), показала, что значение  $E_g$  для прямого разрешенного перехода составляет 2.64 эВ для обоих образцов (рис. 4б). Полученные значения оказались значительно ниже, чем известные для недопированного анатаза (~3.3 эВ) [34]. Существенное уменьшение  $E_g$  способствует поглощению фотонов не только УФ-, но и видимого диапазона, и, может влиять на эффективность фотокаталитической реакции. Тот факт, что для обоих образцов значения  $E_g$  оказались одинаковыми, несмотря на различие их фазового и элементного состава, может быть обусловлено тем, основной вклад в оптоэлектронные свойства полученных оксидных слоев вносит преобладающий в них  $\text{WO}_3$ . Согласно [35] значение  $E_g$  для  $\text{WO}_3$  близко к полученным значениям и составляет 2.87 эВ.

Проведенные исследования показали, что титановые образцы с W-, Fe-содержащими ПЭО-покрытиями не катализируют разложение МО в условиях видимого и УФ-облучения в отсутствие окислителя рис. 5. Заметная деколоризация раствора МО происходит только при одновременном воздействии пероксида водорода и УФ-облучения. В этих условиях скорость фотокаталитического разложения зависит от pH раствора. При естественном значении pH раствора МО (без подкисления серной кислотой) в отсутствие образцов и в присутствии Ti/W/Fe-0.2 степень деколоризации МО не превышает 9%, тогда как в присутствии образца Ti/W/Fe-0.1 она достигает 20%.

Наиболее высокая активность образца Ti/W/Fe-0.1 может быть обусловлена присутствием в нем гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с участием которого осуществляется гетерогенный фото-Фентон процесс, который может быть представлен следующими реакциями [36]:



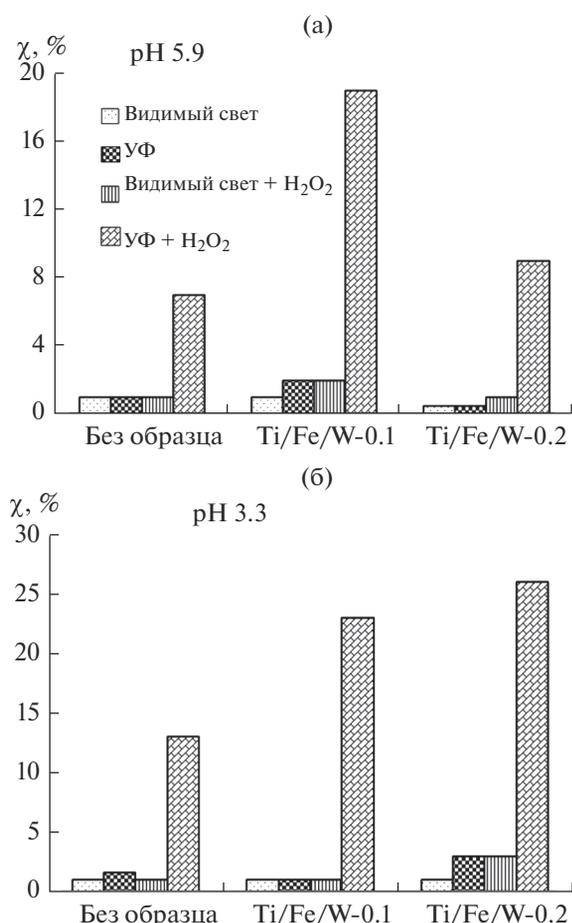
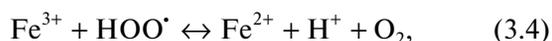
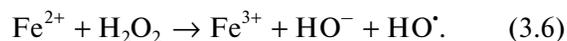


Рис. 5. Степень превращения метилового оранжевого при pH 5.9 (а) и pH 3.3 (б) в различных условиях.



Разложение фотоактивных  $\text{Fe}(\text{OON})^{2+}$  частиц промотирует дополнительное образование радикалов  $\text{HO}\cdot$  в растворе, т.е. процесс Фентона ускоряется при воздействии света, что повышает степень минерализации органических веществ [37].

Подкисление раствора МО до pH 3.3 во всех случаях приводит к повышению степени его превращения, особенно в присутствии Ti/W/Fe-0.2 образца. В последнем случае можно предположить, что в кислой среде происходит частичное растворение вюстита FeO, вследствие чего в раствор попадают катионы железа(II) и основную роль в деколоризации МО играет гомогенный фото-Фентон процесс, в котором образование гидроксильных радикалов ( $\text{HO}\cdot$ ) происходит в результате каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде (pH 2.8–4.0) в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  ионов [37]:



В целом можно отметить, что фотокаталитическая активность сформированных образцов в исследуемых условиях невысока. С одной стороны, это может быть обусловлено высокой скоростью рекомбинации сфотогенерируемых электронов и дырок. С другой стороны, высокая пористость и шероховатость поверхности сформированных ПЭО-образцов может являться причиной диффузионного торможения и снижения скорости фотокаталитического процесса.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, гетероструктуры, содержащие в своем составе оксиды вольфрама и железа, были сформированы на поверхности титана методом плазменно-электролитического оксидирования в щелочном гомогенном вольфраматно-боратном электролите с комплексными ионами  $\text{Fe}\gamma$ .

Фазовый и элементный составы оксидных слоев зависит от плотности тока формирования. Оксидные слои, полученные при плотности тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$ , включают в составе триоксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , натрий-вольфрамовую бронзу  $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ , гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вюстит FeO и  $\text{TiO}_2$  в модификациях рутил и анатаз. В покрытиях, сформированных при плотности тока  $0.2 \text{ A/cm}^2$ , обнаружены  $\text{WO}_3$ , FeO,  $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{TiO}_2$  в модификации рутил. По данным энергодисперсионного анализа, увеличение плотности тока приводит к увеличению концентраций W и Fe и изменению их атомного отношения в поверхностном слое покрытий. Следовательно, увеличение плотности тока приводит к кристаллизации более высокотемпературных соединений в составе покрытий.

Несмотря на различие фазового и элементного состава ПЭО-слоев, синтезированных при различных плотностях тока, значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  для прямого разрешенного перехода для них совпадает и составляет 2.64 эВ. Данный факт может быть обусловлен тем, основной вклад в оптоэлектронные свойства полученных оксидных слоев вносит преобладающий в них  $\text{WO}_3$ .

Проведенные фотокаталитические исследования показали, что все сформированные покрытия активны в деградации метилового оранжевого только в условиях одновременного воздействия пероксида водорода, УФ-облучения и подкисления водного раствора МО до pH 3.3. В отсутствие подкисления раствора метилового оранжевого (pH 5.9) наибольшую активность демонстрируют покрытия, полученные при плотности тока  $0.1 \text{ A/cm}^2$  и содержащие в своем составе оксиды железа(II) и (III).

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Z.G., Ma H.J., Xia J.X., Zeng J., Di J., Yin S., Xu L., Li H.M.* Ionic liquid-induced strategy for FeWO<sub>4</sub> microspheres with advanced visible light photocatalysis // *Ceram. Int.* 2016. V. 43. № 7. P. 8997–9003. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.117>
2. *Cao X., Chen Y., Jiao S.H., Fang Z.X., Xu M., Liu X., Li L., Pang G.S., Feng S.H.* Magnetic photocatalysts with a p–n junction: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle and FeWO<sub>4</sub> nanowire heterostructures // *Nanoscale.* 2014. V. 6. № 21. P. 12366–12370. <https://doi.org/10.1039/c4nr03729d>
3. *Sun B., Liu Y.H., Chen P.* Room-temperature multiferroic properties of single-crystalline FeWO<sub>4</sub> nanowires // *Scripta Mater.* 2014. V. 89. P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.030>
4. *Hu W.B., Zhao Y.M., Liu Z.L., Dunnill C.W., Gregory D.H., Zhu Y.Q.* Nanostructural evolution: From one-dimensional tungsten oxide nanowires to three-dimensional ferberite flowers // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 17. P. 5657–5665. <https://doi.org/10.1021/cm801369h>
5. *He G.L., Chen M.J., Liu Y.Q., Li X., Liu Y.J., Xu Y.H.* Hydrothermal synthesis of FeWO<sub>4</sub>-graphene composites and their photocatalytic activities under visible light // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 351. P. 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.159>
6. *Gao Q.X., Liu Z.J.* FeWO<sub>4</sub> nanorods with excellent UV-Visible light photocatalysis // *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 2017. V. 27. № 5. P. 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.016>
7. *Zhang J., Zhang Y., Yan J.Y., Li S.K., Wang H.S., Huang F.Z., Shen Y.H., Xie A.J.* A novel synthesis of star-like FeWO<sub>4</sub> nanocrystals via a biomolecule-assisted route // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. № 4. P. 796. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0796-6>
8. *Zhou Y.X., Yao H.B., Zhang Q., Gong J.Y., Liu S.J., Yu S.H.* Hierarchical FeWO<sub>4</sub> microcrystals: solvothermal synthesis and their photocatalytic and magnetic properties // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 3. P. 1082–1090. <https://doi.org/10.1021/ic801806r>
9. *Sun B., Liu Y.H., Chen P.* Room-temperature multiferroic properties of single-crystalline FeWO<sub>4</sub> nanowires // *Scr. Mater.* 2014. V. 89. P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.06.030>
10. *Guo J.X., Zhou X.Y., Lu Y.B., Zhang X., Kuang S.P., Hou W.G.* Monodisperse spindle-like FeWO<sub>4</sub> nanoparticles: Controlled hydrothermal synthesis and enhanced optical properties // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 196. P. 550–556. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.07.026>
11. *Wang H., Ning P., Zhang Y., Ma Y., Wang J., Wang L., Zhang Q.* Highly efficient WO<sub>3</sub>-FeO<sub>x</sub> catalysts synthesized using a novel solvent-free method for NH<sub>3</sub>-SCR // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 388. Paper 121812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121812>
12. *Aslam I., Cao C., Tanveer M., Farooq M.H., Tahir M., Khalid S., Khan W.S., Idrees F., Rizwan M., Butt F.K.* A facile one-step fabrication of novel WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 10.7H<sub>2</sub>O porous microplates with remarkable photocatalytic activities // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 4809–4817. <https://doi.org/10.1039/C5CE00712G>
13. *Sriraman A.K., Tyagi A.K.* A new method of Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> preparation and its thermal stability // *Thermochemical Acta.* 2003. V. 406. P. 29–33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00201-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00201-6)
14. *Руднев В.С.* Многофазные анодные слои и перспективы их применения // *Защита металлов.* 2008. Т. 44. № 3. С. 283–292. [*Rudnev V.S.* Multiphase anodic layers and prospects of their application // *Prot. Met.* 2008. V. 44. № 3. P. 263–272. <https://doi.org/10.1134/S0033173208030089>].
15. *Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K., Stevens K.T., Archer J., Poeton A.R., Ryder A.* Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys // *Trans. Inst. Metal Finish.* 2009. V. 87. № 3. P. 122–135. <https://doi.org/10.1179/174591908X372482>
16. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K.* Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116>
17. *Tang H., Wang F.* Effects of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder on thermal emission property of microarc oxidation coating on titanium alloy // *Mater. Sci. Technol.* 2012. V. 28. № 12. P. 1523–1526. <https://doi.org/10.1179/1743284710Y.0000000050>
18. *Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K., Reklaitis J., Jasulaitiene V., Selskis A., Baltrunas D.* A new strategy for fabrication Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochem.* 2010. V. 14. № 2. P. 271–277. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7>
19. *Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Харитонский П.В., Фролов А.М., Ткаченко И.А., Морозова В.П.* Магнитоактивные оксидные слои на титане, сформированные плазменно-электролитическим методом // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 5. С. 494–500. [*Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Tkachenko I.A., Morozova V.P.* Magnetoactive Oxide Layers Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Technique // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. № 5. P. 566–572. <https://doi.org/10.1134/S2070205110050114>].
20. *Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П.* Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48. № 5. С. 459–469. [*Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Ustinov A.Yu., Tkachenko I.A., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P.* The effect of the conditions of formation on ferromagnetic properties of iron-containing oxide coatings on titanium // *Prot. Met. Phys. Chem.*

- Surf. 2012. V. 48. № 5. P. 543–552. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050097>].
21. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128>
  22. Rogov A.B., Slonova A.I., Mironov I.V. The influence of homogeneous electrolyte composition on microplasma synthesis and characteristics of Fe-containing coatings on Al1050 alloy // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 287. P. 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.047>
  23. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Микроплазменный синтез Fe-содержащих покрытий на алюминии в гомогенных электролитах // Физикохимия поверхности и защита материалов // 2012. Т. 48. № 3. С. 293–298 [Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Microplasma synthesis of Fe-containing coatings on aluminum in homogeneous electrolytes // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 3. P. 340–345. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030148>]
  24. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с. [Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Complexones and complexonates of metals. Moscow: Khimiya, 1988. (in Russian)]
  25. Gruss L.L., McNeil W. Anodic spark reaction product in aluminate, tungstate and silicate solutions // Electrochem. Technol. 1963. V. 1. № 9–10. P. 283–287.
  26. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavii V.G., Boguta D.L., Bulanova S.B., Gordienko P.S. Surface morphology, composition and thermal behavior of tungsten-containing anodic spark coatings on aluminum alloy // Thin Solid Films. 2004. V. 446. № 1. P. 54–60. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01318-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01318-X)
  27. Bayati M.R., Golestani-Fard F., Moshfegh A.Z. Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> nano-porous layers // Appl. Catal. A-Gen. 2010. V. 382. № 2. P. 322–331. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.05.017>
  28. Chen L., Qu Y., Yang X., Liao B., Xue W.B., Cheng W. Characterization and first-principles calculations of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films on titanium prepared by microarc oxidation // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 201. P. 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.013>
  29. Амшеева А.А. Условные константы устойчивости этилендиаминтетраацетатов металлов и их использование в комплексометрии // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 6. С. 1054–1061. [Amsheeva A.A. Apparent stability-constants of metal ethylenedi-aminetetra-acetates and their use in complexometry // J. Anal. Chem.-USSR. 1978. V. 33. № 6. P. 814–820. WOS:A1978GF08000003].
  30. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Кондриков Н.Б. Плазменно-электрохимическое формирование оксидных слоев на титане в водных электролитах с комплексами ЭДТА-Mn<sup>2+</sup>, их состав, строение и каталитические свойства // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. № 3. С. 435–440. [Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Nedozorov P.M., Kondrikov N.B. Plasma-electrochemical formation of oxide layers on titanium in aqueous electrolytes with trilonate complexes of manganese // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V.83, № 3. P. 434–439. <https://doi.org/10.1134/S1070427210030122>].
  31. Мохосоев М.В., Швецова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ, Бурятское книжное издательство, 1977. 168 с. [Mohosoev M.V., Shvetsova N.A. Sostoyanie ionov molibdena i volframa v vodnyh rastvorah (The State of ions of Molybdenum and Tungsten in Aqueous Solutions), Ulan-Ude, 1977 (in Russian)].
  32. Barim G., Cottingham P., Zhou S., Melot B.C., Brutchey R.L. Investigation of the reversible lithium insertion into anti-NASICON Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> // ACS Appl Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 12. P. 10813–10819. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b16216>
  33. Kment S., Sivula K., Naldoni A., Sarmah S.P., Kmentova H., Kulkarni M., Rambabu Y., Schmuki P., Zboril R. FeO-based nanostructures and nanohybrids for photoelectrochemical water splitting // Prog. Mater Sci. 2020. V. 110. Paper 100632. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100632>
  34. Frova A., Body P.J., Chen Y.S. Electromodulation of the optical constants of rutile in the uv // Phys. Rev. 1967. V. 157. P. 700–708. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.157.700>
  35. Bayati M.R., Moshfegh A.Z., Golestani-Fard F., Molaei R. (WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: Characterization and formation mechanism // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 124. № 1. P. 203–207. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.020>
  36. Walling C., Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 9. P. 2987–2991. <https://doi.org/10.1021/ja00790a042>
  37. Nadtochenko V., Kiwi J. Photolysis of FeOH<sup>2+</sup> and Fe-Cl<sup>2+</sup> in aqueous solution. Photodissociation kinetics and quantum yields // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5233–5238. <https://doi.org/10.1021/ic9804723>

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.794.61+621.794.5

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АД31

© 2021 г. М. А. Осипенко<sup>1, \*</sup>, Д. С. Харитонов<sup>2, \*\*</sup>, И. В. Макарова<sup>3</sup>,  
В. И. Романовский<sup>4</sup>, И. И. Курило<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

<sup>2</sup>Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry of Polish Academy of Sciences,  
30-239, Niezapominajek, 8, Krakow, Poland

<sup>3</sup>Lappeenranta University of Technology, FI-53850, Skinnarilankatu, 34, Lappeenranta, Finland

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: marikaosipenko@gmail.com

\*\*e-mail: dmitry.kharitonov@ikifp.edu.pl

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, а также испытаниями в камере соляного тумана установлены зависимости защитных свойств анодно-оксидных покрытий на сплавах алюминия АД31, модифицированных нитратами магния, калия и некоторых 3d-элементов, от составов растворов уплотнения и параметров финишной обработки. Предложен механизм формирования модифицированных анодно-оксидных покрытий в процессе уплотнения и последующей термической обработки.

**Ключевые слова:** сплав АД31, анодирование, наполнение, нитраты металлов, термическая обработка

**DOI:** 10.31857/S0044185621030177

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия особое внимание уделяется разработке легких, долговечных металлических материалов, обладающих высокими механическими и антикоррозионными свойствами. По этим показателям сплавы алюминия обладают значительными преимуществами перед другими широко применяемыми в технике металлами, например, сплавами магния.

Естественный анодно-оксидный слой, образующийся на поверхности сплавов алюминия при контакте с влагой и воздухом, обеспечивает достаточно хорошую антикоррозионную защиту во многих слабоагрессивных средах [1]. Тем не менее, при их промышленном использовании достаточно часто необходима более надежная антикоррозионная защита. Для этих целей широко применяется электрохимическое наращивание анодно-оксидного покрытия (АОП) с необходимой структурой, толщиной и твердостью.

Толщина и структура АОП определяются параметрами процесса анодирования: типом элект-

тролита, величиной напряжения или плотности тока, температурой, наличием перемешивания и др. [2]. Наиболее распространено анодирование в растворах кислот, в результате которого образуется покрытие, состоящее из внутреннего беспористого и внешнего пористого слоев [3]. Увеличение толщины АОП происходит с сохранением пористости и требует последующей герметизации (уплотнения, финишной обработки) для увеличения коррозионной устойчивости [4].

Традиционно уплотнение АОП проводят в горячей дистиллированной воде или растворах соединений хрома(VI). Однако перспективным является применение электролитов, содержащих менее опасные соединения [5]. В настоящее время разработан ряд новых способов и электролитов уплотнения АОП. Наиболее часто в промышленности используют способ высокотемпературного уплотнения в растворах фторида никеля [6]. Чакбун, Рокка и др. [7] предложили химическое уплотнение пористого оксидного слоя смесью солей Zr(IV) и Cr(III), что позволило повысить коррозионную стойкость поверхности примерно в

300 раз по сравнению со стандартным гидротермическим уплотнением. Синвэнь Юй и Чуньянь Цао [8] показали эффективность использования для уплотнения АОП нитрата церия. В работе [9] была показана эффективность использования для уплотнения АОП перманганата калия.

Таким образом, практический интерес вызывает поиск экологически безопасных и экономически целесообразных растворов уплотнения для получения на алюминиевых сплавах модифицированных анодно-оксидных покрытий.

Целью данной работы являлось изучение влияния составов электролитов уплотнения и параметров финишной обработки на коррозионное поведение анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, модифицированных кальцием, магнием и некоторыми металлами 3d группы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в данной работе был выбран сплав алюминия марки АД31 (АА6063). Анодирование проводили с использованием источника тока Элатек Б5-80 в течение 40 мин при комнатной температуре ( $\approx 22^\circ\text{C}$ ) и плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в сернокислом электролите, содержащем  $2.0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ , материал катодов – свинец. Перед проведением процесса образцы подготавливали в соответствии с ГОСТ 9.402–2004. Последующее уплотнение АОП проводили методом горизонтального погружения оксидированных образцов в рабочие растворы, содержащие одну из солей;  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в количестве  $0.2 \text{ моль/дм}^3$ . Температура растворов составляла  $100 \pm 1^\circ\text{C}$ , время уплотнения – 20 мин. После уплотнения образцы промывали в дистиллированной воде и сушили при помощи термовоздуховки.

Финишную термическую обработку уплотненных образцов проводили в муфельной печи при температуре  $300 \pm 1^\circ\text{C}$ , время обжига – 30 мин.

Элементный состав и морфологию покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием микроскопа JEOL JSM–5610 LV, оснащенного системой химического микроанализа EDX JED-2201.

Оценку коррозионной стойкости полученных покрытий в  $0.5 \text{ М}$  растворе хлорида натрия проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенного модулем импеданса FRA32M. В исследованиях использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод в качестве электрода сравнения и платиновую сетку в качестве вспомогательного электрода. Потенциодинамические поляризацион-

ные кривые снимали в диапазоне потенциалов от  $-300$  до  $+300 \text{ мВ}$  от стационарного потенциала, скорость развертки потенциала составляла  $1 \text{ мВ/с}$ .

Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот  $10^5$ – $10^{-2} \text{ Гц}$  с амплитудой колебаний тока  $10 \text{ мВ}$ . Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием ПО “ZView 3.2” и “Nova 2.1”.

Исследования полученных покрытий в камере соляного тумана S120is (ASCOTT) проводили в соответствии с ASTM B117–16. Испытанию подвергали одну сторону образца, обратную изолировали кремнийорганическим лаком КО-85. Испытания проводили в  $5\% \text{ NaCl}$  в течение  $510 \text{ ч}$  при температуре  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ . Для анализа состояния поверхности образцы периодически вынимали из камеры, промывали дистиллированной водой, сушили и фотографировали цифровой камерой Nikon D60.

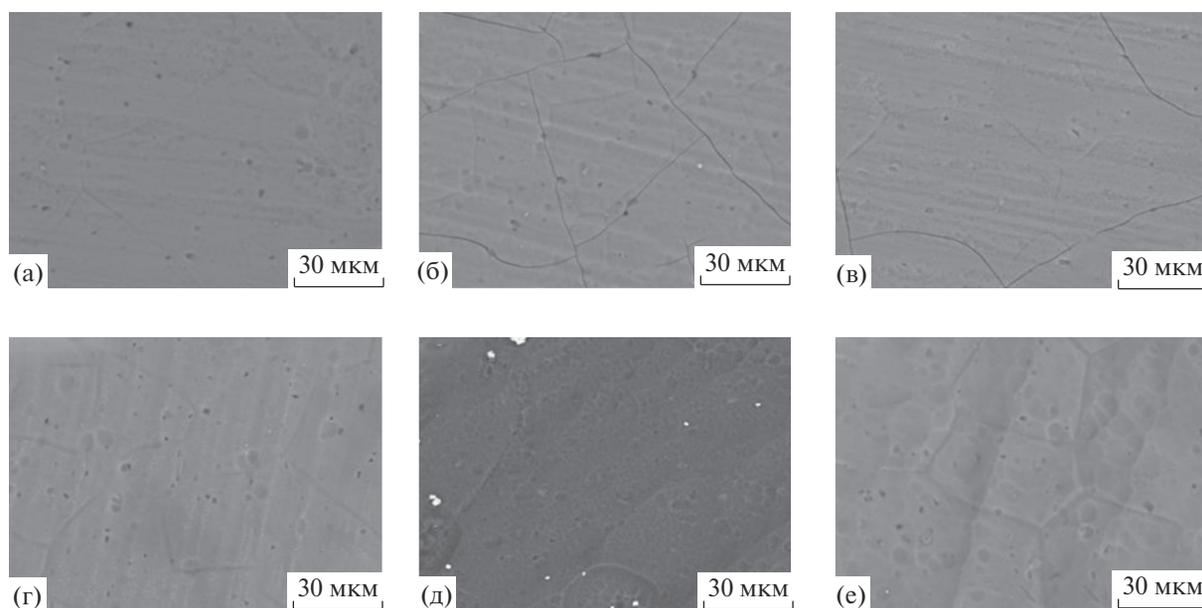
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе анодирования в растворе серной кислоты на поверхности сплава АД31 формировалось АОП серого цвета толщиной около  $20 \text{ мкм}$ . Микрофотографии поверхности полученных АОП, уплотненных в растворах  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  без и с последующей термической обработкой представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

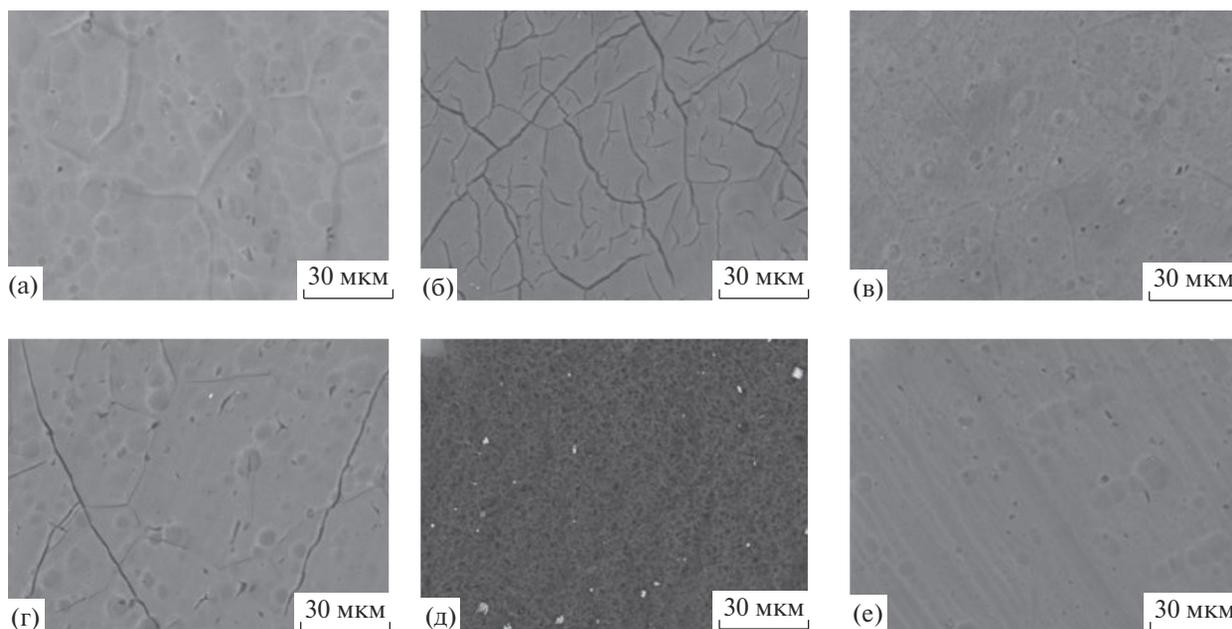
Как видно из анализа микрофотографий, уплотнение АОП в растворах исследуемых нитратов приводит к формированию покрытий с большим количеством микровключений (рис. 1а–1д). Для всех покрытий характерна неоднородная структура, при этом на поверхности некоторых образцов присутствуют углубления и трещины.

Исследуемый сплав АД31 содержит в своем составе легирующие добавки в виде анодных и катодных интерметаллических частиц [9–12]. Селективное растворение данных частиц в процессе анодирования может оказывать существенное влияние на микроструктуру АОП. Различие химического состава алюминиевой матрицы и интерметаллических частиц сплава приводит к изменению морфологии пор, появлению дефектов и трещин, вызванных избыточными остаточными внутренними напряжениями в сформированном оксидном слое [12–14]. Необходимо отметить, что предварительная промывка слоя АОП дистиллированной водой приводит к тому, что на начальном этапе уплотнения температура в глубине пор меньше, чем у поверхности, что может способствовать возникновению механических напряжений и растрескиванию АОП [14–16].

Термическая обработка уплотненных АОП может приводить к кристаллизации аморфного



**Рис. 1.** Микрофотографии АОП, уплотненных в 0.2 М растворах: (а)  $Mg(NO_3)_2$ , (б)  $Ca(NO_3)_2$ , (в)  $Zn(NO_3)_2$ , (г)  $Ni(NO_3)_2$ , (д)  $Co(NO_3)_2$ , (е)  $Cu(NO_3)_2$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии АОП, уплотненных в 0.2 М растворах: (а)  $Mg(NO_3)_2$ , (б)  $Ca(NO_3)_2$ , (в)  $Zn(NO_3)_2$ , (г)  $Ni(NO_3)_2$ , (д)  $Co(NO_3)_2$ , (е)  $Cu(NO_3)_2$  после обжига в течение 30 мин при температуре  $300^\circ C$ .

оксидного слоя и модифицирующей добавки, оказывая значительное влияние на микроструктуру и защитные свойства сформированных покрытий. На микрофотографиях поверхности образцов после обжига при температуре  $300^\circ C$  в течение 30 мин заметно увеличение общей неоднородности поверхности покрытий, появление локальных дефектов и увеличение количе-

ства микротрещин (рис. 2). Это, вероятно, объясняется увеличением хрупкости покрытия и его растрескиванием в процессе обжига [16, 17].

Анализ элементного состава модифицированных АОП методом EDX показал (табл. 1), что сформированные АОП преимущественно состоят из алюминия, кислорода и серы. Значительное содержание серы в структуре покрытия обуслов-

**Таблица 1.** Элементный состав поверхности сплава АД31 после анодирования и наполнения в растворах нитратов

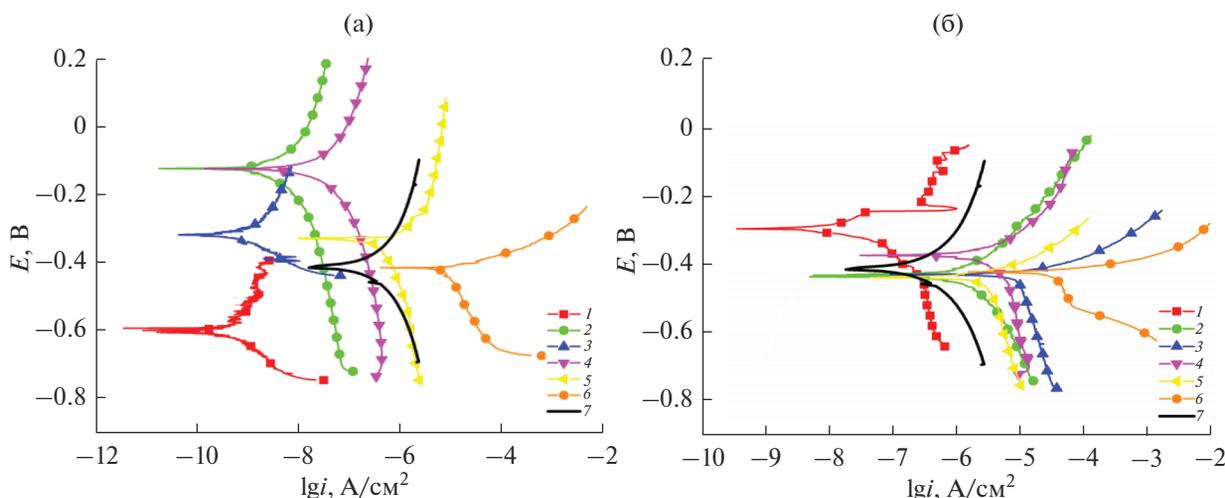
Условия обработки	Элементный состав поверхности АОП, мас. %								
	Al	S	O	Mg	Ca	Zn	Ni	Co	Cu
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63.3	10.4	26.0	0.3	–	–	–	–	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	66.2	11.5	21.9	–	0.4	–	–	–	–
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52.5	15.7	18.4	–	–	13.4	–	–	–
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58.6	18.2	15.0	–	–	–	8.2	–	–
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56.6	17.3	16.0	–	–	–	–	10.1	–
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57.7	17.1	19.1	–	–	–	–	–	6.1
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	59.9	12.4	27.1	0.6	–	–	–	–	–
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	63.5	12.8	23.0	–	0.7	–	–	–	–
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	52.9	13.4	19.9	–	–	13.8	–	–	–
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	54.2	20.6	16.4	–	–	–	8.8	–	–
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	51.9	18.7	18.8	–	–	–	–	10.6	–
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	54.2	19.5	19.9	–	–	–	–	–	6.4

лено использованием сернокислого электролита анодирования. Содержание основного компонента модифицирующего раствора (металла) в структуре АОП составило от 0.30 до 13.4 мас. % в зависимости от состава электролита уплотнения. Проведение термической обработки при температуре 300°C приводит к увеличению содержания модифицирующего компонента в структуре покрытия на 0.30–0.50 мас. %.

Коррозионную стойкость АОП изучали электрохимическими методами. Потенциодинамические поляризационные кривые полученных АОП представлены на рис. 3.

Уплотнение в растворах нитратов оказывает значительное влияние на значения бестокового потенциала образцов АОП в 0.5 М растворе NaCl. Для всех образцов АОП, за исключением покрытий, уплотненных в растворах Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, наблюдалось смещение бестокового потенциала в электроположительную область по сравнению с образцом без уплотнения. Это свидетельствует об эффективном внедрении модифицирующих компонентов в структуру АОП.

В случае уплотнения в растворе Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> значение бестокового потенциала практически не изменилось, а в растворе Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – сместилось



**Рис. 3.** Потенциодинамические поляризационные кривые образцов АОП в 0.5 М растворе NaCl: составы 0.2 М растворов электролитов уплотнения АОП: 1 – Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2 – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 – Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4 – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7 – уплотнения. (а) До обжига, (б) после обжига.

**Таблица 2.** Электрохимические параметры, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

Условия обработки	$a_k$ , В	$ b_k $ , В	$b_a$ , В	$a_a$ , В	$i_{\text{корр}}$ , А см <sup>-2</sup>	$E_{\text{корр}}$ , В	$EI$ , %
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.010	0.705	0.007	-0.519	$5.99 \times 10^{-12}$	-0.250	99.9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.009	0.218	0.009	-0.032	$7.39 \times 10^{-11}$	-0.697	99.903
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.014	0.462	0.021	-0.118	$1.18 \times 10^{-10}$	-0.476	99.846
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.023	0.323	0.011	-0.026	$1.43 \times 10^{-9}$	-0.744	98.128
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.016	0.452	0.009	-0.268	$4.12 \times 10^{-8}$	-0.457	46.073
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.011	0.483	0.022	-0.303	$2.95 \times 10^{-6}$	-0.378	—
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.021	0.370	0.015	-0.020	$1.26 \times 10^{-10}$	-0.687	99.8
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.005	0.481	0.014	-0.332	$2.65 \times 10^{-8}$	-0.364	65.314
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.020	0.482	0.020	-0.191	$3.76 \times 10^{-8}$	-0.462	50.785
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.005	0.481	0.014	-0.332	$2.65 \times 10^{-8}$	-0.364	65.314
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.021	0.511	0.017	-0.261	$2.82 \times 10^{-7}$	-0.423	—
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	-0.032	0.586	0.015	-0.350	$9.29 \times 10^{-6}$	-0.377	—
Без уплотнения	-0.927	0.072	0.0801	-0.159	$7.64 \times 10^{-8}$	-0.408	—

в электроотрицательную область на  $150 \pm 5$  мВ. Для всех образцов АОП, за исключением уплотненных в растворе Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, наблюдается уменьшение значений плотностей токов коррозии, а, следовательно, увеличение защитных свойств по сравнению с образцом без уплотнения (табл. 2). Это объясняется заполнением модифицирующим раствором пор АОП, образующихся в процессе сернокислого анодирования. Уплотнение обеспечивает закупоривание пор и герметизацию оксидного слоя поверхности образца. Наименьшие значения плотности тока коррозии были получены для образцов АОП, уплотненных в растворах нитратов магния, кальция и цинка ( $5.99 \times 10^{-12}$ ,  $7.39 \times 10^{-11}$  и  $1.18 \times 10^{-10}$  А/см<sup>2</sup> соответственно).

Защитный эффект модифицирующих растворов уплотнения, вероятно, обусловлен гидролизом нитратов с образованием малорастворимых основных солей, закупоривающих поры АОП.

Проведение термической обработки модифицированных АОП значительно изменяет их коррозионное поведение (рис. 3б). В данном случае значения бестокового потенциала образцов в 0.5 М растворе NaCl отличаются не более чем на  $50 \pm 5$  мВ по сравнению с образцом без уплотнения, за исключением образца, уплотненного в растворе Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, для которого бестоковый потенциал смещается в электроположительную сторону на  $280 \pm 5$  мВ. Анализ полученных поляризационных кривых показал, что термообработка приводит к увеличению значений плотностей токов коррозии по сравнению с образцами без термообработки и, соответственно, снижению защитной способности покрытий. Это может быть связано с

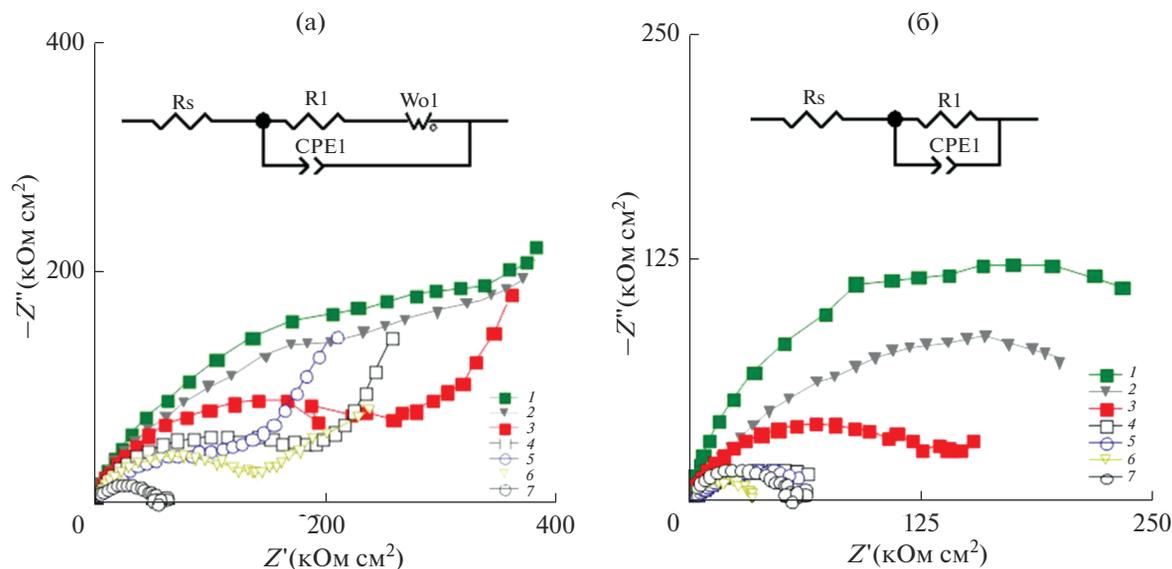
растрескиванием поверхности в результате теплового воздействия. Появление дефектов приводит к облегчению проникновения хлорид-ионов в структуру АОП, что ускоряет его коррозионное разрушение.

Наибольшим значением плотности тока коррозии (табл. 2), а, следовательно, наименьшей коррозионной устойчивостью обладают образцы, уплотненные в растворах нитратов меди и кобальта, для которых плотности тока коррозии  $i_{\text{корр}}$  равны соответственно  $2.95 \times 10^{-6}$  и  $4.12 \times 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>. Это может быть связано с тем, что обработка в горячих растворах уплотнения приводит к усилению процессов гидролиза модифицирующих компонентов и образованию в порах их основных солей и гидроксидов. Длительное термическое воздействие приводит к разложению присутствующих в порах соединений и образованию соответствующих оксидов. Так как образующиеся частицы оксидов обладают низкой адгезионной способностью к поверхности АОП, а их размеры сопоставимы с размерами пор, то они не обеспечивают полного закрытия пор, что снижает коррозионную стойкость АОП.

Эффективность уплотнения АОП оценивали по значениям защитного эффекта, рассчитанного по формуле [17, 18]:

$$EI, \% = \frac{i_{\text{корр}}^0 - i_{\text{корр}}}{i_{\text{корр}}^0} \times 100, \quad (1)$$

где  $i_{\text{корр}}^0$ ,  $i_{\text{корр}}$  — значения плотностей токов коррозии образца сравнения (анодированный сплав



**Рис. 4.** Результаты импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста. Составы 0.2 М растворов электролитов уплотнения АОП: 1 –  $Mg(NO_3)_2$ , 2 –  $Ca(NO_3)_2$ , 3 –  $Zn(NO_3)_2$ , 4 –  $Ni(NO_3)_2$ , 5 –  $Co(NO_3)_2$ , 6 –  $Cu(NO_3)_2$ , 7 – без уплотнения. (а) До обжига, (б) после обжига.

алюминия без уплотнения) и модифицированного образца соответственно.

Как видно из данных табл. 2, для уплотненных в растворах  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Ni(NO_3)_2$  образцов без последующей термообработки ингибирующий эффект составляет  $\approx 99\%$ . Для АОП, модифицированных в растворах  $Co(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ , он значительно ниже и достигает отрицательных значений. Это свидетельствует о нецелесообразности применения финишной термообработки при формировании АОП на сплавах алюминия.

Результаты импедансной спектроскопии полученных образцов представлены на рис. 4 в виде диаграмм Найквиста. Для образцов АОП, модифицированных в исследуемых растворах уплотнения, можно выделить две временные константы (рис. 4а). Первая константа в области высоких и средних частот представляет собой полуокружность, что характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. В области низких частот на спектрах всех модифицированных образцов присутствует участок спектра, наклоненный к оси абсцисс под углом  $45^\circ$ , что характерно для процессов с лимитирующей стадией диффузии. В процессе анодирования и уплотнения пористый слой АОП заполняется водными электролитами, характеризующимися высокими значениями электрической проводимости [13, 14]. В связи с этим, верхней границы используемого диапазона частот может быть недостаточно для регистрации отклика внешнего пористого слоя АОП, а полученная зависимость реальной и мнимой частей импеданса

от частоты описывает коррозионные процессы в глубине пор.

Термообработка образцов приводит к изменению характера спектров импеданса: на диаграммах Найквиста можно выделить одну временную константу в форме полуокружности (рис. 4б). Полученные спектры описывают сопротивление и емкостной отклик барьерного слоя АОП, что характерно для термообработанных покрытий [16, 17].

Экспериментальные данные описывали эквивалентными схемами, в которых:  $R_s$  – сопротивление электролита,  $Om\ cm^2$ ;  $R_1$  – сопротивление слоя АОП,  $Om\ cm^2$ ;  $CPE_1$  – элемент постоянной фазы, описывающий емкостной отклик слоя АОП;  $W$  – элемент Варбурга. Импеданс элемента постоянной фазы описывается двумя параметрами: константой  $Y_1, Om^{-1}\ cm^{-2}\ c^n$ , и математическим фактором  $n$ . Диффузионный элемент Варбурга включает в себя активную  $W_R, Om\ cm^2$ , и реактивную  $W, Om^{-1}\ cm^{-2}\ c^n$ , части, а также математический фактор  $n = 0.5$ . Результаты подбора параметров эквивалентных схем представлены в табл. 3.

Сравнение значений сопротивления пористого слоя АОП ( $R_1$ ) показало, что для образцов без обжига этот параметр значительно больше, чем для обработанных образцов, что свидетельствует о большем защитном эффекте и согласуется с данными поляризационных исследований.

Эффективность уплотнения АОП образцов оценивали по значениям защитного эффекта, рассчитанного по формуле:

**Таблица 3.** Параметры эквивалентных схем, полученные из анализа спектров импедансной спектроскопии

Вид обработки	$R_1$ , Ом см <sup>2</sup>	$Y_1$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup> с <sup>n</sup>	$n_1$	$W_R$ , Ом см <sup>2</sup>	$W$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup> с <sup>n</sup>	$EI$ , %
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	372680	$3.302 \times 10^{-8}$	0.812	380960	0.798	93.04
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	351580	$1.014 \times 10^{-8}$	0.864	371380	0.531	92.74
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	212050	$1.2232 \times 10^{-8}$	0.832	340960	0.407	90.51
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	158690	$3.553 \times 10^{-8}$	0.822	277770	0.880	87.98
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	143340	$3.4438 \times 10^{-8}$	0.787	238700	0.314	86.27
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83017	$1.515 \times 10^{-8}$	0.780	213970	0.710	82.34
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	253010	$5.189 \times 10^{-7}$	0.753	—	—	79.27
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	233010	$1.4554 \times 10^{-7}$	0.690	—	—	77.45
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	135050	$2.6536 \times 10^{-7}$	0.588	—	—	61.17
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	59457	$8.1454 \times 10^{-7}$	0.641	—	—	11.8
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	51504	$7.8932 \times 10^{-7}$	0.644	—	—	—
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + обжиг	32581	$2.1329 \times 10^{-7}$	0.865	—	—	—
Без уплотнения	52436	$2.2688 \times 10^{-7}$	0.871	—	—	—

$$EI, \% = \frac{(R_1 + W_R) - R_1^0}{(R_1 + W_R)} \times 100, \quad (2)$$

где  $(R_1 + W_R)$ ,  $R_1^0$  — значения сопротивления слоя АОП модифицированного образца и образца сравнения (анодированный сплав алюминия без уплотнения) соответственно.

Все полученные образцы также подвергались ресурсным испытаниям в камере соляного тумана в течение 510 ч. На рис. 5 представлены фотографии образцов сплава алюминия АД31 до и после испытаний. В результате уплотнения на поверхности формируется оксидная пленка с характерным матовым окрасом, интенсивность которого уменьшается с увеличением времени коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Уплотненные термически не обработанные образцы показали высокую устойчивость в хлоридсодержащей среде. Даже после 510 ч испытаний структура их поверхности практически не изменилась, очагов коррозии не зафиксировано.

В свою очередь, для термически обработанных образцов уже после 48 ч коррозионных испытаний на поверхности присутствует большое количество очагов питтинговой коррозии, а через 510 ч — практически вся поверхность образцов покрыта большим количеством продуктов коррозии белого цвета.

На основании результатов проведенных исследований был предложен механизм уплотнения оксидного слоя, полученного на сплаве АД31 в ходе сернокислого анодирования (рис. 6а).

Использование серной кислоты при анодировании обуславливает наличие в структуре АОП

значительного количества сульфат-ионов, которые в процессе уплотнения АОП нитратом кальция могут вступать в реакцию ионного обмена с ионами Ca<sup>2+</sup> и закрывать поры образующимся малорастворимым сульфатом (рис. 6б):



Обжиг АОП, модифицированных солями кальция, приводит к формированию в порах “мертвого гипса”.

Нитраты и сульфаты двухвалентных металлов, образованные сильной кислотой и слабым основанием, активно подвергаются гидролизу с образованием соответствующего катиона MeOH<sup>+</sup>:



Так как значение константы электролитической диссоциации гидроксида меди по второй ступени составляет  $K_d = 10^{-7}$ , что на 2–3 порядка меньше, чем для гидроксидов других рассматриваемых металлов, соли меди подвергаются гидролизу в большей степени. Нагрев растворов уплотнения приводит к усилению процессов гидролиза, а также способствует разложению образующихся малорастворимых оснований и основных солей с образованием соответствующих оксидов и средних солей.



Образующиеся соли меди, цинка, никеля и кобальта хорошо растворимы в воде, а их оксиды ха-

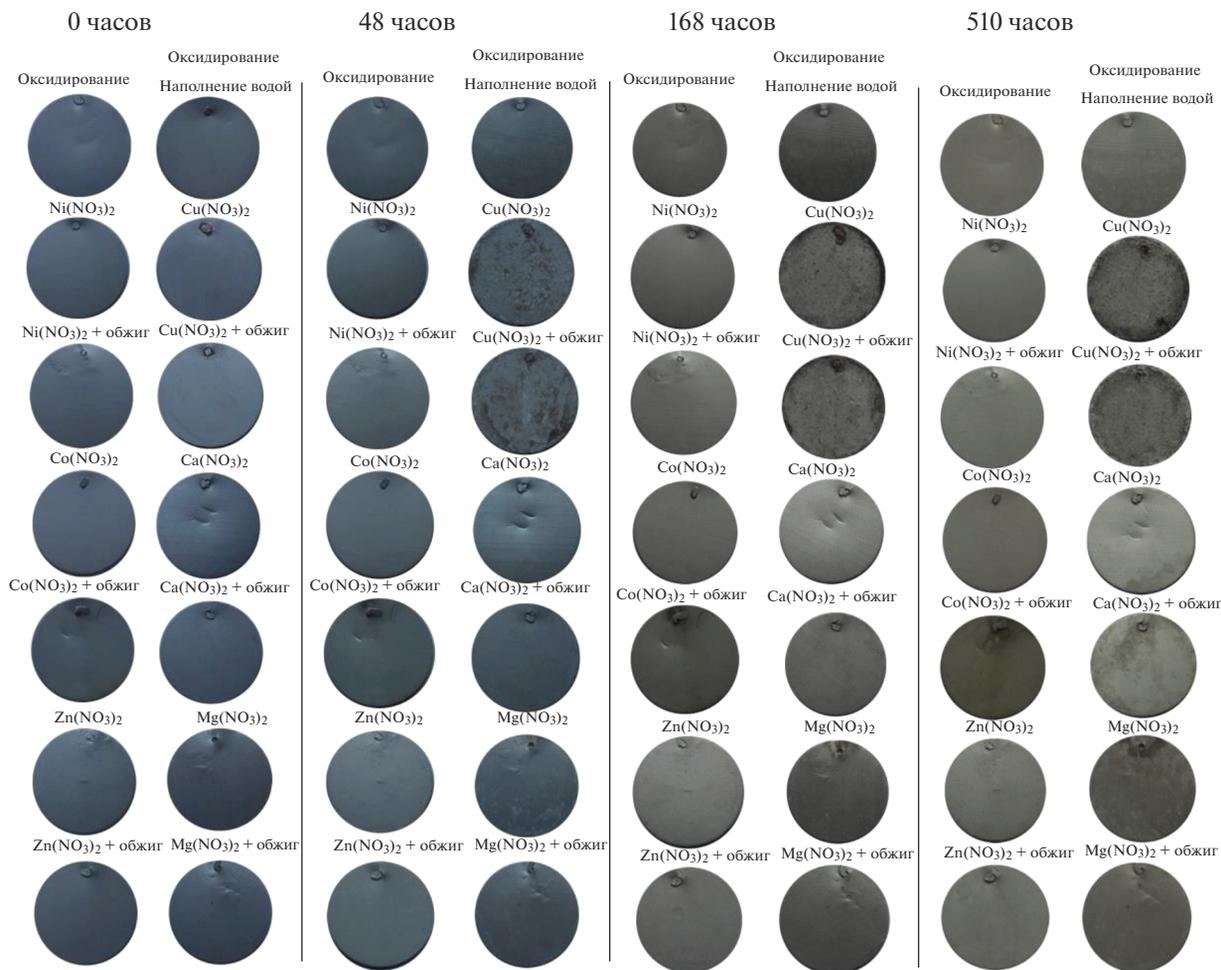


Рис. 5. Фотографии образцов после исследований в камере соляного тумана.

рактируются низкой адсорбционной способностью по отношению к оксиду алюминия. В результате образующиеся соединения этих металлов могут переходить из пор в раствор с образованием дефектов в бемитной структуре оксидного слоя. При этом пора остается незакрытой, что объясняет процесс диффузии агрессивных хлорид-ионов к алюминиевой матрице (рис. 6в).

При использовании для уплотнения растворов нитрата магния в составе модифицированных АОП формируются малорастворимые гидроксиды и оксиды магния с достаточно высокой адсорбционной способностью к пористому слою оксида алюминия. Это приводит к формированию более плотных АОП, обеспечивающих надежную защиту алюминиевой подложки от агрессивного воздействия окружающей среды.

Последующая термическая обработка уплотненных АОП способствует разложению присутствующих в порах солей и образованию дополнительных количеств модифицирующих оксидов исследуемых металлов. Однако из-за существен-

ной разности коэффициентов объемного расширения алюминиевой матрицы и сформированного покрытия термическая обработка приводит к растрескиванию АОП и образованию в их структуре локальных дефектов (рис. 6г), что в целом существенно снижает защитные свойства поверхности.

## ВЫВОДЫ

1. Согласно данным СЭМ, в процессе уплотнения анодированных сплавов алюминия АД31 на поверхности образцов формируются покрытия с большим количеством микровключений. Проведение последующей термической обработки приводит к увеличению общей неоднородности поверхности покрытия, появлению локальных дефектов и увеличению количества микротрещин в структуре покрытия, что объясняется существенным различием значений коэффициентов теплового расширения алюминиевой матрицы и оксидного слоя.

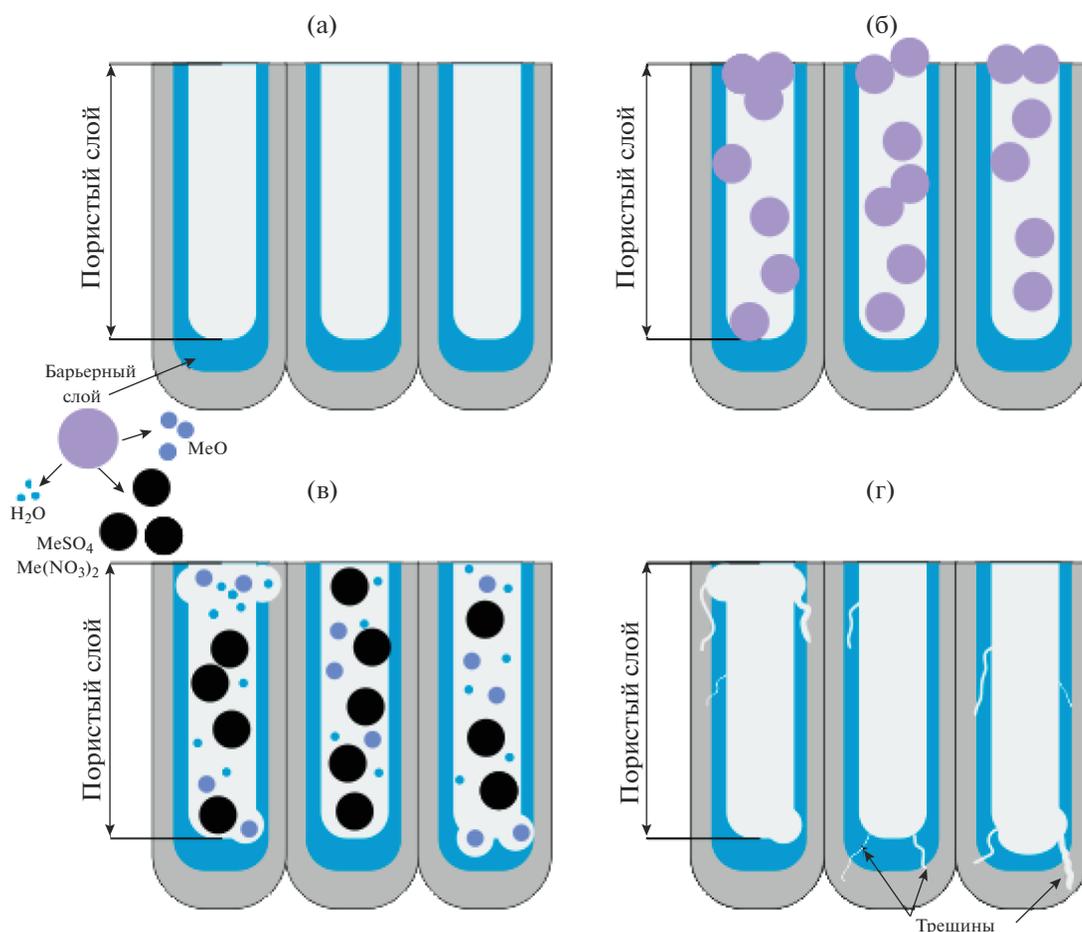


Рис. 6. Механизм уплотнения АОП.

2. Результаты EDX анализа показали, что основными компонентами сформированных покрытий являются алюминий, кислород и сера. Содержание модифицирующих металлов в структуре АОП составляло от 0.30 до 13.40 мас. % в зависимости от состава электролита уплотнения. Проведение термической обработки при температуре 300°C приводит к увеличению содержания модифицирующего компонента в структуре покрытия на 0.30–0.50 мас. %.

3. Поляризационные исследования показали, что для АОП, уплотненных в растворах Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ингибирующий эффект составляет ≈99%. Последующая термическая обработка негативно сказывается на коррозионной устойчивости образцов (защитный эффект не превышает 65%), что обусловлено растрескиванием АОП и образованием в их структуре локальных дефектов.

4. Испытания в камере соляного тумана в течение 510 ч показали, что для образцов АОП, моди-

фицированных катионами кальция, магния и некоторых переходных 3d-элементов, в отсутствие последующей термической обработки очагов коррозии не обнаружено. Для модифицированных АОП, термически обработанных при температуре 300°C в течение 30 мин, уже через 48 ч испытаний на поверхности зафиксированы очаги точечной коррозии, а через 510 ч – практически вся поверхность образцов была покрыта большим количеством продуктов коррозии белого цвета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evertsson J., Bertram F., Rullik L., Harlow G., Lundgren E.* Anodization of Al (100), Al (111) and Al Alloy 6063 studied in situ with X-ray reflectivity and electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 799. P. 556–562.
2. *Stojadinović S., Vasilic R., Kasalica B., Belča I., Zeković L.* Luminescence During the Electrochemical Oxidation of Aluminum. In: Djokić S. (eds) *Electrodeposition and Surface Finishing. Modern Aspects of Electro-*

- chemistry. 2014. V. 57. Springer, New York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7_5).
3. Zhang F., Nilsson J., Pan J. In Situ and Operando AFM and EIS Studies of Anodization of Al 6060 : Influence of Intermetallic Particles // *J. Electrochemical Society*. 2016. V. 163. № 9. P. C609–C618.
  4. Jeong C., Lee J., Sheppard K., Choi C. Air-Impregnated Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Layers for Enhancing the Corrosion Resistance of Aluminum // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 11040–11050.
  5. Hao L., Cheng R. Sealing processes of anodic coatings - Past, Present and Future // *Metal Finishing*, 2000. V. 98. P. 8–18, 2000.
  6. Ofoegbu S.U., Fernandes F.A.O., Pereira A.B. The Sealing Step in Aluminum Anodizing : A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing both Energy Efficiency and Corrosion Resistance // *Coatings*. 2020. V. 10. P. 226.
  7. Chahboun N., Rocca E., Veys-Renaux D., Augros M., Boutoba M., Caldeira N. Sealing of Anodized Multiphase Aluminum Alloys with Cr(+III)/Zr(+IV) Salts: Characterization and Corrosion Behavior // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. C69–C75.
  8. Yu X., Cao C. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy // *Thin Solid Films*. 2003. V. 423. P. 252–256.
  9. Osipenko M.A., Kharitonov D.S., Makarova I.V., Wrzesińska A., Kurilo I.I. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 990–997.
  10. Kharitonov D.S. et al. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates : Microstructure Characterization and Corrosion Analysis // *J. Electrochemical Society*, 2018. V. 165. № 3. P. 116–126.
  11. Kharitonov D.S. et al. Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions // *Corros. Sci.* 2020. V. 171. P. 108658.
  12. Kharitonov D.S. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 113–124.
  13. Liu W., Zuo Y., Chen S., Zhao X., Zhao J. The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminum alloy after heating up to 300°C // *Surf. Coat. Technol.*, 2009. V. 203. № 9. P. 1244–1251.
  14. Balaraju J.N., Srinivasan A., Yoganandan G., Grips V.K.W., Rajam K.S. Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. № 12. P. 4084–4092.
  15. Runge J.M. Anodizing as an Industrial Process. In: *The Metallurgy of Anodizing Aluminum*. 2018. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_3).
  16. Donahue C.J., Exline J.A. Anodizing and Coloring Aluminum Alloys // *J. Chem. Educ.* 2014. V. 91. P. 711–715.
  17. Chang J., Lin C., Liao C., Chen C. Effect of Heat-Treatment on Characteristics of Anodized Aluminum Oxide Formed in Ammonium Adipate Solution // *J. Electrochemical Society*. 2004. V. 151. P. B188.
  18. Amin M.A., Ei-rehim S.S.A., El-shehri E.E.F., Hazzaqi O.A., Abbas M.N. Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions . Part I : Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies // *Corros. Sci.* 2009. V. 51. № 3. P. 658–667.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.64532.135:536.6

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ С 90 МАС. % НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин<sup>1</sup>, \*, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 03.10.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Смеси полиэтилена низкой плотности ( $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$ , энтальпия плавления  $80 \text{ Дж г}^{-1}$ ) с 90 мас. % индиго, лофина, бромкрезолового пурпурного, спиропирана, фенолового красного, родамина, фенолфталеина, флуоресцеина подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Исследование деформированных смесей проводили методом ДСК. На термограммах нагревания смесей присутствовали пики плавления полимера с энтальпиями, которые варьировались от 25 до  $170 \text{ Дж г}^{-1}$ . На термограммах ниже  $T_{пл}$  полимера присутствовали либо эндопики плавления мелких кристаллитов с максимумами при  $44\text{--}57^\circ\text{C}$ , энтальпии которых варьировались в пределах  $20\text{--}120 \text{ Дж г}^{-1}$ , либо экзопики кристаллизации мелких кристаллитов с максимумами при  $58\text{--}67^\circ\text{C}$  и энтальпиями от 20 до  $45 \text{ Дж г}^{-1}$ . В диапазоне  $81\text{--}86^\circ\text{C}$  в некоторых смесях протекал экзопроцесс холодной кристаллизации полимера, энтальпия которого варьировались от 75 до  $290 \text{ Дж г}^{-1}$ . При температурах выше  $T_{пл}$  полимера в диапазоне  $115\text{--}132^\circ\text{C}$  на термограммах нагревания присутствовали экзопики с энтальпиями от 115 до  $420 \text{ Дж г}^{-1}$ , а в диапазоне  $137\text{--}164^\circ\text{C}$  – эндопики с энтальпиями  $520\text{--}540 \text{ Дж г}^{-1}$ . Кристаллизация большинства смесей из расплава описывалась двумя пиками, один из которых всегда находился при  $87^\circ\text{C}$ , а второй мог находиться при 48 или  $112^\circ\text{C}$ . Суммарные энтальпии кристаллизации варьировались от 40 до  $82 \text{ Дж г}^{-1}$ .

*Ключевые слова:* высокое давление, пластические деформации, полиэтилен, низкомолекулярные компоненты, смеси

DOI: 10.31857/S0044185621030268

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы с органическими и неорганическими наполнителями широко используются в самых разных областях науки и техники [1–3]. Помимо распространенных конструкционных материалов, такие композиты также используются в качестве функциональных материалов. Особый интерес вызывает использование в качестве компонента композитов как низкомолекулярных органических, так и макроциклических модификаторов. Получаемые при этом новые композиционные материалы могут обладать новыми функциональными, релаксационными, теплофизическими, электрическими, защитными свойствами [4–6].

При формировании подобных гетерогенных композитов часто используется метод интенсив-

ного пластического деформирования [7]. При совместном воздействии одноосного сжатия и сдвига в полимерных материалах протекают процессы структурной перестройки как кристаллической, так и аморфной фазы [7, 8]. Это позволяет активно воздействовать на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики полимерных материалов. В частности, интенсивное пластическое деформирование гетерогенных смесей в аппаратах Бриджмена сопровождается образованием протяженных межфазных границ, на которых может происходить перераспределение электрических зарядов. При этом на разнородных соприкасающихся межфазных границах возникают заряды противоположных знаков, в результате чего формируются двойные электрические слои [3, 9]. До-

полнительное действие такого “встроенного” электрического поля может заключаться в стабилизации структуры композита при изменениях температуры окружающей среды, что может означать рост стабильности защитных, механических, функциональных свойств композитов в широких температурных диапазонах.

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппаратах высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химических связей степени деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. При такой обработке в образцах формируется большое количество структурных дефектов. Так, в работе [10] было установлено, что при пластическом деформировании под давлением 0.5–2.0 ГПа в полиолефинах происходит снижение молекулярной массы. Деструкция полимеров в таких условиях слабо зависит от давления обработки, но сильно от степени деформации – угла поворота наковален.

В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. В этом случае количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [10]. В работе [11] методом ДСК было установлено, что на термограмме полиэтилена (ПЭ) деформированного под давлением 1 ГПа при  $T = 66^\circ\text{C}$  присутствует эндотермический пик с энтальпией  $4.9 \text{ Дж г}^{-1}$ , который связывали с плавлением и рекристаллизацией кристаллов маленьких размеров. В работе [12] исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы. В работе [13] на термограмме деформированного полипропилена (ПП) наряду с эндопиком плавления регистрировали экзопик с максимумом при  $110^\circ\text{C}$ , который можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП.

Очевидно, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бикомпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формирование в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости.

В работе [14] смеси ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с циануровой кислотой (40–90 мас. %) подвергали пластическому деформированию под давлением 0.5–3.0 ГПа и анализировали методом ДСК. Было установлено, что при нагревании деформированных смесей в ПЭНП протекает процесс холодной кристаллизации, а энтальпия плавления уменьшается. В смесях с ПЭВП формируются сверхмелкие кристаллиты, а энтальпия плавления возрастает в 1.8 раза. Процесс восстановления кристаллической структуры полимера сопровождается выделением энергии запасенной на структурных дефектах, разного рода границах раздела, формируемых в полимерной фазе в процессе пластического деформирования. Наряду с этим в смесевых образцах формируется протяженная межфазная граница, которая может являться средоточием зарядовых состояний. Действительно, при деформировании бикомпонентных смесей между разнородными компонентами возникает разветвленная межфазная граница, на которой формируются двойные электрические слои – противоположные поверхности соприкасающихся гетерофаз несут разнородные заряды. При уменьшении размеров гетерогенных областей возрастает количество атомов и молекул, лежащих на поверхности, по сравнению с внутренними. Таким образом, не только атомы и молекулы находящиеся на поверхностях раздела, но и ближайшие к поверхности атомарные и молекулярные слои оказываются в поле действия градиентов электрических полей. Этот эффект неизбежно приведет к поляризации электронной структуры индивидуальных атомов и молекул, а также фрагментов полимерных макроцепей.

В данной работе было проведено комплексное исследование тепловых и релаксационных процессов плавления и кристаллизации полиэтиленов в смесях с 90 мас. % ряда низкомолекулярных органических соединений после пластического деформирования под высоким давлением. Представляло интерес исследовать смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с различными низкомолекулярными органическими соединениями с разветвленной электронной структурой, способной поляризоваться в зависимости от окружающих молекул. Многоэлектронные органические соединения обладают большими молярными массами (например, фенолфталеин имеют молярную массу 318, а полиэтилен – 14). При эквимольном соотношении компонентов в смеси фенолфталеин-полиэтилен весовое соотношение компонентов составит 96.4 мас. %. В этой связи обработке под давлением подвергали смеси 10 мас. % ПЭНП с различными низкомолекулярными органическими компонентами.

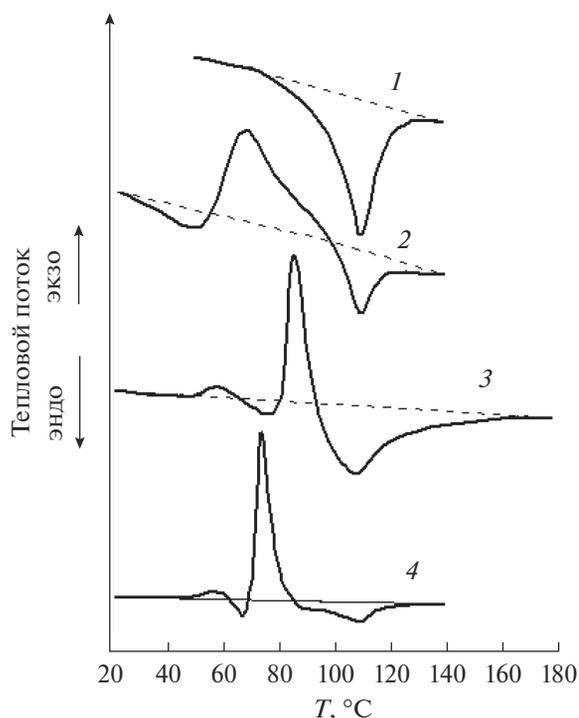
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран порошкообразный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с размером частиц 20–50 мкм, а также органические вещества: меламина, индиго, лофин, бромкрезоловый пурпурный, спиропиран, феноловый красный, родамин, фенолфталеин, флуоресцеин. Температура плавления ПЭНП составляет 108°C, а энтальпия плавления – 80 Дж г<sup>-1</sup>; кристаллизация ПЭНП проходит при 84°C с энтальпией 84 Дж г<sup>-1</sup>. Смеси содержащие 10 мас. % ПЭНП готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 15–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения составляла 20 град/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме нагревания смеси с меламином присутствовал одиночный эндопик плавления ПЭНП с максимумом при 108°C и энтальпией 80 Дж г<sup>-1</sup>. На термограммах нагревания других смесей, деформированных под давлением, присутствовала суперпозиция эндо- и экзотермических пиков, максимумы которых могли находиться как ниже, так и выше температуры плавления ( $T_{пл}$ ) полимера. Так, на термограмме смеси с индиго присутствовал эндопик плавления ПЭНП при 106–108°C, энтальпия плавления которого составила 36 Дж г<sup>-1</sup> – это лишь 44% от энтальпии исходного полимера (рис. 1). На термограмме смеси с индиго в низкотемпературном диапазоне регистрировали суперпозицию эндопика с максимумом при 47°C и энтальпией 20–25 Дж г<sup>-1</sup> и экзопика с максимумом при 67°C и энтальпией 118 Дж г<sup>-1</sup>.

На термограммах смесей с бромкрезоловым пурпурным, лофином и спиропираном плавление ПЭНП проходило при 106–108°C с энтальпиями 25, 123 и 39 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. На термограммах лофина и бромкрезолового пурпурного при 58 и 60°C присутствовали экзопики с энтальпиями 20 и 28 Дж г<sup>-1</sup>, а на термограмме смеси со спиропираном при 44°C присутствовал эндопик с энтальпией 17 Дж г<sup>-1</sup>. Доминировали же на термограммах этих смесей экзопики с максимумами при 67, 72 и 86°C с энтальпиями 100 и 240 Дж г<sup>-1</sup> (рис. 1, 2). Характерной особенностью термограммы смеси со спиропираном является эндопик с максимумом при 142°C и энтальпией 520 Дж г<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.** Термограммы нагревания смесей ПЭНП + 90 мас. % с меламином (1), индиго (2), бромкрезоловым пурпурным (3) и лофином (4) после деформирования под давлением 1 ГПа.

На термограммах смесей с родамином, фенолфталеином и феноловым красным, и на термограммах нагревания отсутствовали пики плавления ПЭНП при 108°C. В диапазоне 67–84°C присутствовали экзопики с энтальпиями 33–145 Дж г<sup>-1</sup>, а доминировали экзопики с максимумами при 115–132°C и энтальпиями от 115 до 416 Дж г<sup>-1</sup>. При температурах 137–165°C на термограммах присутствовали эндопики с энтальпиями, варьировавшимися в пределах от 54 до 172 Дж г<sup>-1</sup> (в смеси со спиропираном аналогичный пик находился при 142°C с энтальпией 520 Дж г<sup>-1</sup>).

На термограмме нагревания смеси с флуоресцеином в низкотемпературной области присутствовал эндопик с максимумом при 57°C и энтальпией 18 Дж г<sup>-1</sup>. При температуре 108°C присутствовал эндопик плавления, который перекрывался с эндопиком, максимум которого находился при 130°C; суммарная энтальпия этих эндопиков составила 170 Дж г<sup>-1</sup>. При 161°C на термограмме присутствовал экзотермический пик с энтальпией 140 Дж г<sup>-1</sup> (рис. 2).

В смеси с дитизонатом плавлению соответствует одиночный пик, а в смеси с флуоресцеином плавление описывается двумя перекрывающимися пиками с максимумами при 108 и 130°C. В обеих смесях в низкотемпературном диапазоне

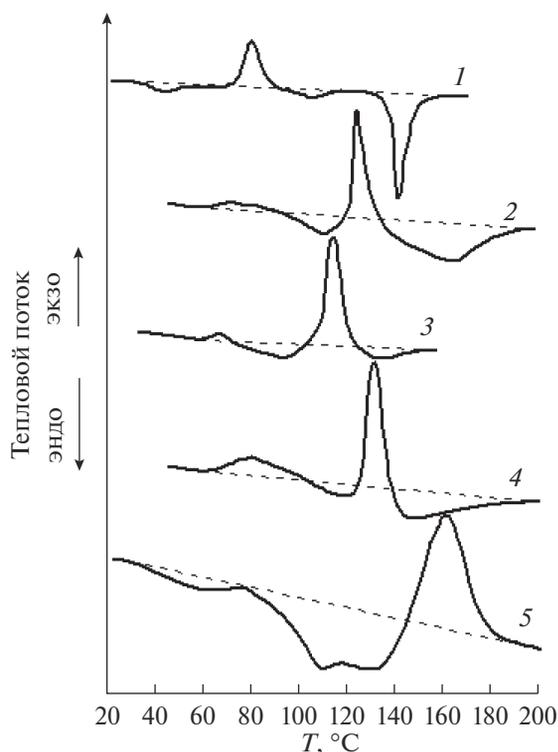


Рис. 2. Термограммы нагревания смесей ПЭНП + 90 мас. % со спиропираном (1), родамином (2), фенолфталеином (3), феноловым красным (4) и флуоресцеином (5).

протекают эндопроцессы с максимумами при 50 и 57°C и энтальпиями 49 и 19 Дж г<sup>-1</sup>.

Таким образом, наряду с эндопиком плавления на термограммах нагревания всех деформированных смесей присутствовали эндо- и экзопики, как при температурах выше, так и ниже  $T_{пл}$  полимера. По знаку теплового эффекта низкотемпературные эндопики на термограммах соответствуют плавлению, а экзопик – кристаллизации или рекристаллизации. Снижение  $T_{пл}$  кристаллических материалов обычно связывают с уменьшением размеров частиц материалов.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков при температурах ниже  $T_{пл}$  полимера на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [15, 16]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [17], а также в статистических [18, 19]. Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [19].

Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндо пик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов и эпитаксиальным механизмом роста кристаллов. В этом случае центры кристаллизации находятся на поверхности гетерофазы (в нашем случае на поверхности низкомолекулярного компонента). При таком механизме в ближайших к поверхности гетерофазы атомно-молекулярных слоях кристаллизующегося полимера будут формироваться мелкие кристаллы, а в удаленных – кристаллы обычного размера.

Представляло интерес исследовать процесс кристаллизации ПЭНП из расплава в различных деформированных смесях. Для этого смеси нагревали до 160–180°C и охлаждали со скоростью 20 град мин<sup>-1</sup>. На термограмме охлаждения исходного ПЭНП присутствовал одиночный экзопик кристаллизации с максимумом при 88°C и энтальпией 84 Дж г<sup>-1</sup>.

На термограмме охлаждения смеси с индиго присутствовал пик с максимумом при 87°C, на высокотемпературной стороне которого присутствовало плечо при 96°C; суммарная энтальпия в этом случае составила 52 Дж г<sup>-1</sup> (рис. 3). Таким образом, в смеси с индиго энтальпия плавления полимера меньше, чем энтальпия кристаллизации ПЭНП из расплава.

Процесс кристаллизации ПЭНП в смесях с лофином и спиропираном, описывался одиночными экзопиками с максимумами при 88 и 90°C и энтальпиями 75 и 7 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. На термограмме охлаждения смеси с бромкрезоловым пурпурным присутствовали два перекрывающихся экзопика с максимумами при 70 и 87°C и суммарной энтальпией 55 Дж г<sup>-1</sup>.

На термограммах охлаждения смесей с феноловым красным, родамином и фенолфталеином кристаллизация полимера описывалась бимодальными пиками с максимумами при 50–85, 48–60 и 86–111°C и суммарными энтальпиями 82, 130 и 38 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно.

На термограмме охлаждения смеси с флуоресцеином кристаллизация описывалась двумя пиками с максимумами при 51 и 94°C с суммарной энтальпией 55 Дж г<sup>-1</sup>.

Кристаллизация полиэтилена из расплава протекает при температурах ниже  $T_{пл}$ , то есть в переохлажденных расплавах. При кристаллизации ПЭ в блоке переохлаждение составляет 25°C, а при кристаллизации капле раствора диаметром 2–9 мкм переохлаждение достигает 55°C. В деформированных смесях, в которых процесс кристаллизации полимера описывался одиночными экзопиками (лофин, спиропиран), температуры максимумов на термограммах совпадали с темпе-

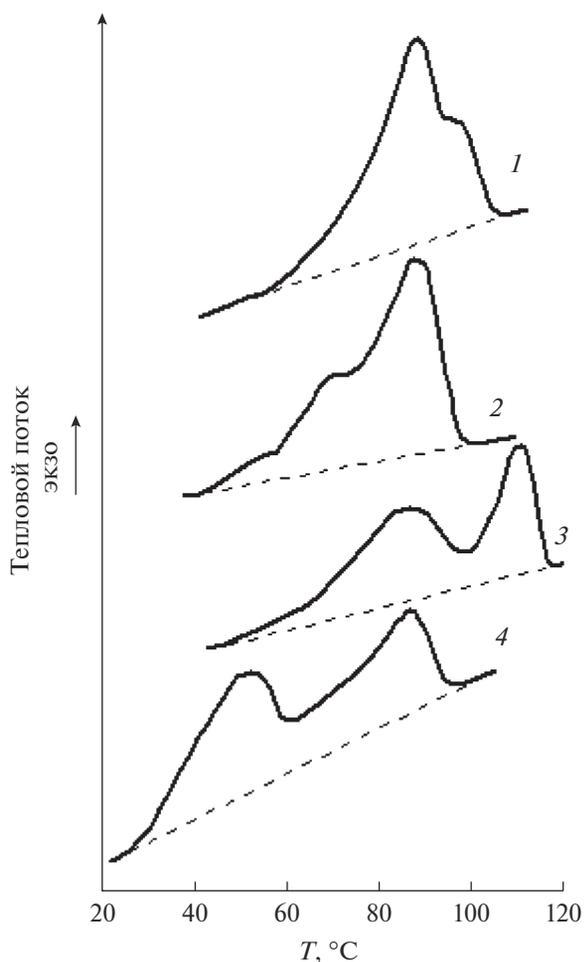


Рис. 3. Термограммы кристаллизации из расплава деформированных смесей ПЭНП + 90 мас. % с индиго (1) и бромкрезол пурпурным (2), фенолфталеином (3) и флуоресцеином (4).

ратурой кристаллизации ( $T_{\text{крист}}$ ) исходного ПЭНП.

В смесях, в которых кристаллизация протекает в две стадии, переохладение для высокотемпе-

ратурного экзопика в большинстве смесей составило  $21^\circ\text{C}$ , но в смеси с индиго переохладение составило  $13^\circ\text{C}$ , а в смеси с родамином –  $48^\circ\text{C}$ . В смеси с фенолфталеином  $T_{\text{пл}}$  снизилась до  $95^\circ\text{C}$ , а высокотемпературный экзопик находился при  $110^\circ\text{C}$ ; таким образом, в этой смеси формирование упорядоченной структуры полимера начинается на  $15^\circ\text{C}$  выше  $T_{\text{пл}}$  полимера.

Вторая стадия кристаллизации – низкотемпературная – в смеси с фенолфталеином протекает при переохладении  $9^\circ\text{C}$ , а в смеси с индиго переохладение составило  $21^\circ\text{C}$ . В других же смесях переохладение варьировалось в пределах  $38\text{--}60^\circ\text{C}$ .

Таким образом, формирование кристаллической структуры полимера в деформированных смесях протекает в расплавных областях различающимися своими размерами. Высокотемпературные экзопики на термограммах охлаждения соответствуют кристаллизации крупных областей, а низкотемпературные – кристаллизации областей с размером несколько мкм.

Экзотермические эффекты – это выделение энергии при формировании новых связей. При кристаллизации из расплава полимера, в котором энергия межмолекулярных связей определяется ванн-дер-ваальсовым взаимодействием, энтальпия кристаллизации мало отличается от энтальпии плавления. При оценке энергии межмолекулярного взаимодействия в деформированных смесях, в которых произошло образование разветвленной межфазной границы, и сформировались двойные электрические слои, следует учитывать вклад электростатического взаимодействия в энергию межмолекулярного взаимодействия. Сформировавшиеся при холодной кристаллизации с высокой энтальпией межмолекулярные связи потребуют для своего разрушения большой энергии, поэтому при  $108^\circ\text{C}$  плавится, видимо, та часть полимера, которая не связана электростатическим взаимо-

Таблица 1. Параметры экзо- и эндопроцессов ( $T$ ,  $^\circ\text{C}$  – энтальпия  $\Delta H$ , Дж  $\text{г}^{-1}$ ) в смесях ПЭНП с различными компонентами после пластического деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент, 90 мас. %	Эндо,		Экзо,		Экзо,		Плавление,		Экзо,		$i$	Эндо,		Кристаллизация	
	$T$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta H$		$T$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta H$	$T$ , $^\circ\text{C}$	$\Delta H$								
Меламин							108	120						88	56
Индиго	47	20					108	40			1			87; 95	55
Лофин			58	20			108	25			1			88	75
Бромкрезоловый пурпурный			60	30	86	140	108	125			1			70; 87	55
Спиропиран	44	20			81	290	106	40			1	142	520	90	7
Феноловый красный					82	75	108	90	132	120	1	148	540	50; 87	85
Родамин					84	145	108	70	123	300	1	164	175	48; 60	13
Фенолфталеин			67	35			95	120	115	420	1	137	30	86; 110	55
Флуоресцеин	57	20					108; 130	170	161	140	1			51; 87	55

действием с материалом низкомолекулярного компонента.

Можно было ожидать, что плавление полимера с усиленным межмолекулярным взаимодействием будет проходить при температурах выше  $T_{пл}$  ПЭНП. Однако при нагреве смеси с индиго до 180–190°C обнаружить какие-либо тепловые эффекты на термограмме не удалось.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На термограммах нагревания деформированных смесей наряду с эндопиком плавления ПЭНП в температурных диапазонах 20–90 и 108–164°C присутствуют эндо- и экзотермические пики. Энтальпия плавления ПЭНП при 108°C варьируется от 25 до 170 Джг<sup>-1</sup>, то есть может быть, как в 3 раза меньше, так и в 2 раза больше, чем в исходном полимере.

Эндопики на термограммах в диапазоне 44–57°C связаны с плавлением мелких кристаллитов. Плавление – это нарушение упорядоченного расположения полимерных цепей. При 108°C такой процесс сопровождается увеличением молекулярной подвижности и результате образуется расплав. При низких температурах для разрушения упорядоченного расположения макроцепей необходимо затратить энергию (эндопроцесс) и в результате часть мелких кристаллитов переходит в аморфное состояние.

Экзопики на термограммах в низкотемпературном диапазоне свидетельствуют о протекании в смесях процессов кристаллизации или перекристаллизации – эти процессы всегда протекают при температурах выше тех, при которых проявляются эндопроцессы плавления.

Экзопроцессы в диапазоне 108–161°C связаны с упорядочиванием полимерных цепей, которые приобретают в расплаве высокую подвижность. В этом случае центры кристаллизации находятся на поверхности низкомолекулярного компонента – эпитаксиальная кристаллизация.

Эндопики в диапазоне 137–164°C могут описывать процессы разрушения межмолекулярных связей в полимерной фазе, образовавшихся в расплаве при эпитаксиальной кристаллизации.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН по теме госзадания “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпо-

зитов”. Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
2. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology / Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC 2009.
3. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets In Engineering. Springer, Boston, MA. 2000.
4. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 533.
5. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 964.
6. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
7. Крючков А.И., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
8. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
9. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, New York, 1980.
10. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559–579.
11. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953–956.
12. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311–1315.
13. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403–407.
14. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 261.
15. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6–9.
16. Кучменова Л.Х. // Дис. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. канд. техн. наук. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. Университет. Нальчик, 2014.
17. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
18. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. Соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228–241.
19. Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. P. 2100–2115. <https://doi.org/10.1002/polb>

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 666.293:620.197

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСПЕРТНЫХ ОЦЕНОК (МЕТОДА РАНЖИРОВАНИЯ) ПРИ РАЗРАБОТКЕ СТЕКЛОВИДНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. К. Ю. Фроленков<sup>1,\*</sup>, Д. В. Цымай<sup>1</sup>, С. И. Матюхин<sup>1</sup>, Л. Ю. Фроленкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева”,  
ул. Комсомольская, 95, Орел, 302026 Россия

\*e-mail: Larafrolenkova@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 17.03.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Предложена методика расчета критерия прочности  $K_n$ , как характеристики, определяющей средне-статистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. Показана возможность применения при разработке жаростойких стекловидных покрытий, предназначенных для защиты от высокотемпературной газовой коррозии поверхности низколегированных сталей, метода экспертных оценок (метода ранжирования). На основании обработки результатов использования этого метода выбрана система, в которой синтезированы стекловидные защитные покрытия. Подтвержден ранее сделанный вывод о наличии корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов, находящихся при температуре службы в пределах интервала стеклования, и защитным действием покрытий из них.

DOI: 10.31857/S0044185621020066

#### ВВЕДЕНИЕ

Технологические процессы производств во всех отраслях машиностроения и металлургии предусматривают воздействие на детали, заготовки и полуфабрикаты высоких температур в окислительной среде, что ведет к большим потерям металла как за счет высокотемпературной газовой коррозии, так и вследствие образования на поверхности металла дефектного слоя из-за окисления, обезуглероживания, обезлегирования и газонасыщения. Наличие дефектного слоя ухудшает термомеханические свойства металла и требует больших трудовых и энергетических затрат при зачистке поверхности металла после технологических нагревов. Последнее обстоятельство существенно снижает санитарно-гигиеническое состояние участков зачистки поверхности заготовок и полуфабрикатов после термообработки. Один из наиболее эффективных способов защиты поверхности металла от высокотемпературной коррозии при технологических нагревах — применение жаростойких стекловидных покрытий [1–5].

Решение проблемы защиты поверхности металла от высокотемпературной газовой коррозии ограничивается пока, главным образом, эмпирическим поиском состава покрытий. Практически

отсутствуют исследования, позволяющие дать обобщающие представления о природе защитного действия жаростойких стекловидных покрытий, связи между их физико-химическими свойствами и составом [3, 4]. В этой связи представляют определенный интерес результаты исследований, приведенные в работе [5], из которых вытекает вывод о наличии тесной корреляции между характеристикой, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием покрытий из них.

Целью работы явилось исследование возможности применения метода экспертных оценок (метода ранжирования) при разработке жаростойких стекловидных покрытий, предназначенных для защиты от высокотемпературной газовой коррозии поверхности низколегированных сталей, а также проверка наличия корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием покрытий из них.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно, что от величины энергии разрыва химических связей между атомами металла и кислорода зависит ряд физико-химических свойств

как кристаллических, так и стеклообразных силикатов [6]. В этой связи в качестве характеристики, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов, принят критерий прочности  $K_n$ , впервые предложенный Л.Д. Свирским и М.И. Олейником [7]:

$$K_n = \frac{U_{middle}}{U_{Si-O}}, \quad (1)$$

где  $U_{middle}$  — средняя энергия единичной связи катионов с кислородом в стекле, кДж/моль;

$U_{Si-O}$  — энергия единичной связи кремния с кислородом в кварцевом стекле, кДж/моль.

Если принять, что для силикатных стекол и расплавов, так же, как и для совершенных ионных растворов, термодинамические свойства, в первом приближении, аддитивно зависят от состава [8–10], значения  $U_{middle}$  можно рассчитать по следующей формуле:

$$U_{middle} = \sum_{i=1}^q \frac{U_i N_i}{k_i}, \quad (2)$$

где  $U_i$  — энергия атомизации  $i$ -го оксида вводимого в состав стекла, отнесенная к одному молю атомов металла в оксиде, кДж/моль;

$N_i$  — молярная доля катионов металла, образующего данный оксид в стекле;

$k_i$  — координационное число катионов металла, образующего данный оксид, по отношению к кислороду.

Под энергией атомизации ( $U_i'$ ) понимается суммарная работа разрыва всех связей в одном моле данного оксида с образованием свободных атомов металла и кислорода, или полная убыль потенциальной энергии при образовании моля оксида из свободных атомов металла и кислорода [6].

Выражение (2) может быть справедливым только в том случае, если допустить, что энергия связи катиона с кислородом в оксиде такая же, как и энергия связи катиона с кислородом в стекле при одних и тех же температурных условиях. Это допущение основано на том, что влияние различных катионов на интегральную прочность структуры силикатных стекол и расплавов усредняется.

Энергия атомизации  $i$ -го оксида  $U_i^o$  при температуре 0 К, отнесенная к одному молю атомов металла, образующего данный оксид в соответствии с [6] рассчитывается по формуле:

$$U_i^o = -\frac{1}{m} \Delta H_{[M_m O_n]}^o + L_{[M]} + \frac{n}{2m} D_{O_2}, \quad (3)$$

где  $H_{[M_m O_n]}^o$  — изменение энтальпии при образовании моля  $i$ -го оксида  $M_m O_n$  при 0 К, кДж/моль;

$L_{[M]}$  — энергия сублимации одного моля металла М, образующего данный оксид, кДж/моль;

$D_{O_2}$  — энергия диссоциации одного моля кислорода, кДж/моль;

$m$  — число атомов металла в формуле оксида;

$n$  — число атомов кислорода в формуле оксида.

Значения  $U_i^o$  приводятся в справочной литературе [11, 12]. Поскольку силикатные стекла не обладают скрытой теплотой плавления, присущей кристаллическим телам [10], а также учитывая влияние температуры на значения энергии атомизации, можно записать:

$$U_i^T = U_i^o - \frac{1}{m} \times \int_0^T C_p dT - \frac{1}{m} \Delta H_{m/[M_m O_n]}^o + \frac{5(m+n)}{2m} RT, \quad (4)$$

где  $U_i^T$  — энергия атомизации  $i$ -го оксида  $M_m O_n$ , отнесенная к одному молю атомов металла при температуре  $T$  службы стекловидного покрытия, кДж/моль;

$C_p$  — молярная теплоемкость оксида  $M_m O_n$ , кДж/(моль К);

$\Delta H_{m/[M_m O_n]}^o$  — теплота плавления одного моля оксида  $M_m O_n$ , кДж/моль;

$\frac{5(m+n)}{2m} RT$  — учитывает количество теплоты, необходимое для нагревания от 0 К до  $T$ , образующегося при атомизации  $\frac{1}{m}$  моля оксида  $M_m O_n$  идеального газа атомов металла и кислорода при постоянном давлении, кДж/моль.

#### Выбор системы и составов жаростойких стекловидных покрытий

Как следует из данных, приведенных в работе [5], эффективность защитного от высокотемпературной газовой коррозии сталей и сплавов действия стекловидных покрытий, полученных из разных силикатных стекол, определяется, при температурах выше 900°C, энергетическим состоянием тонкой структуры этих стекол, а следовательно, их химическим составом. В работе [5] был исследован 21 состав различных стекол, содержащих, в общей сложности, 22 компонента. Статистическая обработка такой громоздкой системы затруднительна. Однако, не все компоненты рассматриваемой системы должны одинаково значимо влиять на параметр оптимизации — защитное от высокотемпературной газовой коррозии сталей и сплавов действие стекловидных покрытий. В этой связи необходимо выделить те

**Таблица 1.** Матрица рангов, полученная при отборе значимых факторов, влияющих на параметр оптимизации

Эксперты	Факторы												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SrO	ZnO	MnO	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Первый	1	11	2	4	13	9	3	8	10	12	6	5	7
Второй	3	10	1	2	11	9	7	5	12	13	8	4	6
Третий	1	2	3	4	13	6	5	7	10	12	9	8	11
Четвертый	1	8	6	5	13	10	2	11	9	12	4	3	7
Пятый	1	7	2	3	12	8	4	9	13	11	10	6	5
$\sum_{j=1}^5 a_{ij}$	7	38	14	18	62	42	21	40	54	60	37	26	36
$\Delta_{ij} = \sum a_{ij} - \bar{a}$	-28	3	-21	-17	27	7	-14	5	19	25	2	-9	1
$\Delta_{ij}^2$	784	9	441	289	729	49	196	25	361	625	4	81	1

компоненты (факторы), которые наиболее значимо влияют на параметр оптимизации.

Для отбора значимых факторов использовали метод экспертных оценок (метод ранжирования) [13–15]. Сущность этого метода заключается в том, что составляется список факторов. Далее этот список передается специалистам, каждый из которых располагает факторы по степени убывания их влияния на параметр оптимизации (в нашем случае – защитное действие стекловидных покрытий). Затем подсчитывают сумму рангов  $\sum_{j=1}^p a_{ij}$  по каждому из факторов и результаты ранжирования представляют рядом, в котором факторы располагаются в порядке возрастания суммы их рангов. В экспертизе участвовали  $j = 5$  экспертов, отобравших для ранжирования  $i = 13$  компонентов (факторов). При проведении экспертизы были использованы основные принципы подбора экспертов, логические приемы и процедуры, употребляемые при анализе и обобщении оценок, полученных от группы экспертов [14, 15].

В табл. 1 приведена матрица рангов, полученная при отборе значимых факторов, влияющих на защитное действие стекловидных покрытий. Здесь же дана математическая обработка этой матрицы ( $\bar{a}$  – среднее выборки  $\sum_{j=1}^p a_{ij}$ ).

При построении матрицы ранжирования учитывали следующие соображения:

1) в матрицу не вводили компоненты, способные вступать в реакции с железом при температурах формирования и службы покрытий, что согласно [3] приводит к снижению их защитной функции;

2) в матрицу не вводили токсичные, дефицитные и дорогие компоненты.

Для оценки меры согласованности мнений экспертов использовали коэффициент конкордации Кендалла [13, 15].

$$W = \frac{12S}{p^2(q^3 - q)}, \quad (5)$$

где  $S = \sum_{i=1}^q (\sum_{j=1}^p a_{ij} - \bar{a})^2 = \sum_{i=1}^q \Delta_{ij}^2$ ;

$p$  – число экспертов;

$q$  – число факторов.

Значение коэффициента конкордации, рассчитанное по формуле (5) составило  $W = 0.7899$ .

Проверку значимости коэффициента конкордации осуществляли с помощью критерия  $\chi_R^2$ , рассчитываемого согласно [13, 15] по формуле:

$$\chi_R^2 = p(q-1)W. \quad (6)$$

Случайная величина  $\chi_R^2$  подчиняется  $\chi^2$  – распределению Пирсона с  $f = (q-1)$  числом степеней свободы.

Рассчитанное значение  $\chi_R^2 = 47.394$ .

Табличное значение  $\chi^2$  для  $f = 12$  и 1% уровня значимости  $\chi^2 = 26.22$  [16].

Так как  $\chi_R^2 = 47.394 > \chi^2 = 26.22$  то на уровне значимости 1% имеет место неслучайная согласованность во мнениях экспертов.

На основании экспертных оценок был составлен ряд, в котором рассматриваемые компоненты расположены в порядке возрастания суммы их рангов, а следовательно – уменьшения их влияния на защитное действие стекловидных покрытий (табл. 2).

Из данного ряда видно, что сумма рангов рассматриваемых компонентов постепенно возрастает до Na<sub>2</sub>O, затем наблюдается скачок и дальше

**Таблица 2.** Ряд суммы рангов компонентов

Факторы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SrO	MgO	ZnO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\sum_{j=1}^5 a_{ij}$	7	14	18	21	26	36	37	38	40	42	54	60	62

идет опять постепенное возрастание суммы рангов компонентов до MgO. Из этого следует, что наиболее значимо на защитное действие стекловидных покрытий влияют первые пять компонентов. В этой связи для проведения дальнейших исследований была выбрана система SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O.

Выбор интервала варьирования компонентов осуществляли с учетом следующих соображений. Согласно данным, приведенным в работе [5], увеличение среднестатистической прочности структурной вязи силикатных стекол и расплавов, а, следовательно, усиление защитного действия покрытий из них связано с увеличением содержания SiO<sub>2</sub>. Однако с ростом содержания этого компонента в стекле повышается температура начала его размягчения. Это приводит к тому, что стекла, содержащие более 75 мол. % SiO<sub>2</sub> при температуре службы покрытия (в нашем случае 1000°С) как правило не оплавляются. Поэтому исследовали составы, содержащие 60 и 70 мол. % SiO<sub>2</sub>. Остальные компоненты варьировали в пределах от 0 до 40 мол. %.

Химический состав (в приведенных оксидах) защитных покрытий, полученных на основе выбранной системы, представлен в табл. 3.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Варку стекольной шихты осуществляли в корундовых тиглях емкостью 0.5 л в лабораторной криптоловой печи при температуре 1400–1600°С в течение 30–40 мин. Готовый расплав, во избежание выщелачивания, выливали на металлический лист, затем измельчали в фарфоровой ступке до прохода через сито 10000 отверстий на см<sup>2</sup>.

Определение температурного интервала стеклования полученных стекол осуществляли на приборе конструкции Новочеркасского политехнического института [17]. В соответствии с изложенной в [17] методикой интервал стеклования характеризуют величиной деформации Δh мм при нагревании образца в виде цилиндрической трубы высотой 10.0 мм, внешним диаметром 10.0 мм, внутренним диаметром 7.0 мм, спрессованного из порошка исследуемого стекла. Температурой начала стеклования считают температуру, при которой образец под нагрузкой 10 г деформируется на 3.0 мм, а температурой конца стеклования – тем-

пературу, при которой образец при тех же условиях деформируется на 8.0 мм.

Для исследований использовали образцы из стали 09Г2С следующего химического состава (мас. %): С ≤ 0.12; Si – 0.5...0.8; Mn – 1.3...1.7; Cr ≤ 0.30; Ni ≤ 0.30; Cu ≤ 0.30; остальное – Fe [18]. Покрытие на металл наносили шликерным способом. Контроль толщины нанесенного слоя покрытия после естественной сушки осуществляли с помощью толщиномера ТПН-1МЦ. Толщина нанесенного слоя покрытия составляла 1.00 ± 0.05 мм.

В качестве критерия защитного действия исследуемых стекловидных покрытий в соответствии с [3, 4, 19] был принят привес Δg металлических образцов, покрытых защитным слоем, при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°С в течение 100 мин. Образцы на специальном подвесе, изготовленном из платиновой проволоки, помещали в электрическую печь сопротивления, разогретую до заданной температуры выдержки, и, так как масса образца мала, температура его поверхности достигала температуры рабочего пространства печи через 1–2 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [5] на основании изучения защитной способности серии силикатных стекол различного состава получено уравнение:

$$\Delta g = 1.33e^{-3.2K_n}, \tag{7}$$

связывающее привес Δg металлических образцов из стали 09Г2С с защитным покрытием, при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°С в течение 100 мин с критерием K<sub>n</sub>, определяющим среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. Было выдвинуто предположение, что уравнение (7) справедливо для большинства силикатных стекол, используемых в качестве защитных покрытий. Для проверки данного предположения определили применимость уравнения (7) для описания защитного действия стекловидных покрытий, полученных в системе SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O (табл. 3).

Результаты расчета величин K<sub>n</sub> при температуре 1000°С (координационное состояние катионов Al<sup>+3</sup> и B<sup>+3</sup> определяли по Аппену [10]) и Δg<sub>cal</sub> по

Таблица 3. Химический состав защитных покрытий

Состав	Содержание компонентов, мол. долей (в приведенных оксидах)				
	SiO <sub>2</sub>	AlO <sub>1,5</sub>	BO <sub>1,5</sub>	CaO	NaO <sub>0,5</sub>
1	2	3	4	5	6
№ 1 <sub>60</sub>	0.4286	0.0000	0.0000	0.0000	0.5714
№ 2 <sub>60</sub>	0.6000	0.0000	0.0000	0.4000	0.0000
№ 3 <sub>60</sub>	0.4286	0.0000	0.5714	0.0000	0.0000
№ 4 <sub>60</sub>	0.4286	0.5714	0.0000	0.0000	0.0000
№ 5 <sub>60</sub>	0.5000	0.0000	0.0000	0.1667	0.3333
№ 6 <sub>60</sub>	0.4286	0.0000	0.2857	0.0000	0.2857
№ 7 <sub>60</sub>	0.5000	0.0000	0.3333	0.1667	0.0000
№ 8 <sub>60</sub>	0.4292	0.1903	0.1903	0.0000	0.1902
№ 9 <sub>60</sub>	0.4743	0.2103	0.0000	0.1051	0.2103
№ 10 <sub>60</sub>	0.4743	0.2103	0.2103	0.1051	0.0000
№ 11 <sub>60</sub>	0.4615	0.1538	0.1538	0.0770	0.1539
№ 12 <sub>60</sub>	0.4286	0.2857	0.0000	0.0000	0.2857
№ 13 <sub>60</sub>	0.5000	0.3333	0.0000	0.1667	0.0000
№ 14 <sub>60</sub>	0.4286	0.2857	0.2857	0.0000	0.0000
№ 15 <sub>60</sub>	0.4743	0.0000	0.2103	0.1051	0.2103
№ 1 <sub>70</sub>	0.5385	0.0000	0.0000	0.0000	0.4615
№ 2 <sub>70</sub>	0.7000	0.0000	0.0000	0.3000	0.0000
№ 3 <sub>70</sub>	0.5385	0.0000	0.4615	0.0000	0.0000
№ 4 <sub>70</sub>	0.5385	0.4615	0.0000	0.0000	0.0000
№ 5 <sub>70</sub>	0.6087	0.0000	0.0000	0.1304	0.2609
№ 6 <sub>70</sub>	0.5385	0.0000	0.2308	0.0000	0.2307
№ 7 <sub>70</sub>	0.6087	0.0000	0.2609	0.1304	0.0000
№ 8 <sub>70</sub>	0.5385	0.1538	0.1538	0.0000	0.1539
№ 9 <sub>70</sub>	0.5833	0.1667	0.0000	0.0833	0.1667
№ 10 <sub>70</sub>	0.5833	0.1667	0.1667	0.0833	0.0000
№ 11 <sub>70</sub>	0.5714	0.1224	0.1225	0.0612	0.1225
№ 12 <sub>70</sub>	0.5385	0.2307	0.0000	0.0000	0.2308
№ 13 <sub>70</sub>	0.6087	0.2609	0.0000	0.1304	0.0000
№ 14 <sub>70</sub>	0.5385	0.2307	0.2308	0.0000	0.0000
№ 15 <sub>70</sub>	0.5833	0.0000	0.1667	0.0833	0.1667

уравнению (7) для рассматриваемых покрытий приведены в табл. 4. Здесь же представлены экспериментальные результаты определения для этих покрытий величин привеса  $\Delta g_{ex}$  металлических образцов с защитными покрытиями при их выдержке в окислительной среде при температуре 1000°C в течение 100 мин.

В качестве меры тесноты связи между величинами  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$  был принят коэффициент парной корреляции  $r$  [20, 21]. Проверку коэффициента корреляции на значимость относительно нуля осуществляли, в соответствии с [21], используя односторонний критерий (критический коэффициент корреляции) по уровню 5%. Расчетное зна-

**Таблица 4.** Данные о величинах  $K_n$ ,  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$

Состав	$K_n$	$\Delta g_{cal} \times 10^3$ , кг/м <sup>2</sup>	$\Delta g_{ex} \times 10^3$ , кг/м <sup>2</sup>
1	2	3	4
№ 1 <sub>60</sub>	0.5176	253.85	421.50
№ 2 <sub>60</sub>	0.7131	135.77	419.05
№ 3 <sub>60</sub>	0.9108	72.12	583.07
№ 4 <sub>60</sub>	0.9004	74.56	320.81
№ 5 <sub>60</sub>	0.5990	195.59	205.31
№ 6 <sub>60</sub>	0.7142	135.30	275.31
№ 7 <sub>60</sub>	0.8284	93.87	85.80
№ 8 <sub>60</sub>	0.7756	111.16	103.72
№ 9 <sub>60</sub>	0.7095	137.33	157.33
№ 10 <sub>60</sub>	0.8547	86.31	73.00
№ 11 <sub>60</sub>	0.7641	115.32	108.47
№ 12 <sub>60</sub>	0.7090	137.57	123.65
№ 13 <sub>60</sub>	0.8224	95.71	191.33
№ 14 <sub>60</sub>	0.9056	73.33	189.84
№ 15 <sub>60</sub>	0.7134	135.66	182.86
№ 1 <sub>70</sub>	0.6103	188.64	195.93
№ 2 <sub>70</sub>	0.7848	107.93	233.95
№ 3 <sub>70</sub>	0.9280	68.27	124.21
№ 4 <sub>70</sub>	0.9196	70.12	147.03
№ 5 <sub>70</sub>	0.6862	147.98	151.47
№ 6 <sub>70</sub>	0.7692	113.48	120.03
№ 7 <sub>70</sub>	0.8657	83.31	128.15
№ 8 <sub>70</sub>	0.8193	96.66	98.7
№ 9 <sub>70</sub>	0.7705	113.00	109.99
№ 10 <sub>70</sub>	0.8852	78.29	145.78
№ 11 <sub>70</sub>	0.8123	98.86	88.53
№ 12 <sub>70</sub>	0.7650	115.01	120.88
№ 13 <sub>70</sub>	0.8610	84.58	250.70
№ 14 <sub>70</sub>	0.9238	69.19	165.51
№ 15 <sub>70</sub>	0.7735	111.91	110.38

чение коэффициента парной корреляции  $r = 0.216$ . Табличное значение критического коэффициента корреляции для числа степеней свободы  $f = (N - 2) = 30 - 2 = 28$  (где  $N$  – объем выборки) и уровня значимости 5%  $r_{crit} = 0.306$ . Так как  $r = 0.216 < r_{crit} = 0.306$ , то с уверенностью 95% можно утверждать, что корреляция между  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$  отсутствует.

Причиной отсутствия корреляции между  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$  является то, что согласно [4, 5, 9] температурно-временные свойства стеклообразующих расплавов описываются энергетическими характеристиками их тонкой структуры, как правило, лишь в пределах интервала стеклования. Следовательно, стекловидное покрытие будет наиболее эффективно выполнять защитную функцию

**Таблица 5.** Данные о величине деформации  $\Delta h$  образцов из исследуемых составов при  $t = 1000^\circ\text{C}$  и об их интервале стеклования

Состав	$\Delta h$ , мм	Температура, $^\circ\text{C}$ , при которой образец деформируется на	
		3 мм ( $t_3$ )	8 мм ( $t_8$ )
1	2	3	4
№ 1 <sub>60</sub>	$\geq 8.0$	809	836
№ 2 <sub>60</sub>	0.3	$\geq 1100$	$\geq 1100$
№ 3 <sub>60</sub>	4.6	940	$> 1100$
№ 4 <sub>60</sub>	0.5	$\geq 1100$	$\geq 1100$
№ 5 <sub>60</sub>	3.4	920	1096
№ 6 <sub>60</sub>	$\geq 8.0$	727	808
№ 7 <sub>60</sub>	3.0	1000	$> 1100$
№ 8 <sub>60</sub>	4.8	924	1060
№ 9 <sub>60</sub>	3.4	995	$> 1100$
№ 10 <sub>60</sub>	2.7	1040	$> 1100$
№ 11 <sub>60</sub>	6.9	850	1080
№ 12 <sub>60</sub>	3.9	960	$> 1100$
№ 13 <sub>60</sub>	0.9	$> 1100$	$> 1100$
№ 14 <sub>60</sub>	2.4	1060	$> 1100$
№ 15 <sub>60</sub>	$> 8.0$	770	920
№ 1 <sub>70</sub>	5.2	960	1054
№ 2 <sub>70</sub>	0.3	$\geq 1100$	$\geq 1100$
№ 3 <sub>70</sub>	3.6	980	$> 1100$
№ 4 <sub>70</sub>	0.4	$\geq 1100$	$\geq 1100$
№ 5 <sub>70</sub>	3.0	1000	1100
№ 6 <sub>70</sub>	8.0	910	1000
№ 7 <sub>70</sub>	2.6	1060	$> 1100$
№ 8 <sub>70</sub>	3.6	986	1100
№ 9 <sub>70</sub>	3.0	1000	$> 1100$
№ 10 <sub>70</sub>	2.5	1063	$> 1100$
№ 11 <sub>70</sub>	6.1	920	1100
№ 12 <sub>70</sub>	3.0	1000	$> 1100$
№ 13 <sub>70</sub>	0.8	$> 1100$	$> 1100$
№ 14 <sub>70</sub>	2.1	1080	$> 1100$
№ 15 <sub>70</sub>	8.0	893	1000

в том случае, когда температура его службы находится в пределах температурного интервала стеклования, то есть когда  $3.0 \leq \Delta h \leq 8.0$  мм. Результаты определения  $\Delta h$  исследуемых стекол представлены в табл. 5. Как видно, ряд составов

при температуре службы покрытия ( $1000^\circ\text{C}$ ) находился вне температурного интервала стеклования. В этой связи для дальнейшего анализа выбраны только те составы, которые при температуре службы находятся в пределах температур-

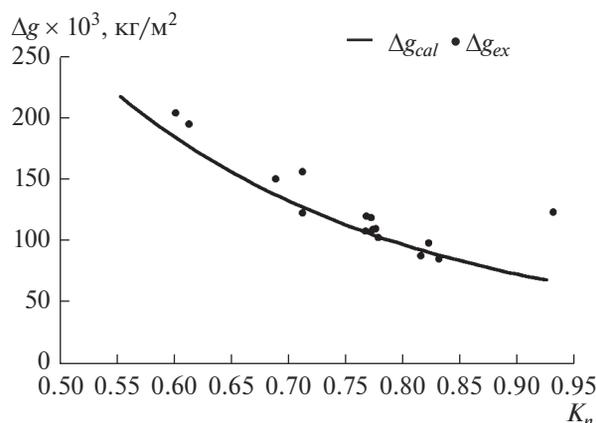


Рис. 1. Зависимость между  $\Delta g$  и  $K_n$  при 1000°C.

ного интервала стеклования. Это составы № 3<sub>60</sub>, 5<sub>60</sub>, 7<sub>60</sub>, 8<sub>60</sub>, 9<sub>60</sub>, 11<sub>60</sub>, 12<sub>60</sub>, 1<sub>70</sub>, 3<sub>70</sub>, 5<sub>70</sub>, 6<sub>70</sub>, 8<sub>70</sub>, 9<sub>70</sub>, 11<sub>70</sub>, 12<sub>70</sub>, 15<sub>70</sub>. График зависимости  $\Delta g = f(K_n)$  для указанных составов представлен на рис. 1. Рассчитанное значение коэффициента парной корреляции между величинами  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$  для указанных составов  $r = 0.880$ . Табличное значение критического коэффициента корреляции для числа степеней свободы  $f = (N - 2) = 15 - 2 = 13$  и уровня значимости 5%  $r_{crit} = 0.441$ . Так как  $r = 0.880 > r_{crit} = 0.441$ , то с уверенностью 95% можно утверждать, что между величинами  $\Delta g_{cal}$  и  $\Delta g_{ex}$  присутствует тесная корреляция, следовательно уравнение (7) значимо по уровню 0.05. Это подтверждает сделанный в работе [5] вывод о наличии корреляции между характеристикой  $K_n$ , определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов и защитным действием  $\Delta g$  покрытий из них, при условии, что температура службы стекловидных покрытий попадает в пределы интервала их стеклования.

Аномальное поведение состава № 3<sub>60</sub> и в меньшей степени № 3<sub>70</sub> содержащих большое количество  $\text{B}_2\text{O}_3$  обусловлено тем, что такие стекла согласно [5, 10, 22] обладают двухфазной природой, то есть состоят из силикатного каркаса и низко-температурного боросиликата. Последний, являясь легкоплавкой составной частью, разупрочняет структуру этих стекол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика расчета критерия прочности  $K_n$  как характеристики, определяющей среднестатистическую прочность структурной вязи силикатных стекол и расплавов. На основании результатов обработки экспертных оценок

влияния различных компонентов на защитное действие  $\Delta g$  стекловидных покрытий выбрана система, в которой синтезированы указанные покрытия. Подтвержден ранее сделанный вывод о наличии корреляции между прочностью структурной вязи силикатных стекол и расплавов, находящихся при температуре службы в пределах интервала стеклования, и защитным действием покрытий из них.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Н.Н. Применение стекол при создании защитных покрытий // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969. С. 219–231.
2. Акименко А.Д., Кузелев М.Я., Скворцов А.А. // Кузнечно-штамповочное производство. 1964. № 4. С. 37–38.
3. Фроленков К.Ю. // Известия ВУЗов. Машиностроение. 1997. № 7–9. С. 128–136.
4. Frolenkov K. Yu., Frolenkova L. Yu., Shadrin I. F. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 46. № 1. P. 103–109.
5. Фроленков К.Ю., Цымай Д.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 547–554.
6. Анпен А.А., Глушкова В.Б., Каялова С.С. // Неорганические материалы. 1965. Т. 1. № 4. С. 576–582.
7. Свирский Л.Д., Олейник М.И. // Коррозионностойкие защитные покрытия в химическом машиностроении. Тезисы докладов. М.: Цинтихимнефте-маш, 1980. С. 36–37.
8. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 350 с.
9. Мазурин О.В., Лео В.К. // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 2. С. 157–168.
10. Анпен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
11. Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд. В 4-х т. Т. 3. Элементы В, Al, Ga, In, Tl,

- Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств // АН СССР, Ин-т высоких температур, Гос. ин-т прикладной химии; Редкол. Галушко В.П. (отв. ред) и др. 3-е изд., перераб. и расширен. М.: Наука, 1981. 471 с.
12. *Иориш В.С., Юнгман В.С.* // URL:<http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/trv.pl>.
  13. *Налимов В.В., Чернова Н.А.* Статические методы планирования экстремальных экспериментов. М: Наука, 1965. 340 с.
  14. *Бешелев С.Д., Гуревич Ф.Г.* Математико-статические методы экспериментальных оценок. М.: Статистика, 1974. 160 с.
  15. *Прохоров Ю.К., Фролов В.В.* Управленческие решения: Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. 138 с.
  16. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971. 824 с.
  17. Инструкция определения плавкости эмалей. Новочеркасск: НПИ, 1977. 56 с.
  18. Справочник металлиста. Т. 2 / Под ред. Малова А.Н. и др. М.: Машиностроение, 1976. 717 с.
  19. *Фроленков К.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 415–421.
  20. *Ферстер Э., Ренц Б.* Методы корреляционного и регрессионного анализа. Руководство для экономистов. М.: Финансы и статистика, 1983. 304 с.
  21. *Львовский Е.Н.* Статистические методы построения эмпирических формул: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1988. 239 с.
  22. *Фроленков К.Ю., Матюхин С.И., Фроленкова Л.Ю.* // Стекло и керамика. 2018. № 9. С. 48–50.