\_

# Том 58, номер 5, 2022

\_

Физико-химические процессы на межфазных границах	
Адсорбция ксенона и криптона на микропористых углеродных адсорбентах из обедненных газовоздушных смесей	
А. А. Фомкин, С. Д. Артамонова, А. Л. Пулин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков	451
Термодинамическая оценка эффекта Ребиндера с учетом электрического заряда адсорбированного иона поверхностно активного вещества	
Э. М. Подгаецкий	460
Синтез и исследование физико-химических свойств мезопористого углеродного сорбента, модифицированного аминокислотами	
А. В. Седанова, Л. Г. Пьянова, М. С. Делягина, Н. В. Корниенко, Д. Н. Огурцова, С. Н. Несов, В. А. Дроздов, Н. Н. Леонтьева, А. В. Лавренов	466
Сорбционные свойства активированного угля БАУ-А по отношению к ионам никеля	
О. Д. Линников, И. В. Родина, А. Ю. Сунцов	473
Анализ сорбционной активности яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами по отношению к катионам <i>d</i> -металлов (Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> )	
Р. Х. Мударисова, А. Ф. Сагитова, О. С. Куковинец	480
Исследование кинетики адсорбции ионов цинка(II) природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья	
Е. Г. Филатова, О. И. Помазкина, Ю. Н. Пожидаев	489
Новые адсорбенты на основе систем InP–CdTe, CdS–CdTe. Их сравнительные свойства	
И. А. Кировская, П. Е. Нор, А. О. Эккерт, Р. В. Эккерт, Н. В. Черноус, Л. В. Колесников	495
Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия	
Особенности коррозионного поведения металлов в присутствии на их поверхности кремнийорганических нанослоев	
М. А. Петрунин, Л. Б. Максаева, А. А. Рыбкина, Т. А. Юрасова, Н. А. Гладких, А. В. Шапагин, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе	503
Влияние аффинности компонент нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки на их свойства	
Г. В. Козлов, И. В. Долбин	521
Новые вещества, материалы и покрытия	
Влияние энергии разрядных импульсов при электроискровом осаждении аморфных покрытий	
А. А. Бурков	526
Изменение поверхностных свойств порошкообразного титана при механоактивации	
А. И. Малкин, А. А. Фомкин, Р. Х. Залавутдинов, В. А. Клюев, Н. Н. Лознецова, Д. А. Попов, Ю. П. Топоров, В. А. Школин	537

# Методы изучения физико-химических систем

Применение физико-химических методов для исследования процессов реминерализации твердых тканей зубов в стоматологии	
В. Э. Касаткин, А. К. Аджиева, И. В. Касаткина, Р. Х. Залавутдинов	546
Кавитационные свойства различных жидкостей на границе с электрохимически наводороженным палладием	
Б. Ф. Ляхов, В. А. Котенев	556

\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ \_\_\_\_ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ \_\_\_\_

УДК 54.08

# АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА И КРИПТОНА НА МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

© 2022 г. А. А. Фомкин<sup>1,</sup> \*, С. Д. Артамонова<sup>1</sup>, А. Л. Пулин<sup>1</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>, И. Е. Меньщиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31/4, Москва, 119071 Россия \*e-mail: fomkinaa@mail.ru Поступила в редакцию 04.05.2022 г. После доработки 14.05.2022 г. Принята к публикации 20.05.2022 г.

На основе Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина проведен анализ структурноэнергетических характеристик модельных углеродных адсорбентов для сорбции ксенона (Хе) и криптона (Кг) из обедненных газовоздушных потоков. Обнаружено, что максимальная адсорбционная активность по Хе и Кг достигается при ширине микропор ~0.8–0.9 нм. Проведено исследование адсорбции Хе, Кг, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> на микропористом активном угле Т-3 с эффективной шириной микропор 0.94 нм при давлениях до 100 кПа и температуре 293 К. Показано, что такой адсорбент может быть эффективно использован для улавливания Хе и Кг из обедненных газовоздушных потоков.

*Ключевые слова:* адсорбция, углеродный адсорбент, пористость, ксенон, криптон, селективная сорбция

**DOI:** 10.31857/S0044185622050072

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Инертные газы ксенон и криптон являются продуктами атомных реакций, возникающими при делении ядер урана. Они образуются преимущественно в земной коре и диффундируют в воздух. В очень малых количествах они обнаруживаются также в составе атмосферного воздуха, в частности содержание ксенона (Хе) составляет порядка ~ $10^{-8}$ , а криптона (Кг) ~ $10^{-10}$ .

Значительно большие количества ксенона, могут содержаться в составе природного газа. В [1, 2] отмечается, что содержание ксенона может быть на четыре порядка выше чем в воздухе, до 0.15 об. % и выше. Несмотря на малое природное содержание Хе и Кг в газах, их востребованность в высокотехнологичных отраслях, велика. В частности Хе широко используется в светотехнике, производстве электронной техники, при создании ионных двигателей для космической техники, для анестезии и других применений в медицине [3–6].

Криптон также востребован в светотехнике, как компонент газовых смесей для специальной техники.

Существенными источниками инертных радиоактивных газов (ИРГ) Хе и Кг являются также атомные электростанции (АЭС) и некоторые тепловые электростанции (ТЭС) [7, 8] оснащенные гидрофобными углеродными молекулярно-ситовыми адсорбентами. Использование углеродных адсорбентов для улавливания ксенона и криптона обусловлено значительными различиями начальных дифференциальных мольных теплот адсорбции газов *q* на активном угле T-3 основных компонентов вентиляционных газов: азота (~8.3 кДж/моль), кислорода (~8.0 кДж/моль) [9] и радиоактивных Хе (23.5 кДж/моль), Kr (~15.5 кДж/моль) [10].

Как следует из этого сравнения, теплоты адсорбции Хе и Кг в 2–3 раза превышают теплоты адсорбции азота и кислорода, поэтому сорбционная очистка обедненных газовоздушых вентиляционных смесей при малых содержаниях Хе и Кг может быть эффективным методом [11].

Величины теплот адсорбции газов существенно зависят как от химического состава поверхности адсорбента, так и от распределения пор по размерам. В соответствии с Теорией объемного заполнения микропор (TO3M) [12] с ростом объема микропор увеличивается их ширина (радиус)  $x_0$  и падает характеристическая энергия адсорбции *E*. Таким образом эффективность этого процесса, его избирательность к компонентам газовоздушной смеси сложным образом зависит от параметров структуры микропористого сорбента — ширины и объема его микропор.

#### МОДЕЛЬ

Для оптимизации пористой структуры адсорбента с целью повышения избирательной адсорбции Хе и Кг, на основе ТОЗМ провели моделирование адсорбционной активности на ряде модельных пористых углеродных адсорбентов, обладающих щелевидной микропористой структурой. В расчетах адсорбции использовали термическое уравнение адсорбции Дубинина—Радушкевича (Д-Р) [12]

$$a = a_0 (T) \exp\left[-\left(A/E\right)^2\right], \qquad (1)$$

где *a* – адсорбция, как абсолютное содержание адсорбата в микропорах;  $a_0(T) = W_0 \rho_a$  – предельная величина адсорбции паров адсорбата при заданной температуре *T* и давлении *p* равном давлению насыщенного пара  $p_s$ ;  $W_0$  – удельный объем микропор адсорбента;  $\rho_a$  – плотность адсорбата при температуре опыта при давлении насыщенного пара;  $E = \beta E_0$  – характеристическая энергия адсорбции паров адсорбтива;  $\beta = \Pi/\Pi_0$  – коэффициент аффинности, определяемый как отношение парахоров адсорбтива П и стандартного пара бензола  $\Pi_0$  при температурах кипения;  $E_0$  – стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу. В (1)

$$A = RT \ln(p_s/p), \qquad (2)$$

дифференциальная мольная работа адсорбции;  $p_s$  – давление насыщенного пара адсорбтива; p – давление равновесной фазы, R – универсальная газовая постоянная.

В ТОЗМ [13] связь между эффективной полушириной (радиусом) микропор  $x_0$  (нм) и характеристической энергией адсорбции стандартного пара бензола  $E_0$  (кДж/моль), определяется уравнением:

$$x_0 = 12/E_0.$$
 (3)

Из (1) следует, что в изобарно-изотермических условиях на зависимости адсорбции целевого компонента от ширины микропор возникает максимум адсорбционной активности, определяющий оптимальную пористую структуру адсорбента для данного газа. Возникновение максимума обусловлено антибатным влиянием на адсорбцию изменений объема микропор  $W_0$  и характеристической энергии адсорбции E. Этот прием оптимизации пористой структуры адсорбента с помощью ТОЗМ был использован в [14] при определении параметров структурно-энергетических характеристик энергонасыщенных адсорбционных систем аккумулирования метана. Для моделирования адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов использовали модель щелевидных пор, образующихся при последовательном выгорание слоев гексагонального углерода в процессе активации углеродного адсорбента [15–19].

Толщину стенок микропор адсорбента задавали исходя из трехслойности гексагональных плоскостей углерода, как наиболее технологически реализуемом варианте образования пористой структуры в процессе активации [14–16, 19]. В модели углеродного адсорбента для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из семи АУ 1 : 7, двух из восьми АУ 2 : 8 и так далее до семи выгоревших слоев углерода АУ 7 : 13.

Ширину микропор  $X_0 = 2x_0$  ограничивали условием  $X_0 < 3.0-3.2$  нм в соответствии с распределением микропор по размерам, принятом в классификации М.М. Дубинина [12]. В таких микропорах адсорбция газов и паров происходит по механизму объемного заполнения, когда адсорбированные молекулы находятся в потенциальном поле, создаваемом суперпозицией полей противоположных стенок пор.

Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) таких адсорбентов, рассчитанных по ТОЗМ (1), представлены в табл. 1.

Исходя из СЭХ модельных адсорбентов (табл. 1), рассчитали по (1) адсорбцию ксенона с целью оценки параметров оптимальной пористой структуры адсорбента с максимальной адсорбционной активностью. Результаты представлены на рис. 1.

На рис. 1 заштрихованная область  $X_0 = 0.8 - 0.9$  нм соответствует максимуму адсорбционной активности для структуры АУ 2:8. Как следует из рис. 1. с ростом давления адсорбция ксенона растет. Адсорбция также растет при малых давлениях до 50 кПа с уменьшением ширины микропор адсорбента X<sub>0</sub> и увеличением характеристической энергии адсорбции Е. Однако, как следует из табл. 1, при этом происходит уменьшение объема микропор. В конечном итоге в изобарных условиях из-за антибатного влияния на адсорбцию объема микропор  $W_0$  и характеристической энергии адсорбции E, появляется максимум на адсорбционной активнолымется макения и на адеороднотной активности по Хе при ширине  $X_0 \sim 0.8-0.9$  нм. При давлениях выше 100 кПа и  $X_0 < -0.8-0.9$  нм адсорбция ксенона падает. Порам с  $X_0 \sim 0.8-0.9$  нм с максимальной активностью по Хе ближе всего соответствует структура АУ 2:8 или (2:8).

По (1) отсутствие максимумов адсорбционной активности на изобарных кривых при давлениях p < 50 кПа и малых заполнениях микропор, обусловлено преимущественным вкладом роста характеристической энергии адсорбции.

#### АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА И КРИПТОНА

Структура	АУ 1:7	AY 2 : 8	АУ 3:9	AY 4 : 10	АУ 5 : 11	АУ 6:12	АУ 7:13
Эффективная ширина микро- пор <i>X</i> <sub>0</sub> , нм	0.53	0.86	1.20	1.53	1.87	2.20	2.54
Удельный объем микропор $W_0,{ m cm}^3{ m r}^{-1}$	0.23	0.38	0.52	0.67	0.82	0.96	1.11
Характеристическая энергия адсорбции бензола, <i>E</i> <sub>0</sub> , кДж	45.5	27.8	20.0	15.7	12.8	10.9	9.5
моль ' Характеристическая энергия адсорбции ксенона, $E_{\rm Xe}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	20.47	12.51	9.00	7.06	5.76	4.90	4.27
Характеристическая энергия адсорбции криптона,	15.47	9.45	6.80	5.34	4.35	3.71	3.23
$E_{{\rm K},r}$ кДж моль <sup>-1</sup> Плотность адсорбента с микро- порами, $ ho_{\rm ad}$ , г см <sup>-3</sup>	1.515	1.137	0.909	0.758	0.649	0.568	0.505

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными трехслойными углеродными стенками

Аналогичные расчеты для адсорбции Кг представлены на рис. 2.

теристической энергии адсорбции *E*. Максимум адсорбционной активности в изобарных условиях проявляется при значительно больших давлениях, чем для Xe, выше 600 кПа. Эффективная ширина микропор для адсорбции Kr составляет около  $X_0 \sim 0.7-0.8$  нм. Она несколько меньше та-

Как следует из рис. 2, в начальной области давлений p < 400 кПа и заполнений микропор, адсорбция Kr, как и Xe, растет с уменьшении ширины микропор адсорбента  $X_0$  и увеличением харак-



**Рис. 1.** Зависимость адсорбции (*a*) Хе на модельных микропористых углеродных адсорбентах с трехслойными гексагональными стенками от ширины микропор ( $X_0$ ) при температуре T = 293 К и давлениях *p*, кПа: 1 - 10; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 150; 5 - 200. Пунктирами отмечены значения, относящиеся к модельным структурам, указанным в табл. 1.



**Рис. 2.** Зависимость адсорбции (*a*) Кг на модельных микропористых углеродных адсорбентах с трехслойной углеродной стенкой от ширины микропор ( $X_0$ ) при температуре T = 293 К и давлениях, *p*, кПа: 1 - 10; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 200; 5 - 400; 6 - 600; 7 - 800. Пунктирами отмечены значения, относящиеся к модельным структурам, указанным в табл. 1.

ковой для Хе. Это означает, что для эффективного выделения Хе и Кг из обедненной газовоздушной смеси может быть использован единый адсорбент с пористой структурой АУ 2:8.

Отсутствие максимумов адсорбционной активности по Kr на изобарных кривых при малых давлениях и заполнениях микропор обусловлено, в основном существенным влиянием характеристической энергии адсорбции Kr и слабой зависимостью адсорбции от объема микропор адсорбента.



**Рис. 3.** Зависимость адсорбции Xe, Kr, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на модельной структуре AУ 2 : 8 с трехслойными углеродными стенками от давления, p, при температуре T = 293 K. Расчет по TO3M.

Отмеченные выше факты для адсорбции Хе и Кг на модельной структуре микропористого углеродного адсорбента с щелевидными микропорами АУ 2 : 8, приводят к различию в поведении их изотерм адсорбции.

Как следует из рис. 3, адсорбция Xe и Kr на адсорбенте со структурой AУ 2 : 8 значительно выше адсорбции  $N_2$  и  $O_2$ . Кроме того, относительная адсорбционная активность Xe/N<sub>2</sub> и Kr/N<sub>2</sub> возрастает по мере понижения давления (рис. 4).

Как следует из рис. 4 относительная адсорбционная активность  $\omega_{(Xe/N_2)}$  возрастает с понижением давления и достигает 130 при p < 5 кПа. Поскольку время жизни молекул в адсорбированном состоянии зависит от теплоты адсорбции [20], то при адсорбции Хе и Кг время удерживания радиоактивных молекул Хе в микропорах адсорбента будет существенно больше по сравнению с временем удерживания молекул Кг, что очень важно для работы СГО атомного реактора. Время полураспада изотопов Хе в несколько раз выше времени полураспада изотопов Кг, поэтому цикл очистки газовоздушной смеси системой СГО атомного реактора определяется в основном адсорбцией и временем полураспада изотопов Хе.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: АДСОРБЕНТ

#### Структура

Для проверки проведенных расчетов, провели исследование микропористого углеродного адсорбента Т-3 со структурными характеристиками,



**Рис. 4.** Зависимость относительной адсорбционной активности ( $\omega$ ) Xe/N<sub>2</sub> и Kr/N<sub>2</sub> от давления *p* при температуре 293 К на модельной структуре AУ 2 : 8 –  $\omega_{(Xe/N_2)} = a_{Xe}/a_{N_2}$  (*I*);  $\omega_{(Kr/N_2)} = a_{Kr}/a_{N_2}$  (*2*).

близкими к модельной структуре АУ 2 : 8. Адсорбент Т-3 синтезирован на основе торфа методом термохимической активации сернистым калием при температуре 900°С.

Для расчета СЭХ использовали изотерму адсорбции—десорбции паров азота при 77 К, полученную на установке *Autosorb-iQ* (Quantachrome Instr., США).

Расчет структурно-энергетических характеристик (СЭХ) адсорбентов проводили с помощью Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ) [21], а также с применением уравнения БЭТ [22] и Кельвина [23].

Расчет распределения объема микропор по размерам проводили методом нелинейного функционала плотности (NLDFT) для щелевидной модели микропор. Результаты представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, на кривой зависимости объема микропор  $W_0$  от ширины микропор D (растущая кривая) явно выделяется область изме-



**Рис. 5.** Изотерма адсорбции-десорбции азота при 77 К на микропористом углеродном адсорбенте Т-3. Светлые значки — адсорбция, затемненные значки — десорбция. p – равновесное давление;  $p_s$  – давление насыщенного пара азота при температуре эксперимента.

нения кривизны, связанная с особенностями пористой структуры адсорбента. На кривой распределения пор по размерам  $(dW_0/dD) = f(D)$  наблюдаются два максимума, основной при D = 0.7 нм и слабо выраженный при D = 1.2 нм. Усреднение распределения объема пор по размерам  $\langle D \rangle = 0.95$  нм позволяет сделать вывод о близости полученной оценки к значению ширины микропор, полученному по TO3M в табл. 2.

#### Морфология и химический состав

Морфологию и химический состав поверхности активного угля Т-3 определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа *Quanta 650 FEG* (FEI, США), оснащенного датчиком EDX. Характерная морфология поверхности активного угля Т-3 представлена на рис. 7.

Габлица 2.	Структурно-энергетические характеристики микропористого углеродного	адсорбента Т-	-3
------------	---	---------------	----

Параметр	Значение
Объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0.36
Стандартная характеристическая энергия адсорбции по бензолу, $E_0$ , кДж/моль	25.5
Эффективная ширина микропор $X_0$ , нм	0.94
Удельная поверхность по БЭТ, $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	900
Объем пор, $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	0.44
Поверхность мезопор, $S_{\rm me}$ , м <sup>2</sup> /г	28.0
Удельный объем мезопор, $W_{\rm me}$ , см $^3/г$	0.08



**Рис. 6.** Зависимость удельного объема микропор  $W_0$  (кружки) и распределение пор по размерам  $dW_0/dD$  (квадраты) от ширины D микропор для адсорбента T-3. Расчет по методу NLDFT.

Как следует из рис. 7, поверхность активного угля Т-3 представлена неупорядоченными углеродными фрагментами с размерами 0.1–10 мкм.

Атомный состав поверхности активного угля T-3 усредненный по 5 измерениям, представлен в табл. 3.

Как следует из табл. 3 активный уголь T-3 состоит в основном из углерода С  $\sim$  81.6 ат. % и не-



**Рис. 7.** Морфология поверхности активного угля Т-3. Планка размерности – 9 мкм.

больших примесей: О ~ 13.2 ат. %; Si ~ 1.6 ат. %; S ~ 1.08; Fe ~ 0.84 ат. %; Ca ~ 0.59 ат. % и др. Это означает, что адсорбционное взаимодействие компонентов газовой смеси в основном определяется взаимодействием с углеродом поверхности адсорбента.

#### Фазовый состав

Измерения проводили с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра *Empyrean Panalytical* в области углов рассеяния 20 от 10° до 120°. Перед измерением исследуемые образцы истирали в порошок и укладывали на пластину, которую затем устанавливали на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг—Брентано и использованием фильтрованного Ni–Cu $K_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda_{Cu} = 0.1542$  нм). Качественный анализ образцов производили по характерным рефлексам гексагонального графита – (002), (100), (101) и (110).

На рис. 8 представлена дифрактограмма адсорбента Т-3. Здесь же указаны линии (002), (100), (101), (110) гексагонального графита.

Дифрактограмма адсорбента Т-3 содержит довольно четкий, но более диффузный по сравнению с графитом рефлекс (002), смещенный к меньшим углам  $2\theta = 22$ , а также хорошо выраженные двумерные рефлексы (10) и (11), соответствующие линиям графита (100) и (110). Кроме рефлексов, относящихся к графитовым отражениям, виден ряд посторонних линий, среди которых можно выделить очень интенсивные рефлексы графита и, вероятно, SiO<sub>2</sub>, что соответствует элементному составу (табл. 3). Возрастание фона к малым углам указывает на наличие крупных неоднородностей и аморфного углерода. Присутствие на дифрактогамме рефлексов (002), (10) и (11) характерно для графитопобных турбостратных структур углеродных адсорбентов, особенностью которых является наличие упорядоченного расположения атомов в плоскости графитовых слоев, составляющих кристаллы, и наличие порядка в чередовании слоев при отсутствии их взаимной ориентации [17].

Поэтому использование модели щелевидных микропор для расчетов адсорбции по TO3M является правомерным и адекватным.

## Адсорбция Xe, Kr, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на активном угле T-3

Адсорбцию газов измеряли гравиметрическим методом [24], как полное содержание вещества в микропорах. Поправку на Архимедову силу вводили с использованием объема адсорбента с микропорами, определяемого как сумму объемов, «скелета» адсорбента, определенного калибровкой по гелию и объема микропор по TO3M.

Результаты измерений адсорбции Xe, Kr,  $N_2$  и  $O_2$  на микропористом активном угле T-3 при 293 К представлены на рис. 9.

 
 Таблица 3. Элементный химический состав поверхности пробы углеродного адсорбента Т-3

 Элемент
 ат. %
 вес. %

Элемент	ат. %	вес. %
C	81.6	71.3
0	13.2	15.4
Si	1.60	3.28
S	1.08	2.53
Fe	0.84	3.43
Ca	0.59	1.71
Al	0.41	0.80
Mg	0.24	0.43
K	0.22	0.62
Cl	0.15	0.39

Как следует из рис. 9, адсорбция ксенона значительно превышает адсорбцию криптона и основных компонентов воздуха, азота и кислорода.

По [12] время жизни молекулы в адсорбированном состоянии т может быть определено таким образом

$$\tau = \tau_0 \exp[q/(RT)], \qquad (4)$$

где  $\tau_0$  — период колебания адсорбированной молекулы на поверхности; q — дифференциальная теплота адсорбции.



Рис. 8. Дифрактограмма углеродного адсорбента Т-3. Пунктирные линии – рефлексы графита – (002), (100), (101), (110).



**Рис. 9.** Зависимость адсорбции Xe, Kr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> на микропористом углеродном адсорбенте T-3 при температуре 293 К от давления, *p*, кПа.

Таблица 4. Начальные дифференциальные мольные теплоты адсорбции газов на активном угле Т-3

Газ	q, кДж/моль	Системы сравнения	$\Delta q$ , кДж/моль	$\ln \left(\tau_{Xe} \big/ \tau_{Kr, \dots N_2, O_2}\right)$
Xe	23.5	_	_	—
Kr	15.5	Xe/Kr	8.0	3.29
$N_2$	8.3	Xe/N <sub>2</sub>	15.2	6.24
O <sub>2</sub>	8.0	Xe/O <sub>2</sub>	15.5	6.37

При малых заполнениях микропор,  $\tau_0$  исследуемых газов Хе, Кг, N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub> близки и кинетика адсорбции каждого газа в основном определяется дифференциальной теплотой адсорбции *q* (табл. 4). Из (4) следует, что для пары, например (Xe/Kr), различие теплот адсорбции  $\Delta q$  определяется

$$(q_{\rm Xe} - q_{\rm Kr}) = \Delta q \approx RT \ln(\tau_{\rm Xe}/\tau_{\rm Kr}).$$
 (5)

Отношения времен жизни молекул ксенона и криптона  $\ln(\tau_{Xe}/\tau_{Kr})$  и молекул, соответственно Xe/N<sub>2</sub>, Xe /O<sub>2</sub> приведены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, дифференциальные теплоты адсорбции ксенона и криптона на микропористом углеродном адсорбенте T-3 примерно в 2–3 раза превышают теплоты адсорбции азота и кислорода. Существенно, также различаются времена жизни в адсорбированном состоянии молекул Xe, Kr и  $N_2O_2$ , что позволяет использовать микропористый углеродный адсорбент T-3 для эффективной очистки обедненных газовоздушных смесей АЭС от инертных радиоактивных газов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N. et al. // J. Natural Gas Science and Engineering. 2021. V. 86. № 2. P. 103740.
- Bennet G.A., Manuel O.K. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1970. V. 34. P. 593–610.
- 3. Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В. // Химическая технология. 2013. Т. 14. № 9. С. 528–535.
- 4. Буров Н.Е., Потапов В.Н., Макеев Г.Н. Ксенон в анестезиологии. М.: Пульс, 2000. 291 с.
- Ксенон и инертные газы в отечественной медицине: Матер. второй конф. анестезиол.-реанимотол.

- Ксенон и инертные газы в отечественной медицине: Матер. третьей конф. анестезиол.-реанимотол. мед. учрежд. МО РФ. М.: ГВКК им. Н.Н. Бурденко, 2012. 136 с.
- 7. Гордиенко В.А., Брыкин С.Н., Кузин Р.Е. и др. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. 2012. № 1. С. 123–130.
- 8. *Очкин Д.В., Алешин А.А., Казаков В.В. //* Атомная энергия. 1982. Т. 52. Вып. 5. С. 350–351.
- 9. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
- Кузнецова Т.А., Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 339–344.
- Очкин Д.В., Алешин А.А., Казаков В.В., Голиков И.В. О применении активированного угля СКТ-3С для радиохроматографической очистки газообразных радиоактивных отходов. Препринт П-1(36). М.: ЦНИИатоминформ. 1984. С. 21.
- 12. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд. ВАХЗ. 1972. 127 С.
- Dubinin M.M., Stoeskli H.F. // J. Colloid Interface Sci., 1980. V. 75. P. 34.
- Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814–1822.

- Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 563–567.
- Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444–450.
- Дубинин М.М. Микропористые системы углеродных адсорбентов. В Сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука. 1983. С. 100–115.
- Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск.: ИК СО РАН. 1995. 513 с.
- Яковлев В.Ю., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 6. С. 860–864.
- 20. *Френкель Я.И*. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука. 1975. 592 с.
- Dubinin M.M. // Progress in Surface Membrane Science. 1975. V. 9. P. 1–70.
- 22. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 2. P. 309–319.
- Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Dordrecht/Boston/London.: Kluwer Academic Publishers. 2004. P. 101.
- 24. Школин А.В., Фомкин А.А. // Измерительная техника. 2018. № 4, С. 56–61.
- 25. Frenkel J. // Z. Phys. Chem. 1924. V. 26. P. 117.

\_\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ \_\_\_\_\_ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.13,622

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА АДСОРБИРОВАННОГО ИОНА ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2022 г. Э. М. Подгаецкий\*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики Российской академии наук, Ленинский просп., 32a, Москва, 119991 Россия \*e-mail: Podgaetsky@mail.ru Поступила в редакцию 14.10.2021 г. После доработки 02.06.2022 г. Принята к публикации 09.06.2022 г.

В случае однокомпонентной адсорбции катионогенного поверхностно активного вещества (ПАВ) ДТАБ (додецилтриметиламмония бромид) на поверхности геологических пород на основе ранее полученной термодинамической теории адсорбции на твердой поверхности построена термодинамическая оценка эффекта Ребиндера с учетом электрического заряда адсорбированного катиона ДТАБ. Используется экспериментальная изотерма адсорбции ДТАБ на недеформированной поверхности, имеющая выраженную *S*-образность ее формы. С учетом заряда адсорбированного катиона ДТАБ получена аналитически точка максимума по оси объемной концентрации ДТАБ величины оценки эффекта Ребиндера и ее зависимость от электрического потенциала твердой фазы.

*Ключевые слова:* адсорбция, катионогенный ПАВ, твердая поверхность, электрический потенциал, эффект Ребиндера

DOI: 10.31857/S0044185622050205

## введение

В [1] на основе ранее развитой теории [2-6] впервые была построена аналитически функция термодинамической оценки эффекта Ребиндера при адсорбции ДТАБ (додецилтриметиламмония бромид) на геологических минералах, используя S-образную форму изотермы адсорбции ДТАБ на кремнеземе [7]<sup>1</sup> (рис. 1). Построение зависимости приращения  $\Delta \tilde{\sigma}_{r}$  поверхностного натяжения межфазного слоя после адсорбции в функции от объемной концентрации є ДТАБ в [1] соответствовало случаю отсутствия электрического заряда адсорбированного иона, т.е. неионогенного ПАВ (поверхностно активного вещества), хотя ДТАБ является катионогенным ПАВ. Но и в указанном приближении сравнение выведенной кривой  $\Delta \tilde{\sigma}_{r}(\tilde{c})$  с экспериментальными измерениями скорости сверления [8] (рис. 2 из [1]) показало при указанных в [1] значениях параметров теории (условия куполообразности) симбатность сравниваемых функций. Более того, для кварца и гранита точка максимума  $ilde{c}_{\max}$  по оси  $ilde{c}$  величины

 $\bar{\Delta}\tilde{\sigma}_r \equiv -\Delta\tilde{\sigma}_r$  и точка максимума  $(\tilde{c}_{\max})_{\exp}$  по оси  $\tilde{c}$  скорости сверления оказались достаточно близкими – 4.72  $\frac{\text{MMOЛЬ}}{\pi}$  и 1  $\frac{\text{MMOЛЬ}}{\pi}$  – соответственно.

Представляет интерес оценить влияние электрического заряда катиона ПАВ на величину  $\tilde{c}_{max}$ также при адсорбции ДТАБ [7].

#### ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Принимая условия термодинамического равновесия однокомпонентного адсорбционного слоя на твердой поверхности с жидкой фазой раствора адсорбата с учетом деформации поверхности и электрического заряда на ней [6], введем безразмерные актуальные величины:

$$c = \frac{\tilde{c}}{c_*}, \quad \Gamma = \frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma_*}, \quad \varphi = \frac{\tilde{\varphi}}{\varphi_*},$$
  
$$\sigma_r = \frac{\tilde{\sigma}_r}{RT\Gamma_*}, \quad q = \frac{\tilde{q}\varphi_*}{RT\Gamma_*}, \quad \vartheta = \frac{S - S_0}{S_0},$$
 (1)

где  $\tilde{c}$ ,  $\tilde{\Gamma}$ ,  $\tilde{\phi}$ ,  $\tilde{\sigma}$ ,  $_{r}\tilde{q}$ ,  $\vartheta$  – соответственно, размерные объемная и поверхностная концентрации адсор-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Аналогичная оценка эффекта Ребиндера для случая адсорбции сульфонола на известняке была получена ранее в работе [13].



**Рис. 1.** Изотерма адсорбции бромида додецилтриметиламмония (*1*) и итерадецил-триметиламмония (*2*) на поверхности кремнезема при 25°С и рН 8.2. Стрелками указаны значения критических концентраций мицеллообразования.



**Рис. 2.** Изменение скорости бурения в различных породах алмазной бурильной коронкой при использовании водных растворов ДТАБ: *1* – гранит уэстерли, *2* – кварц, *3* – микроклин.

бата, электрический потенциал твердой фазы, поверхностное натяжение межфазного слоя, удельная поверхностная плотность электрического заряда, генерируемого зарядом адсорбированного йона ПАВ и первоначальным зарядом твердой поверхности,  $S_0$  и S – площадь межфазной поверхности жидкость/твердое тело до и после деформации,  $\vartheta$  – деформация, т.е. определение ее меры ;  $c_*, \Gamma_*, \varphi_*$  – масштабные параметры, выбираемые произвольно из удобства анализа  $c_*, \Gamma_*$  выберем такими же, как и в [1], а  $\varphi_* = 1$  в. В терминах обозначений (1) выведенное в [2] выражение приращения поверхностного натяжения σ, имеет вид:

$$\overline{\Delta}\sigma \equiv -\sigma_r(\Gamma, \varphi, \vartheta) + \sigma_r(0, \varphi, \vartheta) = I - z\Gamma, \qquad (2)$$

$$I \equiv \int_{0}^{\Gamma} \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma, \qquad (2a)$$

где  $A' \equiv \frac{dA}{d\Gamma}$ , z – параметр, не зависящий от  $\Gamma$ , выраженный через константы интегрирования диф-

ференциальных уравнений теории [2] и возможен случай, когда *z* от φ не зависит;

$$z \equiv -(1+\vartheta)(g+k_0), \quad k_0 = \text{const},$$

 $g(\phi) - \phi$ ункция только от  $\phi$ , задаваемая конкретной моделью поверхностного слоя, т.е. зависимостью q от  $\Gamma$ ; вывод равенства (2) предполагает линейную зависимость функции  $q(\Gamma)$ , т.е. использует модель Фрумкина двух параллельных конденсаторов [9] в уравнении поверхностного слоя, но обобщенную далее и для учета зависимости q от  $\vartheta$ 

$$q \equiv \frac{\tilde{q} \, \varphi_*}{RT\Gamma_*} = \varepsilon_0(\varphi, \vartheta) + \varepsilon_1(\varphi)\Gamma + \Gamma \frac{dg}{d\varphi} \vartheta, \qquad (3)$$

функция A(I) определяется краевым условием, имеющим смысл изотермы адсорбции при  $\phi = \phi_0, \vartheta = 0$ 

$$Bc|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} = A(\Gamma), \quad B \equiv \text{const} > 0, \tag{4}$$

$$A(0) = 0, A'(0) > 0.$$
 (4a)

Эквивалентным (4) краевым условием является также

$$Bc|_{\varepsilon_1=0}^{\vartheta=0} = A(\Gamma), \ B \equiv \text{const} > 0.$$
 (4b)

Условие (4а) означает наличие в изотерме  $A(\Gamma)$  при малых  $\Gamma$  и *с* участка Генри, когда концентрация *с* линейная функция от  $\Gamma$ .

Соответствующее принятым условиям уравнение изотермы адсорбции, выведенное в [2], имеет вид:

$$Bc \exp\left\{\int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1(\varphi) d\varphi - \frac{\vartheta}{1+\vartheta} z\right\} = A(\Gamma).$$
 (5)

Чтобы оценить влияние электрического заряда на твердой поверхности на точку  $\tilde{c}_{max}$  выпишем в размерном виде величину удельной плотности электрического заряда  $\tilde{q}_+$ , образуемого адсорбцией  $\tilde{\Gamma}$  катиона ДТАБ в случае  $\vartheta = 0$ . Полагая, что ион ДТАБ является одновалентным, искомый заряд  $\tilde{q}_+$  будет линейно связан с  $\tilde{\Gamma}$  в виде:

$$\tilde{q}_{+} = eN_{A}\tilde{\Gamma} = \frac{RT\Gamma_{*}}{\phi_{*}}\frac{eN_{A}\phi_{*}}{RT}\Gamma,$$
(6)

где согласно [10]:  $e = 1.6021 \times 10^{-19}$  Кл – величина заряда электрона, Кл – Кулон;  $N_{\rm A} = 6.02204 \times 10^{23} \frac{1}{{
m моль}}$  – число Авогадро;  $R = 8.3143 \frac{{
m Д}{
m ж}}{{
m град моль}}$  – универсальная газовая постоянная,  ${
m д}{
m ж}$  – джоуль = 10<sup>7</sup> эрг;  $T = (t^0 +$ + 273.16) – температура по шкале Кельвина;  $t^0$  – по шкале Цельсия. Из (3) и (6) получим выражение безразмерной плотности заряда  $q_0 = q \big|_{\vartheta=0}$ 

$$q_0 = \tilde{q} \big|_{\vartheta=0} \frac{\varphi_*}{RT\Gamma_*} = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \Gamma, \tag{7}$$

где

$$\varepsilon_1 = \frac{eN_A\phi_*}{RT}.$$
 (7a)

Используя связь единиц [11]

\_\_\_\_

найдем для величин  $\frac{RT\Gamma_*}{\varphi_*}$  и  $\frac{eN_A \varphi_*}{RT}$  выражение

их размерности, когда единица длины равна 1 см

......

$$\begin{bmatrix} \frac{KE\Gamma_{*}}{\varphi_{*}} \end{bmatrix} = \frac{\frac{\pi}{\text{град моль}} \frac{\Gamma}{\text{град моль}} \frac{\Gamma}{\text{см}^{2}}}{B} = \frac{\pi}{B} \frac{\pi}{B$$

Метод построения аппроксимации функции термодинамической оценки эффекта Ребиндера в [1] по изотерме адсорбции ДТАБ  $c_A(\Gamma)$  [7] при условии  $\varepsilon_1 = 0$  позволил найти безразмерную точку  $c_{\text{max}} = c_* \tilde{c}_{\text{max}}$  при  $\vartheta = 0$ . Эта точка определяется по уравнению (5) при  $\vartheta = 0$  из равенства [1]

$$c_{\max}\Big|_{\substack{\vartheta=0\\\varepsilon_1=0}}^{\vartheta=0} = B^{-1}A_p(\Gamma)\Big|_{\Gamma=\Gamma_2},$$
(10)

где  $A_p$  — кусочно-линейная аппроксимация произведения  $Bc_A(\Gamma)$ , т.е. изотермы адсорбции ДТАБ на кремнеземе [7],  $\Gamma_2 = 0.244$  — характерная для этой изотермы точка построения [1],  $B = k_1$ , а  $k_1$  коэффициент линейной зависимости  $c(\Gamma)$  при малых  $\Gamma$  и c при аппроксимации изотермы в [1]. При этом размерное значение  $\tilde{c}_{\max}|_{\epsilon_1=0}^{\theta=0} \equiv c_*^{-1}c_{\max}|_{\epsilon_1=0}^{\theta=0}$ оказалось равным в [1]

$$\tilde{c}_{\max}\Big|_{\substack{\vartheta=0\\\varepsilon_1=0}} = 4.72 \times 10^{-3} \frac{\text{MOJL}}{\pi}$$
 (11)

аналогичное экспериментальное значение для кварца и гранита [1]

$$(\tilde{c}_{\max})_{\exp} \cong 10^{-3} \frac{MOЛB}{\pi}.$$
 (12)

## ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА $\overline{\Delta}\sigma(c)$ ПРИ $\varepsilon_1 \neq 0$

Полагая  $\vartheta = 0$ , обозначим  $c = c_A(\Gamma) - функ$ цию изотермы адсорбции ПАВ, получаемую, на $пример, экспериментально, при <math>\varepsilon_1 \neq 0$  и при каком-то  $\varphi = \varphi_x \neq \varphi_0$ . Из общего уравнения изотермы (5) при  $\vartheta = 0$  найдем связь функций  $A(\Gamma)$  и  $c_A(\Gamma)$  с учетом  $\varphi_x$ 

$$Bc_A \exp\left\{\int_{\phi_0}^{\phi_x} \varepsilon_1(\phi) d\phi\right\} = A(\Gamma).$$
(13)

Из (13) следует, что функция  $c_A(\Gamma)$  отличается от  $A(\Gamma)$  только множителем, не зависящим от  $\varphi$  и  $\Gamma$ , т.к.  $\varphi_r$  от  $\varphi$  и  $\Gamma$  не зависит.

Подставляя функцию  $A(\Gamma)$  из (13) в (2), получим, что интегральный оператор I (2а), примет

форму, аналогичную выражению (2а) и вся функция  $\overline{\Delta}\sigma(\Gamma)$  от  $\varepsilon_1$  не зависит

$$\overline{\Delta}\sigma = \int_{0}^{\Gamma} \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma - z\Gamma = \int_{0}^{\Gamma} \Gamma \frac{dc_{A}}{d\Gamma} d\Gamma - z\Gamma \qquad (14)$$

так как  $A(\Gamma)$  согласно (4b) от  $\varepsilon_1$  не зависит.

Воспользуемся теперь методом аппроксимации экспериментальной зависимости  $c_A(\Gamma)$  в случае адсорбции ДТАБ [7], когда она имеет *S*-образную форму [1]. Тогда в (14) этой аппроксимацией может служить точно та же кусочно-линейная функция  $\Gamma(c)$  (формула (18) [1]) с такими же опорными точками по оси  $\Gamma$  и по оси *c* и теми же значениями коэффициентов  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_{\epsilon}$  – табл. 2 [1]

$$\Gamma = \begin{cases} k_1 c, \ 0 \le c \le c_1^0 (0 \le \Gamma \le \Gamma_1 \equiv k_1 c_1^0) \\ \Gamma_1 + k_{\varepsilon} (c - c_1^0), \quad c_1^0 \le c \le c_2^0 (\Gamma_1 \le \Gamma \le \Gamma_2 \equiv \Gamma_1 + k_{\varepsilon} (c_2^0 - c_1^0)). \\ \Gamma_2 + k_2 (c - c_2^0), \quad c_2^0 \le c \le c_3^0 (\Gamma_2 \le \Gamma \le \Gamma_3). \end{cases}$$
(15)

Так как на функцию  $A(\Gamma)$  налагается условие наличия у нее участка Генри при малых  $\Gamma$ 

$$Bc = \Gamma \tag{15a}$$

то из (15а) и (15) найдем

$$B = \kappa_1. \tag{16}$$

Обратная к  $\Gamma(c)$  (15) зависимость  $c_p(\Gamma)$  определяется функцией  $A_p(\Gamma)$ 

$$Bc_{p} = A_{p}(\Gamma) =$$

$$= \begin{cases} \Gamma, & 0 \leq \Gamma \leq \Gamma_{1} \\ \frac{k_{1}}{k_{\varepsilon}}(k_{\varepsilon}c_{1}^{0} + \Gamma - \Gamma_{1}), & \Gamma_{1} \leq \Gamma \leq \Gamma_{2} \\ \frac{k_{1}}{k_{\varepsilon}}(k_{2}c_{2}^{0} + \Gamma - \Gamma_{2}), & \Gamma_{2} \leq \Gamma \leq \Gamma_{3}. \end{cases}$$
(17)

Вставим теперь выражение функции  $A(\Gamma)$  из (13) в уравнение изотермы адсорбции (5) при  $\vartheta = 0$ 

$$Bc \exp\left\{\int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1(\varphi) d\varphi\right\} = Bc_A \exp\left\{\int_{\varphi_0}^{\varphi_x} \varepsilon_1(\varphi) d\varphi\right\}.$$
 (18)

Из (18) следует равенство

$$c = \exp\left\{-\int_{\phi_x}^{\phi} \varepsilon_1(\phi) d\phi\right\} c_A \tag{19}$$

эквивалентное уравнению изотермы (5) при  $\vartheta = 0$ . Введем теперь в (19) кусочно-линейную аппроксимацию функции  $c_A(\Gamma)$ , т.е.  $A_p(\Gamma)$  (17)

$$c = \exp\left\{-\int_{\phi_x}^{\phi} \varepsilon_1(\phi)d\phi\right\}c_A =$$

$$= B^{-1} \exp\left\{-\int_{\phi_x}^{\phi} \varepsilon_1(\phi)d\phi\right\}A_p.$$
(20)

Уравнение изотермы (20) делает функцию  $\overline{\Delta}\sigma(c)$  уже зависящей от  $\varepsilon_1$  в отличие от функции  $\overline{\Delta}\sigma(\Gamma)$  (14). Условия куполообразности функции  $\overline{\Delta}\sigma(c)$  при переходе к аппроксимациям  $c_p(\Gamma)$  и  $A_p(\Gamma)$  примут прежнюю форму [1]

$$\frac{c_2^0}{c_1^0} > \frac{k_1 - k_{\varepsilon}}{k_2 - k_{\varepsilon}}, \quad P < z < 1,$$
(21)

где

$$\frac{\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_{\varepsilon}}{k_2} \left( \frac{c_2^0}{c_1^0} - 1 \right)}{c_1^0} \equiv P.$$
 (21a)

Точка по оси Г, где реализуется max ( $\overline{\Delta \sigma}$ ) при условии (21), т.е. при наличии куполообразности на кривой  $\overline{\Delta \sigma}(\Gamma)$ , совпадает с такой же точкой при  $\varepsilon_1 = 0$  и равна  $\Gamma_2$  из [1], т.к. аппроксимация (15) изотермы  $c_A(\Gamma)$  не содержит параметра  $\varepsilon_1$ . Поэтому реконструкция функции  $\overline{\Delta \sigma}(\Gamma)$  (14) при  $\varepsilon_1 \neq 0$ по методу [1] приводит в этом случае точно к той же зависимости от Г как и в случае  $\varepsilon_1 = 0$  [1] и к таким же условиям куполообразности (21).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

Однако ввиду связи концентраций *с* и  $\Gamma$  по изотерме (20), зависимой при  $\varepsilon_1 \neq 0$  и от  $\varepsilon_1$  и от  $\varphi$ , такая точка  $c_{\text{max}}$  тоже зависит от  $\varphi$  и  $\varepsilon_1$  с учетом (17), (16). Чтобы найти эту зависимость, выразим из (20) точку *c*, соответствующую точке max ( $\overline{\Delta}\sigma$ ), т.е.  $\Gamma = \Gamma_2$ 

$$c_{\max} = B^{-1} \exp\left\{-\int_{\varphi_x}^{\varphi} \varepsilon_1(\varphi) d\varphi\right\} A_p(\Gamma_2).$$
 (22)

Так как согласно [1]  $B^{-1}A_p(\Gamma_2) = c_2^0$ , то из (22) имеем

$$c_{\max} = \exp(-I_{\varphi})c_2^0, \qquad (23)$$

где

$$\begin{split} I_{\varphi} &\equiv \int_{\varphi_{x}}^{\Psi} \varepsilon_{1} d\varphi = \frac{e N_{A}(\tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}_{x})}{RT} = \frac{\tilde{\varphi} - \tilde{\varphi}_{x}}{\tilde{\varphi}_{e}}, \\ \tilde{\varphi}_{e} &= \frac{RT}{e N_{A}}. \end{split}$$
(23a)

Используя значения физических констант e,  $N_A$ , R, указанные выше, оценим величину  $\tilde{\varphi}_e$  при комнатной температуре

$$\tilde{\varphi}_e|_{T=298^\circ} \cong 0.025 \text{ B} = 25 \text{ MB.}$$
 (24)

Как видно из (23), (23а)  $\tilde{c}_{max} = c_* c_{max}$ может сдвигаться и в сторону уменьшения  $ilde{c}_{\max}$  при  $\tilde{\phi} > \tilde{\phi}_x$ , сближаясь с ( $\tilde{c}_{\max}$ )<sub>ехр</sub> [1], и может увеличиваться при  $\tilde{\varphi} < \tilde{\varphi}_x$ , отдаляясь от  $(\tilde{c}_{\max})_{exp}$ . Определяющим фактором такого отклонения от значения  $\tilde{c}_{\max}|_{\varepsilon=0}$  является величина  $I_{\phi}$  (23a), зависящая, в свою очередь, от разности  $\tilde{\phi} - \tilde{\phi}_{x}$ . Значение электрического потенциала ф суммируется действием двух механизмов: адсорбцией ПАВ и первоначальным, т.е. до адсорбции ПАВ, поверхностным зарядом твердой фазы  $q_{\Gamma=0} = \varepsilon_0$ . Этот механизм может усиливаться введением в раствор добавок электролита, например, неиндифферентного слабо адсорбирующегося фонового электролита, который может генерировать свой вклад в ф по механизму "растворимости" (диссоциации или ионизации) поверхностных групп и этим влиять на  $\tilde{\varphi}$  опосредовано через заряд  $\varepsilon_0$  [12].

Из равенства (23) с учетом (11) и (24) можно также при  $t^0 = 25$ °C найти значение потенциала  $\tilde{\varphi}_m$ , при котором  $\tilde{c}_{max}$  совпадает с  $(\tilde{c}_{max})_{exp}$  (12)

$$\tilde{\varphi}_m - \tilde{\varphi}_x = 1.554 \times 25 \text{ MB} = 38.85 \text{ MB},$$

что является реальным значением для фоновых не индифферентных, но не адсорбирующихся электролитов, добавляемых к водному раствору ПАВ. Таким образом совпадение экспериментального (12) и расчетного значений точки  $\tilde{c}_{max}$  в предлагаемой теории можно получить с учетом отличия значений электрического потенциала твердой фазы  $\tilde{\varphi}$  в двух процессах: при измерении изотермы адсорбции ДТАБ и при сверлении геологического образца. Зависимость (23) позволяет объяснить отсутствие максимума на кривой *3* рис. 2 [8] (микроклин). Это возможно при выходе значения  $\tilde{c}_{max}$  (23) за верхнюю границу области значений  $\tilde{c} < \tilde{c}_b \cong 10 \frac{\text{MМОЛЬ}}{n}$ , где велись измерения скорости сверления. Соответствующее значение  $\tilde{\varphi}_b$  с учетом (23), (23а) находится из равенства

$$\tilde{\varphi}_x - \tilde{\varphi}_b = \tilde{\varphi}_e 0.748. \tag{25}$$

Используя значение  $\tilde{\varphi}_e$  из (24) в (25) найдем

$$\tilde{\varphi}_x - \tilde{\varphi}_b = 18.7 \text{ MB.} \tag{26}$$

Из (26) следует, что даже небольшое уменьшение значения электрического потенциала  $\tilde{\varphi}$  в сравнении с  $\tilde{\varphi}_x$  может вывести область куполообразности, т.е. избирательности эффекта Ребиндера, за границу  $\tilde{c}_h$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовалось влияние заряда катионного ПАВ на термодинамическую оценку эффекта Ребиндера.

2. На примере адсорбированного катиона ДТАБ выведена аналитически формула для точки максимума термодинамической оценки положительного эффекта Ребиндера по оси объемной концентрации ПАВ с учетом электрического потенциала твердой поверхности и заряда адсорбированного иона ПАВ, равного для ДТАБ элементарному электрическому заряду.

3. Фоновый не адсорбирующийся электролит, влияющий на электрический потенциал твердой фазы, может служить корректирующим фактором для смещения области избирательности эффекта Ребиндера по оси объемной концентрации ПАВ.

4. Из оценки эффекта Ребиндера выведены аналитически условия выхода вершины куполообразной области кривой скорости сверления как функции от концентрации ПАВ за граничное значение по оси концентраций, что объясняет вид такой экспериментальной кривой для микроклина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 572.

- 2. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 339.
- 3. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 451.
- 4. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 237.
- 5. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
- 6. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
- Bouzerda M. Ph.D. Thesis, CNRS Lab 330 Montpelier, 1991.
- 8. *Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г.* Состав и свойства буровых агентов. М.: Изд. "Недра", 199 с., 1985.
- 9. *Фрумкин А.Н.* // Тр. хим. Ин.-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Вып. 4. С. 56; Z. Phys. 1926. В. 35. s. 792.
- 10. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Изд. "Наука", 1980, 207 с.
- 11. *Тамм И.Е*. Основы теории электричества. М.: Изд. "Наука", 1989, с. 137.
- 12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Изд. "Наука", 1987, с. 22.
- 13. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 607-615.

\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.26+661.183+661.12.01

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2022 г. А. В. Седанова<sup>1, \*</sup>, Л. Г. Пьянова<sup>1</sup>, М. С. Делягина<sup>1</sup>, Н. В. Корниенко<sup>1</sup>, Д. Н. Огурцова<sup>1</sup>, С. Н. Несов<sup>2</sup>, В. А. Дроздов<sup>1</sup>, Н. Н. Леонтьева<sup>1</sup>, А. В. Лавренов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН), ул. Нефтезаводская, 54, Омск — 40, 644040 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Омский государственный технический университет", ул. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

> \*e-mail: medugli@ihcp.ru Поступила в редакцию 25.05.2022 г. После доработки 02.06.2022 г. Принята к публикации 09.06.2022 г.

Проведена и изучена реакция конденсации глутаминовой кислоты с глицином в объеме. По установленным условиям объемного синтеза проведена конденсация аминокислот на поверхности мезопористого углеродного сорбента. В процессе поверхностного модифицирования варьировали соотношение сорбент/раствор и продолжительность синтеза. Смоделированы и изучены процессы десорбции нанесенных модификаторов с поверхности сорбента в водных растворах. Физико-химическими методами: низкотемпературной адсорбцией азота, термическим анализом, кислотно-основным титрованием по методу Воеhm, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией – исследованы и сопоставлены свойства образцов сорбента до и после проведения модифицирования, а также после десорбции введенных модификаторов. Установлены закономерности реакции конденсации аминокислот на углеродном сорбенте. Определены оптимальные условия получения модифицированных углеродных материалов для целей сорбционной медицины. Установлено, что наиболее перспективным является образец, полученный при соотношении "сорбент : раствор аминокислот", равном 1 : 5, при продолжительности термообработки 1.5 ч при 190°С.

*Ключевые слова:* углеродный сорбент, глутаминовая кислота, глицин, реакция конденсации, поверхностное модифицирование, физико-химические свойства, десорбция **DOI:** 10.31857/S0044185622050229

## введение

Реакция конденсации биологически активных веществ на поверхности твердых тел достаточно широко применяется в химико-фармацевтической промышленности, так как она представляет большой практический интерес. Поликонденсация аминокислот используется при твердофазном синтезе белков [1–5], также при разработке медицинских тест-систем [6] и для получения эффективных биоспецифических сорбентов [7, 8].

Одним из перспективных функциональных направлений применения процессов конденсации на поверхности твердого тела является разработка медицинских сорбентов комплексного действия, проявляющих детоксикационные, антибактериальные, противогрибковые, иммунокорригирующие и др. свойства [9]. Основная задача при создании таких сорбентов — это сохранение биологической активности наносимых веществ (модификаторов) и свойств самого носителя.

В данной работе рассмотрен гетерогенный синтез сорбента, получаемого конденсацией аминокислот (глутаминовой кислоты и глицина) в расплаве без использования катализаторов на углеродном мезопористом носителе, исследованы его физико-химические свойства. Выбор модификаторов обоснован тем, что глицин, глутаминовая кислота и их производные являются лекарственными препаратами, которые широко применяются в косметологии, медицине, ветеринарии. Они обладают детоксикационными [8], антибактериальными [9–12], антиоксидант-

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Номер пика	Время обнаружения, мин	Соединение	Содержание, %
1	6.29	Растворитель	93.78
2	17.42	Пироглутаминовая кислота	3.23
3	18.81	Димер глицина	1.11
4	22.89	Димер глутаминовой кислоты и глицина	1.88

Таблица 1. Соединения, идентифицированные в продукте синтеза методом ГХ-МС

ными [13–17], иммунокорригирующими [18, 19] и противовоспалительными [20–23] свойствами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выбран мезопористый углеродный сорбент УС (ЦНХТ ИК СО РАН, г. Омск), характеризующийся удельной площадью поверхности по БЭТ  $350 \pm 30 \text{ м}^2/\text{г}$ , удельным объемом пор  $0.365 \pm 0.005 \text{ см}^3/\text{г}$  и гранулометрическим размером  $0.50 \pm 0.05$  мм. Для модифицирования использовали глутаминовую кислоту ("Омскреактив", Россия) и глицин ("Омскреактив", Россия).

Перед проведением синтеза модифицированного углеродного сорбента проведена конденсация глутаминовой кислоты (0.005 моль) и глицина (0.005 моль) в расплаве без применения катализаторов при температуре 190°С в течение 1.5 ч. Продукты реакции конденсации глутаминовой кислоты с глицином идентифицировали методом хромато-масс спектрометрии (ГХ-МС) на приборе 5973N/6890N, "Agilent".

Методика модифицирования углеродного сорбента включала приготовление раствора аминокислот, взятых в эквимолярном соотношении (0.005 моль), добавление навески сорбента для пропитки при различных объемных соотношениях сорбент/раствор (1/5, 1/10). Пропитывающие растворы аминокислот с углеродным сорбентом нагревали при 190°С в течении 1.5–4 ч при периодическом перемешивании. Далее растворы декантировали и образцы модифицированного углеродного носителя сушили при комнатной температуре в течение суток, а затем в сушильном шкафу при 105°С до постоянной массы.

Изучена возможность процесса десорбции олигомеров нанесенных аминокислот с поверхности модифицированных образцов в физиологическом водном растворе 0.9 мас. % NaCl в течение 120 ч при соотношении сорбент : NaCl = 1 : 6. Продукты в растворах после десорбции исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота ( $T_{anc} = 77.4$  K) на анализаторе Gemini-2380 ("Micromeritics"), pH-метрии (pH-метр "Sartorius").

Образцы углеродного сорбента до модифицирования (образец УС), после модифицирования (образцы с шифром УСМ) и после десорбции (образен УСМЛ) исслелованы комплексом физикохимических методов. Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Термический анализ в воздушной среде проводили на термоанализаторе DTG-60H, "Shimadzu" для контроля процесса модифицирования углеродного носителя путем конденсации выбранных аминокислот и определения количества образуемого модификатора. Количественное определение функциональных кислородсодержащих групп на поверхности образцов исследуемого углеродного сорбента проводили методом титрования по Боэм (Boehm) [24]. Содержание общего азота в образцах определяли методом Къельдаля [25]. Состояние поверхности образцов углеродного сорбента изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (вакуумная установка Surface Science Center, "Riber" с использованием немонохроматического излучения Al $K_{\alpha}$  ( $hv = 1486.7 \Rightarrow$ B)). Перед проведением измерений спектрометр был откалиброван по положению линий Au4f<sub>7/2</sub> (84.0 эВ) и Cu2p<sub>3/2</sub> (932.7 эВ) металлических золота и меди. Обзорные РФЭ-спектры образцов (в диапазоне энергий 1050-0 эВ) измерялись с шагом по энергии 1 эВ при энергии пропускания hv = 50 эВ. Спектры остовных линий углерода и кислорода (C 1s и O 1s) измерялись с шагом по энергии 0.1 эВ при энергии пропускания hv = 25 эВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате конденсации глутаминовой кислоты и глицина в расплаве получен продукт в виде твердой темно-коричневой массы. Результаты хромато-масс спектрометрии позволили установить, что в ходе реакции онденсации используемых аминокислот образуется смесь соединений: пироглутаминовая кислота, димер глутаминовой кислоты и глицина, димер глицина (табл. 1).

По результатам термического анализа (температурный интервал разложения продукта составил 150–250°С) можно предположить, что в результате протекания реакции конденсации аминокислот в раплаве образуется олигомер (рис. 1).

Параметры процесса конденсации аминокислот в расплаве были использованы при проведении конденсации модификаторов на исходном углеродном сорбенте. В ходе гетерогенного синтеза варьировали такие параметры, как соотношение "сорбент/раствор аминокислот" и время модифицирования. В работе получена серия из 6-ти модифицированных образцов углеродного сорбента, отличающихся параметрами синтеза (табл. 2). Изучены текстурные характеристики исследуемых образцов углеродных сорбентов и количество нанесенного модификатора по данным термического анализа (табл. 2, рис. 1).

С увеличением времени модифицирования аминокислот на углеродном сорбенте в интервале от 1.5 до 4 ч при соотношении "сорбент/раствор аминокислот" 1/5 масса нанесенных модификаторов уменьшается в 2-2.5 раза, в то время как значения удельной поверхности и объема пор монотонно увеличиваются в 1.7 и 1.5 раза соответственно. Характер временного изменения характеристик образцов, полученных при соотношении "сорбент/раствор аминокислот" равном 1/10, иной. Наибольший привес массы сорбента происходит при времени синтеза 2 ч, которое и было принято как оптимальное. Значения величин удельной поверхности и суммарного объема пор в этом образце соответственно несколько ниже (в ~1.2–1.3 раза и в ~1.1–1.2 раза) по сравнению с продолжительностями синтеза в течение 1.5 и 4 ч. Для двух серий образцов установлена обратная зависимость между содержанием модификаторов и объемом пор. Это означает, что при протекании реакции конденсации аминокислот в объеме пористого пространства углеродного сорбента образуются продукты синтеза. Скорее всего, что данная реакция протекает с частичным выходом и локализацией на отдельных участках поверхности. Установлено, что разложение нанесенных на углеродный сорбент модификаторов протекает в области 200-250°С и обусловлено окислительной деструкцией нанесенных олигомеров аминокислот (рис. 1).

Количественное содержание функциональных групп по методу Н.Р. Воеhm на поверхности исследуемых образцов и содержание азота по Кьельдалю представлено в табл. 3.

Видно, что по сравнению с исходным углеродным сорбентом УС для всех образцов модифицированного сорбента наблюдается увеличение содержания кислородсодержащих групп на поверхности. Сопоставление полученных показателей табл. 2 показало, что количественное содержание общих кислородсодержащих групп и карбоксильных групп в определяющей степени зависит от параметров синтеза. Максимальное увеличение количества функциональных групп на поверхности установлено для образца УС-1/5-1.5. Так, по сравнению с исходным образцом УС количество суммарных функциональных групп выше в ~5.5 раз. Содержание общего азота в этом образце также



**Рис. 1.** Результаты термического анализа продукта конденсации в расплаве (пунктирная линия) и образца УСМ-1/5-1.5 (сплошная линия): (а) кривые ТГА; (б) кривые ДТА.

больше, чем для других сорбентов и составило 0.29 мас. %.

Таким образом, согласно данным физико-химических исследований модифицированных образцов, наиболее перспективным является образец УС-1/5-1.5, полученный при соотношении "сорбент/раствор аминокислот" — 1 : 5 при времени термообработки 1.5 ч при 190°С.

Для данного образца изучены процессы десорбции нанесенных аминокислот с углеродной поверхности в физиологическом водном растворе 0.9 мас. % NaCl (образец УСМД). В табл. 4 представлены значения pH растворов при контакте с образцом в течение 120 ч при соотношении сорбент : NaCl = 1 : 6.

Установлено, что уже в течение часа при контакте образца УС-1/5-1.5 с физиологическим раствором происходит снижение pH от 6.53 до 3.06.

Удельная площадь поверхности образца после десорбции в физиологическом растворе в течение 5 сут составила 254 м<sup>2</sup>/г, что в 1.8 раза больше по

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Образец*	Соотношение сорбент/раствор	Продолжительность синтеза, ч	Удельная площадь поверхности, по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор, $V_{\Sigma}, { m cm}^3/{ m r}$	Объем мезопор, V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г	Количество нанесенного модификатора, мас. %
УС	—	-	345	0.366	0.350	—
	•		1 серия			
УСМ-1/5-1.5	1/5	1.5	142	0.157	0.149	1.69
УCM-1/5-2	1/5	2.0	186	0.191	0.184	0.77
УCM-1/5-4	1/5	4.0	237	0.243	0.237	0.66
	<u>I</u>		2 серия	<u> </u>		<u> </u>
УС-1/10-1.5	1/10	1.5	253	0.263	0.254	0.67
YCM-1/10-2	1/10	2.0	194	0.202	0.196	1.07
УCM-1/10-4	1/10	4.0	230	0.238	0.230	0.70

Таблица 2. Текстурные характеристики и количество нанесенного модификатора по данным термического анализа исследуемых образцов

\* **Примечание:** цифровой шифр образцам присвоен согласно условиям синтеза (название сорбента – соотношение сорбент/раствор – продолжительность синтеза).

Таблица 3.	Содержание	функциональных	групп и	элементного азота на	а поверхности	исследуемых образцов
,	· · •	1.2	1.2		1	

Образец	Общие группы, мг-экв/г	Фенольные группы, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г	Азот, мас. %
УС	0.070	0.021	0.049	_
		1 серия	•	
YC-1/5-1.5	0.390	0.079	0.311	0.29
YC-1/5-2	0.296	0.082	0.214	0.27
YC-1/5-4	0.207 0.027		0.180	0.21
		2 серия	•	
YC-1/10-1.5	0.226	0.024	0.202	0.20
YC-1/10-2	0.316	0.079	0.237	0.28
УС-1/10-4	0.238	0.030	0.208	0.26

сравнению с модифицированным образцом до десорбции. Таким образом, равновесие в системе устанавливается в течение первого часа. Снижение pH исходного водного раствора можно объяснить десорбцией нанесенных олигомеров аминокислот и их гидролизом.

Проведены РФЭС исследования исходного (образец УС) и модифицированного углеродного сорбента до (образец УС-1/5-1.5) и после десорбции (образец УС-1/5-1.5Д).

На рис. 2 представлены обзорные РФЭ-спектры образцов, измеренные в диапазоне энергий связи 1050–0 эВ с шагом по энергии 1 эВ. На всех рентгенофотоэлектронных спектрах наблюдается высоко интенсивная спектральная линия в районе ~284 эВ, которая соответствует фотоэмиссии электронов с уровня C1s атомов углерода и низко интенсивная спектральная линия в районе ~532 эВ, связанная с фотоэмиссией электронов с уровня O1s, а также низко интенсивная спектральная линия оже-перехода кислорода OKLL (рис. 2). Полученные обзорные спектры РФЭС характерны для углеродных материалов, имеющих контакт с кислородом воздуха и содержащих кислородсодержащие группы на поверхности [26]. Также отметим, что в обзорном РФЭ-спектре модифицированного образца (рис. 3, кривая 2) наблюдается мало интенсивная спек-

469

Образец		Значе	ение рН				
	исходное значение физиологического раствора NaCl	1ч	2ч	6ч	24 ч	48 ч	120 ч
УСМД	6.53	3.07	3.06	3.09	3.17	3.22	3.26

Таблица 4. Изменение pH исследуемого образца УСМД в процессе десорбции в физиологическом водном растворе

тральная линия с энергией связи ~400 эВ, связанная с фотоэмиссией электронов с уровня N1s атомов азота, характерная для спектров азотсодержащих углеродных материалов [27]. В РФЭ-спектре образца УС-1/5-1.5Д, прошедшего десорбцию, спектральная линия N1s с энергией связи ~400 эВ регистрируется крайне слабо, практически на уровне шумов (рис. 4, кривая 3), что позволяет предположить наличие элемента N в следовых количествах, как следствие наличия остаточных азотсодержащих групп после десорбции.

Анализ электронного состояния атомов углерода и кислорода проводили по данным полученных прецизионных РФЭ-спектров отдельных спектральных областей линий C1*s*, O1*s* (рис. 3, 4) с шагом 0.1 эВ при энергии пропускания анализатора hv = 25 эВ.

Спектры углерода были аппроксимированы с помощью нескольких компонентов, обозначенных C1-C5 в соответствии с работами [28, 29].

Наиболее интенсивный компонент пика (С1) с энергией связи 284.5 эВ (рис. 4) отвечает графитоподобному состоянию углерода (*sp*<sup>2</sup>-гибридизация атомов). Об этом же свидетельствует нали-

чие выраженного  $\pi$ - $\pi^*$  — сателлита в районе 292.0 эВ (рис. 4). Компонент пика с энергией связи 285.5 эВ (C2) соответствует состоянию *sp*<sup>3</sup>-гибридизации атомов углерода в составе С–Н и С–С связей. Компонент пика с энергией связи 287.0 эВ (C3) относится к углероду (*sp*<sup>3</sup>-гибридизация атомов), связанному с кислородом в составе одинарных С–О связей (гидроксидные, эфирные, фенольные группы).

Пики с энергиями связи 288.0 и 289.5 эВ (компоненты C4 и C5 на рис. 3) отвечают состояниям атомов углерода в составе карбонильных (C=O) и карбоксильных (COOH) групп соответственно.

Электронное состояние кислорода на углеродной поверхности всех исследуемых образцов представлено тремя формами, обозначенными O1–O3 (рис. 4). Пик O1s с энергией связи 534.0– 533.5 эВ (форма O1) отвечает состоянию кислорода в составе одинарных C–O связей [29, 30]. Компонент пика O1s с энергией связи 532.0–531.5 эВ (форма O2) связан с присутствием карбонильных групп [29, 30]. Низкоэнергетический компонент пика O1s с энергией связи 530.0–529.5 эВ (форма



Рис. 2. Обзорные РФЭ-спектры исследованных образцов углеродного сорбента: (1) УС; (2) УС-1/5-1.5; (3) УСМД.





Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные C1s- спектры: (а) УС; (б) УС-1/5-1.5; (в) УС-1/5-1.5Д.



Рис. 4. РФЭС O1s спектры: (а) УС; (б) УС-1/5-1.5; (в) УС-1/5-1.5Д.

ОЗ) отвечает состояниям углерода в составе карбоксильных групп [30, 31].

(a)

C1

FWHM = 1.89 eV

На основе сопоставления аппроксимированных (разложенных на компоненты) РФЭ-спектров области углерода (рис. 3) и кислорода (рис. 4) можно заключить следующее. В образцах сорбента до и после модифицирования количество форм углерода и кислорода, отражающее конкретные электронные состояния атомов углеродной поверхности, не меняется, то есть качественный состав исходных кислородсодержащих функциональных групп сохраняется. Конечно, при модифицировании вероятны и, действительно, происходят относительные перераспределения между разными типами кислород-углеродных групп, обусловленные прежде всего образованием и закреплением модификатора из фрагментов взаимодействующих молекул аминокислот. Это, например, удаление ОН-групп из состава поверхностных -СООН с образованием амидной группы О=С-N-, появление дополнительных групп -СООН в составе олигомеров аминокислот и т.д. Не случайно, при

модифицировании по сравнению с исходным сорбентом по данным титриметрического анализа по H.P. Boehm в 5–6 раз возрастает количество кислородсодержащих групп, причем в основном за счет увеличения карбоксильных.

#### выводы

1. Проведена гетерогенная реакция конденсации глицина и глутаминовой кислоты на углеродном материале для получения модифицированного сорбента без использования катализаторов. Наибольшее количество нанесенного на сорбент модификатора 1.69 мас. % получено при времени синтеза 1.5 ч при соотношении "сорбент/раствор аминокислот" 1/5 и температуре 190°С. Значения удельной поверхности и объема пор при этом составляют 142 м<sup>2</sup>/г и 0.157 см<sup>3</sup>/г соответственно, количество кислородсодержащих групп по сравнению с исходным образцом повышается в 5.5 раз.

2. Установлено, что полученные олигомеры аминокислот десорбируются в водный раствор 0.9% NaCl. При этом происходит снижение pH в течение часа от 6.5 до 3.1, что обусловлено гидролизом нанесенных модификаторов.

3. По данным РФЭС в образцах сорбента до и после модифицирования количество форм углерода и кислорода не меняется. Этот факт отражает то, что идентифицированный состав кислород-содержащих функциональных поверхностных групп при модифицировании сохраняется, хотя их относительное содержание может перераспределяться.

Разработанный способ синтеза углеродного сорбента с нанесенными олигомерами аминокислот представляет интерес для получения материала медицинского назначения (энтеро-, вульнеросорбция). Наблюдаемый результат снижения pH раствора за счет гидролиза нанесенного модификатора позволяет предположить, что за счет подкисления биологической среды сорбент будет проявлять антибактериальное действие, так как pH среды 2–3 является губительной для жизнедеятельности и размножения патогенной микрофлоры.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦНХТ ИК СО РАН Н.В. Антоничевой и А.В. Василевич за выполнение термического анализа, Е.Н. Кудре – за выполнение исследований методом ГХ-МС. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" ИК СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Manilo M., Lytvynov G.S., Barany S. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2016. V. 14. P. 123– 135.
- Uzhel A.S. et al. // J. Chromatogr. A. 2019a. V. 1589. P. 65–72.
- Uzhel A.S. et al. // J. Chromatogr. A. 2019b. V. 1596. P. 117–123.
- Mäde V., Els-Heindl S., Beck-Sickinger A.G. // Beilstein J. Org. Chem. 2014. V. 10. P. 1197–1212.

- 5. *Shinbara K. et al.* // Frontiers in Chemistry. 2020. V. 8. P. 447.
- 6. *Wang C., Yang G., Jiang Y.* // Physica E Low Dimensional Systems Nanostructures. 2017. V. 85. P. 7–12.
- *Thompson M., Scholz C.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1119.
- Pérez-Torres I., Zuniga-Munoz A., Guarner-Lans V. // Mini Reviews in Medicinal Chemistry 2016. V. 17. Is. 1. P. 15–32.
- 9. *Gillissen G., Schumacher M., Breuer-Werle M.* // Zentralblatt für Bakteriologie. 1991. V. 275. P. 223–232.
- Minami M. et al. // Antimicrob. Agents Ch. 2004. V. 48. Is. 10. P. 3782–3788.
- 11. *Inbaraj B.S. et al.* // Nanotechnology. 2011. V. 22. Is. 7. P. 75–101.
- Lee N.R. et al. // Saudi J. Biol. Sci. 2014. V. 21. Is. 2. P. 153–158.
- Ponnusha B.S. et al. // Int. J. Cur. Biol. Med. Sci. 2011. V. 1. Is. 2. P. 49–62.
- Najar I.N., Das S. // Int. J. Pharm. Sci. Res. 2015. V. 6. Is. 6. P. 2258–2280.
- Pagire S.H. et al. // Bioorg Med Chem Lett. 2018. V. 28. Is. 3. P. 529–532.
- Lee J.M. et al. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 108. P. 598–607.
- 17. *Demir E. et al.* // Curr. Anal. Chem. 2020. V. 16. P. 176–183.
- Schaumann T. et al. // Clin. Dev. Immunol. 2013. P. 808367–808376.
- Belokrylov G.A., Popova O.Y., Sorochinskaya E.I. // Int. J. Immunopharmacol. 1999. V. 21. Is. 12. P. 879–883.
- Zhong Z. et al. // Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care. 2003. V. 6. P. 229–240.
- 21. *Hasegawa S. et al.* // Clin. Exp. Immunol. 2012. V. 167. Is. 2. P. 269–274.
- Vargas M.H., Del-Razo-Rodríguez R., López-García A. // BMC Pulm. Med. 2017. V. 17. P. 206–218.
- 23. Ogunleye A. et al. // Microbiology. 2015. V. 161. P. 1-17.
- 24. Boehm H.P. // Carbon. 2002. V. 40. Is. 2. P. 145-149.
- 25. Zauer E.A., Ershov A.B. // Analitika i kontrol' [Analytics and Control]. 2019. V. 23. Is. 2. P. 168–192.
- Michio I. // Tsinghua University Press Limited. Elsevier Inc. 2016. 318 p.
- 27. *Kryazhev Y.G. et al.* // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49. Is. 1. P. 1–6.
- 28. Kovtun A. et al. // Carbon. 2019. V. 143. P. 268-275.
- 29. N.G. Bobenko et al. // Carbon. 2019. V. 153. P. 40-51.
- 30. Sotoma S. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 13818-13827.
- 31. Zhang L. et al. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 42280-42291.

\_\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ \_\_\_\_\_ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ \_\_\_\_\_

УДК 544.7+628.386

# СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ БАУ-А ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ

© 2022 г. О. Д. Линников<sup>1, \*</sup>, И. В. Родина<sup>1</sup>, А. Ю. Сунцов<sup>1</sup>

 <sup>1</sup>ΦГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия \*e-mail: linnikov@mail.ru Поступила в редакцию 07.09.2021 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

Изучены сорбционные свойства активированного угля БАУ-А по отношению к ионам никеля. Исследования проведены при комнатной температуре на модельном растворе в диапазоне pH 5–8. Показано, что изотермы адсорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при различных pH раствора могут быть с одинаковой точностью описаны двумя классическими уравнениями: Фрейндлиха и Ленгмюра. Обнаружено отсутствие корреляции параметров уравнения Фрейндлиха с изменением pH раствора, что указывает на эмпирический характер описания экспериментальных данных этим уравнением. Параметры уравнения Ленгмюра закономерно меняются при изменении pH раствора. При росте pH раствора адсорбционная емкость БАУ-А по отношению к ионам никеля снижается, а константа адсорбционного равновесия напротив возрастает. Оценка свободной энергии адсорбции по уравнению Дубинина—Радушкевича показала, что она не превышает 1 кДж/моль, что исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с БАУ-А. Сопоставление параметров уравнения Ленгмюра по сорбции ионов никеля с аналогичными данными для ионов меди(II) показывает, что адсорбционная емкость БАУ-А по ионам никеля примерно на порядок выше, чем по ионам меди(II). Это позволяет рекомендовать данный сорбент для селективного извлечения ионов никеля и меди из смешанных растворов.

*Ключевые слова*: сорбция, ионы никеля(II), очистка воды, активированный уголь, БАУ-А, изотермы, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S004418562205014X

## введение

Активированные угли и другие углеродные сорбенты давно и широко используются для очистки газов, природных и сточных вод от органических и неорганических примесей. Наибольшее применение они нашли для очистки растворов от нефтепродуктов и других нежелательных органических соединений [1]. Также данные сорбенты используются для удаления из загрязненных вод ионов тяжелых металлов [1-3]. Однако их промышленное применение нередко носит эмпирический характер, так как свойства этих сорбентов изучены еще недостаточно, а имеющиеся сведения часто противоречивы. Все это затрудняет проведение корректных технологических расчетов при проектировании схем и оборудования для очистки загрязненных вод.

Ионы двухвалентного никеля обладают высокой токсичностью. Они способны накапливаться в организме человека и вызывать онкологические заболевания. Поэтому они имеют достаточно низкую ПДК для питьевой воды (0.1 мг/л), а также для вод рыбохозяйственного назначения (0.01 мг/л). Их глубокое осаждение из водных растворов в виде гидроксида возможно только при pH > 8–9. Однако вода с такой высокой щелочностью не может быть использована в коммунальном хозяйстве или сброшена в природные водоемы. Одним из способов решения данной проблемы может быть сорбционная очистка загрязненных никелем вод. В связи с этим поиск эффективных сорбентов для ионов двухвалентного никеля является важной научно-технической задачей.

Активированный уголь БАУ-А давно используется для очистки загрязненных вод от нежелательных примесей, в том числе и от ионов никеля [1–5]. Однако детальных исследований закономерностей сорбции ионов никеля БАУ-А в широком диапазоне pH очищаемого раствора практически не было проведено. Данной работой мы пытаемся заполнить этот пробел. Ранее было установлено, что сорбция ионов меди(II) активированным углем БАУ-А хорошо описывается уравнением Ленгмюра для простой мономолекулярной адсорбции [6]. Были определены параметры этого уравнения в зависимости от pH очищаемого раствора. Можно предположить, что сорбция ионов никеля БАУ-А будет протекать по такому же механизму.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований был взят технический активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6217-74). Все эксперименты проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 2^{\circ}$ С) на модельном растворе, имитирующем природные и сточные воды, который готовили путем растворения в дистиллированной воде сульфатов натрия и никеля (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NiSO<sub>4</sub>). Концентрация сульфата натрия в модельном растворе составляла 400 мг/л, а ионов никеля меняли от 10 до 80 мг/л. Использованный для приготовления растворов Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имел квалификацию "ч.", а NiSO<sub>4</sub> – "ч. д. а.".

Сорбцию ионов никеля активированным углем БАУ-А изучали при разных значениях рН модельного раствора. В этих экспериментах в модельный раствор при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке добавляли разное количество сорбента, а затем с помощью 0.1 N растворов серной кислоты (квалификация — "ОС. Ч.") и NaOH (квалификация – "Х. Ч.") проводили корректировку его рН до требуемого значения, которое контролировали в течение всего опыта с помощью рН-метра АНИОН 4100. При этом электроды рН-метра были постоянно погружены в модельный раствор с сорбентом. Длительность сорбционных экспериментов составляла 60 мин. Как показали предварительные опыты, этого времени было достаточно для установления сорбционного равновесия в растворе.

Величина сорбции рассчитывалась по формулам:

$$q = \frac{v(C_{\rm in} - C)}{m},\tag{1}$$

$$q = \frac{v(C_{\rm in} - C)}{mS_{\rm s}},\tag{2}$$

где q — величина сорбции, мг/г (расчет по формуле (1)) или мг/м<sup>2</sup> (вычисление по формуле (2)); v — объем раствора, л; m — масса сорбента, г;  $C_{in}$  начальная (до сорбции) концентрация ионов никеля в растворе, мг/л; C — остаточная (после сорбции) концентрация ионов никеля в растворе, мг/л;  $S_s$  — удельная поверхность сорбента, м<sup>2</sup>/г.

Значение водородного показателя (pH<sub>ZPC</sub>), при котором поверхность БАУ-А имеет нулевой заряд (pH точки нулевого заряда) определяли потенциометрическим методом. Для этого одна проба раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (400 мг/л), объемом 50 мл, была оттитрована 0.0105 N раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а другая, такая же, — 0.01017 N раствором NaOH. Затем аналогичное титрование провели для двух проб суспензии 0.5 г/л БАУ-А в таком же растворе сульфата натрия. Точка пересечения этих кривых титрования дает значение  $pH_{ZPC}$  данного сорбента. Отметим, ранее было обнаружено, что исследуемый образец активированного угля БАУ-А содержит небольшое количество примесей (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> и т.п.), повышающих pH его суспензии [6]. Поэтому перед определением  $pH_{ZPC}$  сорбент был тщательно отмыт дистиллированной водой от этих примесей, до постоянного значения pH его суспензии.

В конце всех экспериментов при определении концентрации ионов никеля в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре при фильтровании, первые порции отфильтрованных растворов объемом 100 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Процесс фильтрации занимал 20–30 мин. Таким образом, общее время контакта раствора с сорбентом составляло 80–90 мин.

Определение концентрации ионов никеля в растворе проводили фотоколориметрическим методом с диметилглиоксимом [7].

Морфологию и структуру частиц сорбента изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM JEOL 6390LA.

Удельная поверхность БАУ-А была определена методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке Gemini VII 2390 V1.03.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Физико-химические свойства БАУ-А

Микрофотография поверхности БАУ-А приведена на рис. 1. Видно, что БАУ-А имеет ярко выраженную пористую структуру. Измерение удельной поверхности БАУ-А показало, что она составляет 984.9 м<sup>2</sup>/г. При этом поверхность пор равна 674.6 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, доля поверхности пор составляет около 69% от общей удельной поверхности угля. Это подтверждает литературные данные о том, что активированные угли обладают большой удельной поверхностью именно благодаря наличию у них пор.

На рис. 2 показаны кривые потенциометрического титрования раствора сульфата натрия (400 мг/л) и суспензии БАУ-А в нем. Точка нулевого заряда поверхности активированного угля БАУ-А соответствует рН 7.3 (рН<sub>ZPC</sub> = 7.3, рис. 2).

Из рис. 2 следует, что БАУ-А хорошо адсорбирует на своей поверхности гидроксид-ионы (OH<sup>-</sup>). На это указывает значительное различие между кривыми титрования I u 2 при V(NaOH) > 0. Кроме того, при добавлении щелочи в чистый раствор сульфата натрия pH последнего резко увеличивается, в то время как при подщелачивании суспензии БАУ-А рост рН идет не так сильно.

При подкислении наблюдается аналогичная картина: введение серной кислоты в чистый раствор сульфата натрия приводит к резкому падению его pH, а при подкислении суспензии БАУ-А сдвиг pH происходит в меньшей степени. Это свидетельствует о том, что ионы водорода H<sup>+</sup> также хорошо адсорбируются на поверхности сорбента. Однако с учетом того, что при введении БАУ-А в чистый раствор сульфата натрия наблюдается сдвиг pH последнего в щелочную область от pH  $\approx$  5.5 до pH  $\approx$  7 (см. рис. 2), можно сделать вывод, что ионы OH<sup>-</sup> адсорбируются на поверхности сорвента в меньших количествах по сравнению с ионами H<sup>+</sup>.

КР-спектр активированного угля, снятый нами ранее в [6], приведен на рис. 3. Съемка производилась в диапазоне волновых чисел 50–4000 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре на спектрофотометре RENISHAW-1000 ( $\lambda = 532$  нм, P = 25 мВт) [6].

Как видно, в КР-спектре присутствуют всего две линии, которые характерны для аморфного углерода (рис. 3). Это *D*-линия при ~1332 см<sup>-1</sup> и G-линия при 1593 см<sup>-1</sup>. Линия G отвечает колебаниям атомов с *sp*<sup>2</sup>-типом гибридизации, находящихся в хорошо упорядоченных графитовых плоскостях. Линия *D* при 1332 см<sup>-1</sup> обусловлена связями С-С с *sp*<sup>3</sup>-типом гибридизации [6]. Эта линия также характеризует структурное разупорядочение и служит характеристикой степени дефектности фазы углерода, ее значительное уширение и высокая интенсивность свидетельствуют об аморфном состоянии углерода в БАУ-А. Малые по интенсивности линии около 2600-3000 см<sup>-1</sup> являются обертонами линий D и G[6]. Отношение общих интенсивностей линий G и D (т.е. G/D), как известно, является показателем степени кристалличности. Вычисление по данным рис. 3 дает G/D = 0.70.

#### Сорбционные свойства по отношению к ионам никеля

Пример изотермы сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при рН 8 представлен на рис. 4. Остальные зависимости для другой кислотности модельного раствора имели аналогичный вид.

Форма изотермы на рис. 4 свидетельствует о том, что она относится к *L*-типу. Такой вид изотерм чаще всего описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

или классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции:



Рис. 1. СЭМ изображение поверхности активированного угля БАУ-А.



**Рис. 2.** Кривые потенциометрического титрования: l – титрование раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 – титрование суспензии БАУ-А в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (V – объем титранта).



Рис. 3. КР-спектр активированного угля БАУ-А [6].

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022



**Рис. 4.** Изотерма сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при рН 8.



**Рис. 5.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при рН 8 в координатах уравнения (5).



**Рис. 6.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при рН 8 в координатах уравнения (6).

$$q = q_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C},\tag{4}$$

где  $K_F$  — коэффициент пропорциональности; n — показатель степени (n > 1);  $q_{\infty}$  — емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/г или мг/м<sup>2</sup>;  $K_L$  — константа адсорбционного равновесия, л/мг.

Линейные формы уравнений (3) и (4) имеют, соответственно, следующий вид:

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C, \tag{5}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty}K_L}\frac{1}{C}.$$
 (6)

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (5) и (6) показаны на рис. 5 и 6.

Как видно, оба уравнения, и Фрейндлиха и Ленгмюра, с удовлетворительной точностью описывают полученные экспериментальные данные (рис. 5 и 6), что, в частности, подтверждают высокие коэффициенты корреляции (табл. 1).

Принято считать, что уравнение Фрейнлиха для n > 1 соответствует адсорбции на неоднородной поверхности. При n = 1 оно переходит в классическую изотерму Генри. Однако найденные значения параметров уравнения (3) не обнаруживают никакой корреляции с изменением pH модельного раствора. Поэтому в данном случае можно сделать вывод об эмпирическом описании опытных данных этой изотермой.

В отличие от уравнения Фрейндлиха, при описании результатов эксперимента изотермой Ленгмюра обнаруживается четкая взаимосвязь между рН раствора и значениями параметров этого уравнения. Так, с увеличением рН раствора адсорбционная емкость монослоя ( $q_{\infty}$ ) БАУ-А по отношению к ионам никеля снижается, а константа адсорбционного равновесия ( $K_I$ ) напротив возрастает (табл. 1). Можно выделить две области изменения адсорбционной емкости монослоя БАУ-А. При  $5 \le pH \le 6$  наблюдается ее небольшое уменьшение, а при приближении к точке нулевого заряда поверхности БАУ-А ( $pH_{ZPC} = 7.3$ ), т.е. при pH > 6, имеет место резкое падение. Для константы адсорбционного равновесия наблюдается обратная зависимость: при приближении к точке нулевого заряда поверхности сорбента происходит ее экспоненциальный рост.

Как правило, с ростом pH раствора адсорбционная емкость большинства сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов возрастает. В данном случае имеет место обратная картина, которую нельзя объяснить, например, изменением форм состояния ионов никеля, так как во всем изученном диапазоне pH он находится в растворе в виде ионов Ni<sup>2+</sup> [8]. Обнаруженную зависи-

Уравнение Фрейндлиха	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
K <sub>F</sub>	0.31	0.24	0.22	0.40
n	1.43	1.32	1,18	1.41
R	0.977	0.987	0.974	0.955
Уравнение Ленгмюра				
$q_\infty,$ MГ/Г	13.1	12.8	9.9	5.3
$q_{\infty}$ , мг/м $^2$	0.0133	0.0130	0.0100	0.0053
<i>К<sub>L</sub></i> , л/мг	0.012	0.013	0.020	0.066
R	0.965	0.995	0.962	0.991
Уравнение Дубинина—Радушкевича				
$q_{\infty},$ MГ/Г	5.1	3.5	2.8	2.0
$k \times 10^6$	43.6	4.91	2.66	0.946
Е, кДж/моль	0.11	0.32	0.43	0.73
R	0.976	0.920	0.803	0.919

**Таблица 1.** Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина—Радушкевича для сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А в зависимости от pH модельного раствора (*R* – коэффициент корреляции)

мость можно объяснить влиянием конкурентной адсорбции гидроксид-ионов, которые при повышении рН раствора, по-видимому, вытесняют ионы никеля с поверхности БАУ-А. Это, видимо, и приволит к наблюлаемому снижению алсорбционной емкости БАУ-А по отношению к этим ионам. Другими словами, ионы ОН- занимают (или перекрывают) на поверхности сорбента те места, куда могли бы адсорбироваться ионы никеля. При этом адсорбционное взаимодействие гидроксид-ионов с поверхностью БАУ-А, по-видимому, превышает аналогичное взаимодействие ионов никеля. Поэтому последние не могут их вытеснить с поверхности сорбента. В связи с этим представляет интерес оценка свободной энергии адсорбции ионов никеля на поверхности БАУ-А, которую можно сделать с помощью изотермы Дубинина-Радушкевича [8, 9]:

$$q = q_{\infty} \exp(-k\varepsilon^2) \tag{7}$$

или (после логарифмирования) в линейной форме:

$$\ln q = \ln q_{\infty} - k\varepsilon^2, \tag{8}$$

где k — константа, относящаяся к средней энергии адсорбции;  $\varepsilon$  — потенциал Поляни, равный

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C). \tag{9}$$

Свободная энергии адсорбции (*E*) рассчитывается по формуле:

$$E = 1 / \sqrt{2k} \,. \tag{10}$$

Известно, что если *E* лежит в диапазоне 8— 16 кДж/моль, то процесс адсорбции протекает путем ионного обмена. При E < 8 кДж/моль имеет место физическая адсорбция [8, 9]. Типичный пример обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (8) показан на рис. 7. Видно, что изотерма Дубинина— Радушкевича несколько хуже описывает сорбцию ионов никеля активированным углем БАУ-А, чем теория Ленгмюра и эмпирическая формула Фрейнлиха. На это также указывают более низкие коэффициенты корреляции (табл. 1).

Оценка адсорбционной емкости БАУ-А по ионам никеля по уравнению (7) дает значения примерно в 2 раза ниже, чем при расчете по изотерме Ленгмюра. Однако тенденция снижения  $q_{\infty}$  с повышением рН раствора сохраняется. При этом наблюдается некоторое возрастание величины свободной энергии адсорбции (*E*) с ростом рН раствора, но даже при рН 8 ее величина не превышает 1 кДж/моль (см. табл. 1), что указыва-



**Рис.** 7. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при рН 8 в координатах уравнения (8).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

Сорбент	pH	$q_\infty$ , мг/г	$q_{\infty}$ , мг/м $^2$	$K_L$ , л/мг	Источник
БАУ	_	2.4	0.003	_	[3]
АУВ	_	5.4	0.004	_	[3]
УНЧ	4	59.8	0.033	0.0167	[4]
АД-05-2	_	5.93	0.0108	0.0067	[5]
Сибунит	—	1.12	0.0025	0.0021	[5]
MWCNTs	5.4	3.73	0.019	0.197	[8]
DHHC	6	29.7	0.833	0.135	[10]
SWCNT	—	9.22	0.016	0.021	[16]
MWCNT	_	7.33	0.016	0.012	[16]
GAC	—	14.53	0.015	0.044	[16]
Zn formate glycolate	6	11.79	0.0073	0.0532	[17]
Zn glycerolate	6	8.388	0.0073	0.0929	[17]
МИУ-С	6	1.44	0.065	0.107	[18]

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра при сорбции ионов никеля(II) различными углеродными и угольными сорбентами

ет на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с БАУ-А. Этот результат хорошо согласуется с данными по ИК и КР спектроскопии сорбента [6]. Так, на ИК-спектре БАУ-А не было зафиксировано характеристических линий и полос, принадлежащим различным функциональным группам (ОН, С-Н и т.п.), а КР-спектр указывает на аморфное состояние углерода в данном сорбенте (рис. 3).

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (3) и (4) (табл. 1) показывает, что они примерно с одинаковой точностью описывают экспериментальные результаты по сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А. Ни одному из них нельзя отдать предпочтение. Это довольно типичная ситуация [8–17]. Однако в отличие от эмпирического выражения (3) уравнение (4) хорошо теоретически обосновано, и его параметры можно сопоставить с опубликованными литературными данными по сорбции ионов никеля другими углеродными и угольными сорбентами (см. табл. 2).

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что адсорбционная емкость изученного нами образца БАУ-А сопоставима с аналогичной величиной для других углеродных и угольных сорбентов.

Представляет интерес также сравнение сорбционных свойств БАУ-А по отношению к ионам никеля и меди(II), которые имеют близкие ионные радиусы и атомные массы. При этом обнаруживаются значительные отличия в протекании процесса адсорбции этих двух ионов на данном сорбенте при изменении pH раствора. Так, сорбция ионов меди(II) на БАУ-А тоже описывается уравнением Ленгмюра [6]. Однако с увеличением рН раствора емкость адсорбшионного монослоя сорбента по отношению к ионам меди(II). в отличие от ионов никеля, не падает, а возрастает [6]. Константа же адсорбционного равновесия напротив несколько снижается. При рН 5 емкость адсорбционного монослоя БАУ-А по ионам меди(II) составляет 0.0016 мг/м<sup>2</sup>, а при рН 6 – 0.0026 мг/м<sup>2</sup> соответственно [6]. Это на порядок ниже, чем по ионам никеля (см. табл. 1). Полученный результат мы пока не можем объяснить. Можно лишь предположить, что данные различия обусловлены отличием в строение электронных оболочек ионов меди(II) и никеля. Однако в практическом плане он может быть использован для селективного извлечения этих ионов из смешанных растворов с помощью БАУ-А.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изотермы сорбции ионов никеля активированным углем БАУ-А при различных значениях рН раствора могут быть с одинаковой точностью описаны двумя классическими уравнениями: Фрейндлиха и Ленгмюра. Отсутствие корреляции параметров уравнения Фрейндлиха с рН раствора свидетельствует об эмпирическом характере описания им полученных экспериментальных данных. Параметры же уравнения Ленгмюра закономерно меняются при изменении рН раствора. Так. при росте рН раствора адсорбшионная емкость монослоя БАУ-А по отношению к ионам никеля снижается, а константа адсорбционного равновесия напротив возрастает. Наиболее существенное снижение адсорбционной емкости монослоя БАУ-А и рост константы адсорбционного равновесия происходит при pH > 6, с приближением к точке нулевого заряда поверхности БАУ-А (pH<sub>ZPC</sub> = 7.3). Оценка свободной энергии адсорбции по уравнению Дубинина—Радушкевича показала, что она не превышает 1 кДж/моль, что исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с БАУ-А. Сопоставление параметров уравнения Ленгмюра по сорбции ионов никеля с ранее полученными аналогичными данными для ионов меди(II) показывает, что адсорбционная емкость БАУ-А по ионам меди примерно на порядок ниже, чем по ионам никеля, что позволяет рекомендовать данный сорбент для селективного извлечения ионов никеля и меди из смешанных растворов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
- Зорина Е.И. // Сборник докладов III межотраслевой конференции "Вода в промышленности-2012". Москва. 2012. С. 122–124.
- 3. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 350-356.
- Милютина А.Д., Колесников В.А., Колесников А.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 1. С. 42–43.
- Дударева Г.Н., Петухова Г.А., Нгуен А.Т.Н., Сырых Ю.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–396. https://doi.org/10.7868/S0044185613040025
- 6. Линников О.Д., Родина И.В., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 554–562. https://doi.org/10.17308/sorpehrom.2018.18/563

- 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.
- Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 109–116. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003
- Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 43–52. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045
- Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A., Duran C., Yildiz H. // Desalination and water treatment. 2012. V. 50. P. 2–13. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234
- Kalkan E., Nadarogly H., Demir N. // Desalination and water treatment. 2012. V. 44. P. 180–189. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691704
- Jiang Y., Pang H., Liao B. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.107
- Li Y.H., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D., Wei B. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 357. P. 263–266. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00502-X
- 14. *Basar C.A.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. B135. P. 232–241. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.055
- Di Z.C., Ding J., Peng X.J., Li Y.H., Luan Z.K., Liang J. // Chemosphere. 2006. V. 62. P. 861–865. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.06.044
- Lu C., Liu C. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2006. V. 81. P. 1932–1940. https://doi.org/10.1002/jctb.1626
- Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. // Solid state Sciences. 2020. V. 108. P. 106429. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429
- Линников О.Д., Родина И.В., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 255–261. https://doi.org/10.31857/S0044185621030165

\_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ \_\_\_\_ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ \_\_\_\_\_

УДК 66.081:54.71:547.458.88

# АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ ФАРМАКОФОРАМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ *d*-МЕТАЛЛОВ (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)

© 2022 г. Р. Х. Мударисова<sup>1, \*</sup>, А. Ф. Сагитова<sup>2</sup>, О. С. Куковинец<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия <sup>2</sup>Башкирский государственный университет, Уфа, Россия \*e-mail: mudarisova@anrb.ru Поступила в редакцию 27.01.2022 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

Представлены результаты изучения сорбции катионов *d*-металлов (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>) из водных растворов их солей сорбентами на основе яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами (салициловой, антраниловой, 5-аминосалициловой, никотиновой кислотами). Определено влияние структуры введенного фармакофора в пектиновую матрицу на кинетику и термодинамику распределения ионов *d*-металлов в гетерофазной системе водный раствор—биополимерный сорбент. Выявлено увеличение эффективности извлечения ионов *d*-металлов фармакофор-содержащими пектиновыми сорбентами по сравнению с исходным полисахаридом. Подобраны оптимальные условия сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> исследуемыми сорбентами (время контакта фаз, pH среды, температура). Предложен механизм взаимодействия ионов *d*-металлов с модифицированным пектиновым сорбентом.

*Ключевые слова:* сорбция, изотермы, кинетические кривые, термодинамические параметры, пектин, фармакофоры, ионы *d*-металлов

DOI: 10.31857/S0044185622050175

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Природный полисахарид пектин (ПК) является одним из наиболее распространенных и эффективных биосорбентов, обладающих комплексом полезных свойств - низкой токсичностью, разнообразной биологической активностью, способностью к биодеградации и может быть получен из доступного, дешевого и возобновляемого природного сырья [1-3]. Благодаря наличию свободных карбоксильных групп в мономерных фрагментах основной цепи полимера, пектиновые полисахариды образуют с металлами стойкие малодиссоциирующие соединения – хелаты, которые не распадаются и не подвергаются метаболизму при прохождении через желудочно-кишечный тракт. Данное свойство пектинов широко используется для выведения тяжелых металлов и радионуклидов из организма человека [4-9]. Следует отметить, что нативный ПК не удовлетворяет всему широкому спектру требований, предъявляемых сегодня к сорбционным материалам, что ограничивает возможности его применения в ряде перспективных областей. Для повышения сорбционной активности ПК широко применяют различные способы его модификации [10-16]. Одним из эффективных способов является комплексообразование ПК путем введения в полимерную матрицу биологически активных органических соединений, имеющих сорбционноактивные функциональные группы [17–19]. При этом наблюдается изменение гидрофильности, заряда макромолекулы полимера, комплексообразующей способности, морфологических и структурных характеристик пектина, что может отражаться на его сорбционных свойствах [20–25].

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами (салициловой, антраниловой, 5-аминосалициловой и никотиновой кислотами) по отношению к ионам *d*-металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) и установление взаимосвязи структуры биосорбентов с его сорбционной активностью.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента выбран яблочный пектин товарной марки Unipectine XPP 240 с молекулярной массой 26 кDa и степенью этерифицирования 66.0%.



#### Структурная формула макромолекулы пектина

В качестве модифицирующих агентов исполь- 5-аминосалициловую (5ACK) и салициловую зовали никотиновую (HK), антраниловую (АК), (CK) кислоты марки "ч. д. а.".



В качестве источников ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  использовали сернокислую медь- $CuSO_4$ ·  $\cdot$   $5H_2O$ , хлористый кобальт –  $CoCl_2$ · $6H_2O$ , хлористый марганец –  $MnCl_2$ · $4H_2O$  марки "ч. д. а.".

Методика получения пектиновых сорбентов: растворяли 1.0 г ПК (5.68 осново-ммоль) в 20 мл дистиллированной воды и 5.68 ммоль фармакофора (ФК) в 20 мл дистиллированной воды и доводили рН до 7.0  $\pm$  0.1 раствором 0.1 М NaOH. К раствору ПК при постоянном перемешивании прикапывали раствор ФК при температуре 25°С и выдерживали в течение 4–5 ч. По окончании реакции продукт выделяли осаждением ацетоном, переосаждали в этиловый спирт, осадок отделяли и промывали еще три раза этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Изучение структуры фармакофорсодержащих пектинов представлено в работе [17].

Структурно-адсорбционные характеристики фармакофорсодержащих пектинов (ФП) представлены в табл. 1. Пористость W сорбентов находили методом суммарной пористости по ацетону, а площадь удельной поверхности  $S_{yg}$  определяли по адсорбции метиленового синего [26]. Характеристическую вязкость [η] водных растворов ПК и ФП измеряли при 25.0 ± 0.1°C в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем [27]. Значения характеристической вязкости рассчитывали методом двойной экстраполяции зависимостей  $\eta_{yg}/C$ к нулевой концентрации. Ошибка определения составляет 3–5%. ИК-спектры образцов записывали

на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (700-3600 см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло). УФ-спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M-40. Кислотность растворов контролировали на рН-метре "АНИОН 4100". Необходимую кислотность раствора создавали растворами HCl и NaOH. Величину удельного вращения измеряли на поляриметре "Perkin-Elmer" (модель 141). Содержание свободных карбоксильных групп в образцах определяли по методике [28]. Фармакофорсодержащие пектиновые сорбенты анализировали на азот, углерод и водород на анализаторе марки EUKO EA-3000. Диаметры частиц образцов определяли в вазелиновом масле методом лазерного рассеяния на приборе Sald 7101 (Shimadzu). Длина волны полупроводникового лазера 375 нм. Рабочий диапазон измерения диаметров частиц 10 нм-300 мкм. Измерения проводили в специальных кварцевых кюветах Sald-BC с механическим вертикальным перемешиванием при комнатной температуре. В кювете и камере для измерения создавали инертную атмосферу с помощью сухого очищенного аргона. Для сравнительной характеристики частиц по размеру были взяты медианные размеры частиц, соответствующие точке на дифференциальной кривой распределения, слева и справа от которой находится по 50% площади под кривой распределения. Ошибка измерения составляет 1%.

Константы кислотной диссоциации pK<sub>a</sub> (табл. 1) определяли методом потенциометрического тит-

Показатели	Полисахаридная матрица					
Показатель	ПК	ПК-СК	ПК-АК	ПК-5АСК	ПК-НК	
$\overline{C_{_{ m ЭКСП}}/C_{ m reop}},\%$	40.3/42.1	47.2/46.2	46.0/44.4	45.3/44.3	44.8/42.9	
$H_{ m 3 K c m}/H_{ m Teop},\%$	5.5/4.9	5.0/4.6	5.2/4.7	5.0/4.9	4.8/4.2	
$N_{ m skcn}/N_{ m teop},$ %	—	_	4.9/3.5	5.0/3.4	5.4/3.6	
$W, cm^3/r$	0.63	0.90	0.75	0.77	0.87	
$S_{\rm yg~(reop.)},{\rm m}^2/{\rm f}$	210.8	240.8	228.7	219.2	218.2	
<i>D</i> , мкм	1.79	0.71	1.08	0.84	1.40	
[η], дл/г	2.3	0.9	1.1	0.8	3.5	
pK <sub>a</sub>	4.5	2.5	3.9	3.6	4.1	
Свободные СООН-группы, %	7.65	5.54	7.56	7.25	6.17	
λ <sub>max</sub> , нм	210	303	304	310	265	
α <sub>D</sub> <sup>20</sup> (град см <sup>3</sup> )/(дм г)	$+180 \pm 2$	$+84 \pm 2$	$+47 \pm 1$	$+52 \pm 2$	$+115 \pm 2$	

Таблица 1. Физико-химические характеристики биосорбентов

рования раствором 0.5 М NaOH [29]. Расчет значений констант кислотной диссоциации функциональных групп биополимера проводили с использованием уравнения Гендерсона— Гассельбаха:  $pK_a = pH + lg[HA]/[A^-]$  (1), где [HA] — концентрация ФП, оставшаяся после добавления каждой кратной порции раствора 0.5 М NaOH; [A<sup>-</sup>] — концентрация иона пектата после нейтрализации OH-группы в результате титрования добавлением 0.1 части раствора 0.5 М NaOH.

Изучение процесса сорбции  $\Phi\Pi$  ионов Cu<sup>2+</sup>,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  осуществляли в статических условиях при перемешивании и термостатировании при 298 К и при оптимальном значении рН для каждой сорбционной системы. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок (V = 20 мл) помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора сульфата меди(II) или хлорида кобальта(II) или хлорида марганца(II) с начальной концентрацией 0.1 моль/л, доводили до 20 мл дистиллированной водой и выдерживали от 15 до 240 мин. Начальная концентрация (Со) ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> составляла 0.01 моль/л. Через каждые 15 мин раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ( $C_{\tau}$ ) ионов  $Cu^{2+}$  методом йодометрического титрования [30], ионов Со<sup>2+</sup> – титрованием броматом калия в присутствии индигокармина [31], ионов Mn<sup>2+</sup> – спектрофотометрическим методом [30].

Сорбционную емкость ( $A_t$ ) сорбентов в момент времени *t* рассчитывали по формуле:  $A_t = (C_0 - C_t)$  V/m. В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла ( $M^{2+}$ ) в растворе ( $C_p$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость ( $A_p$ ):  $A_p = (C_0 - C_p)$  V/m. Степень извлечения ионов металлов (II) определяли по формуле:  $\alpha = (C_0 - C_p) \times 100\%/C_0$ .

Термодинамические параметры сорбции рассчитывали по уравнениям [32]:

$$KD = \frac{A_{\text{равн}}}{C_{\text{равн}}},\tag{1}$$

$$\ln KD = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT},$$
(2)

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}. \tag{3}$$

Уравнение (2) показывает, что в графической форме температурная зависимость  $\ln K_D = f(1/T)$  представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти  $\Delta H^{\circ}/R$ , а отсечение на графике дает  $\Delta S^{\circ}/R$ . Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}$  вычисляли по уравнению (3).

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 5–7%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения предельной сорбционной емкости ФП получены экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из водных растворов их солей (рис. 1), которые обработаны в рамках двух уравнений адсорбции: Ленгмюра и Фрейндлиха, наиболее часто используемых исследователями при описании полученных изотерм сорбции ионов различных металлов пектинсодержащими материалами [33–37]. Обнаружено, что по сравнению с моделью Фрейндлиха модель Ленг-



**Рис. 1.** Изотермы сорбции ионов  $Mn^{2+}$  биосорбентами из водного раствора хлорида марганца(II).

мюра дает хорошую сходимость с экспериментальными результатами, о чем свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции, полученные при линеаризации экспериментальных изотерм (табл. 2). Это свидетельствует в пользу того, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные центры энергетически эквивалентны. Константа сорбционного равновесия К<sub>D</sub> в уравнении Ленгмюра и параметр К в уравнении Фрейндлиха характеризуют химическое сродство сорбата к сорбенту. Сролство сорбата к сорбенту опрелеляется его свойствами и, следовательно, степень влияния сорбента на величину сорбционной емкости определяется химической природой его поверхности и размером пор. Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам М<sup>2+</sup> обладает сорбент ПК-СК (табл. 2), что закономерно для данной системы, обладающей самой высокой сорбционной емкостью и площадью удельной поверхности (табл. 1).

Исследование кинетических закономерностей сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> из водных рас-



**Рис. 2.** Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Co<sup>2+</sup> биосорбентами из водного раствора хлорида кобальта(II).

творов их солей пектиновыми сорбентами показало, что время достижения равновесия в системе "фармакофорсодержащий пектин-водный раствор соли металла (II)" сокращается по сравнению с нативным пектином в 1.3-6.0 раз, а степень извлечения ( $\alpha$ ) ионов  $M^{2+}$  увеличивается до 12.5% в зависимости от природы ФП и иона M<sup>2+</sup> (рис. 2, табл. 3). Различие в сорбционной способности ФП по отношению к катионам M<sup>2+</sup> можно объяснить появлением новых функциональных групп, ответственных за взаимодействие с катионами M<sup>2+</sup>, а также изменением структурно-адсорбционных характеристик ФП (табл. 1), что приводит к повышению доступности активных центров сорбентов. На примере сорбции ионов Co<sup>2+</sup> фармакофорсодержащими пектинами видно (рис. 2), что в начальный период процесса количество сорбирующегося на поверхности ФП катионов  $Co^{2+}$  увеличивается быстро, а затем, по мере приближения к равновесию, сорбционный процесс замедляется, что может указывать на быстрый массоперенос катионов М<sup>2+</sup> из раствора к активным центрам сорбентов с последующим химиче-

Биосорбент	Обработка изотерм по уравнению Ленгмюра			Обработка изотерм по уравнению Фрейндлиха			
	$A_{\infty}$	$K_{\rm D}$ , л/ммоль	$R^2$	К, ммоль/г	п	$R^2$	
ПК	1.59	0.53	0.998	0.62	1.18	0.979	
ПК-СК	1.78	0.67	0.996	0.78	1.64	0.978	
ПК-АК	1.73	0.65	0.996	0.76	1.55	0.974	
ПК-5АСК	1.60	0.63	0.996	0.68	1.31	0.985	
пк-нк	1.74	0.61	0.990	0.73	1.54	0.957	

**Таблица 2.** Параметры обработки изотерм сорбции ионов Co<sup>2+</sup> биосорбентами по уравнению Ленгмюра и Фрейндлиха

Показатель	Биосорбент						
	ПК	ПК-СК	ПК-АК	ПК-5АСК	ПК-НК		
$\alpha$ (Cu <sup>2+</sup> ), %	83.0	95.5	84.4	85.7	83.6		
$A_{ m эксп}$ , ммоль/г	1.66	1.91	1.69	1.71	1.67		
<i>t</i> , мин	60	10	45	15	45		
$\alpha$ (Co <sup>2+</sup> ), %	79.5	89.1	86.7	80.1	87.2		
$A_{ m эксп}$ , ммоль/г	1.59	1.78	1.73	1.60	1.74		
<i>t</i> , мин	60	45	40	45	45		
$\alpha$ (Mn <sup>2+</sup> ), %	74.4	86.0	85.2	80.1	74.5		
$A_{ m эксп}$ , ммоль/г	1.49	1.72	1.70	1.60	1.49		
<i>t</i> , мин	120	90	90	90	60		

**Таблица 3.** Сорбционные характеристики биосорбентов по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>

ским связыванием катионов M<sup>2+</sup> с активными центрами пектиновых сорбентов на их поверхности.

Процесс сорбции ионов М<sup>2+</sup> исследуемыми сорбентами зависит от многих факторов, таких как рН среды, температура, природа биосорбента, которая, в свою очередь, определяется природой и содержанием функциональных групп, надмолекулярной структурой, поверхностными свойствами и т.д. Известно [5], что кислотность среды оказывает решаюшее влияние на ионный обмен и комплексообразование, электростатические взаимодействия при физической адсорбции и заряд поверхности сорбента. Зависимость степени извлечения ионов М<sup>2+</sup> биосорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале рН 6.0-7.0 для ионов Cu<sup>2+</sup> (рис. 3), рН 4.0-7.2 для ионов Co<sup>2+</sup>, pH 4.0-6.0 для ионов Mn<sup>2+</sup> в зависимости от структуры введенного в пектин фармакофора. В области низких рН отсутствие сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  можно объяснить конкуренцией за сорбционные центры сорбента между ионами M<sup>2+</sup> и H<sup>+</sup>. С ростом рН среды возрастает количество свободных сорбшионных центров на сорбенте, что приводит к существенному росту величины сорбционной емкости. В области максимума сорбционно-активные группы сорбента находятся в лиссоциированном состоянии (COO<sup>-</sup>). В сильно щелочной области рН происходит образование осадка гидроксида металла (II).

Обнаружено, что с увеличением температуры от 273 до 333 К степень извлечения ионов  $M^{2+}$  фармакофорсодержащими пектинами заметно снижается. Термодинамические параметры  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta G^{\circ}$  сорбционного процесса представлены в табл. 4. Значения  $\Delta H^{\circ}$  имеют отрицательные величины, что свидетельствует об экзотермичности

процесса сорбции, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию с участием сорбционных центров и молекул растворителя в реакциях сольватации и комплексообразования [38]. Отрицательное значение  $\Delta G^{\circ}$  свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов M<sup>2+</sup> из водного раствора в фазу сорбента. Что касается энтропии, то она принимает как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от природы компонентов сорбционной системы. Так, в случае сорбции ионов Cu<sup>2+</sup> нативным пектином, ПК-5АСК, ПК-АК и ПК-НК, значения  $\Delta S^{\circ}$  положительны, что, вероятно, связано с изменением структуры биополимерного материала, приводящего к росту беспорядка системы, тогда как отрицательные величины энтропии в процессах сорбции ионов Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> пектиновыми сорбентами могут указывать на увеличение упорядоченности при взаимодействии



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения ионов  $Cu^{2+}$  биосорбентами от рН водного раствора.
Сорбционная система	$\Delta H^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}$ , Дж/моль К	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
ПК-Cu <sup>2+</sup>	$-6.2\pm0.2$	$35.9\pm0.8$	$-16.7 \pm 0.4$
ПК-CK-Cu <sup>2+</sup>	$-27.2\pm0.5$	$-27.9\pm0.7$	$-19.0 \pm 0.2$
ΠK-AK-Cu <sup>2+</sup>	$-4.7\pm0.1$	$41.8\pm0.2$	$-16.9\pm0.2$
ПК-5ACK-Cu <sup>2+</sup>	$-10.4\pm0.5$	$22.4\pm0.6$	$-16.9 \pm 0.2$
ПК-HK-Cu <sup>2+</sup>	$-11.7 \pm 0.2$	$16.3\pm0.4$	$-16.5 \pm 0.3$
ПК-Co <sup>2+</sup>	$-34.9\pm0.5$	$-68.3\pm0.8$	$-14.9 \pm 0.5$
ПК-СК-Со <sup>2+</sup>	$-31.5\pm0.5$	$-46.5\pm0.4$	$-17.8 \pm 0.4$
ПК-АК-Со <sup>2+</sup>	$-21.1\pm0.6$	$-14.0 \pm 0.6$	$-17.0 \pm 0.1$
ПК-5ACK-Co <sup>2+</sup>	$-22.7\pm0.5$	$-25.2\pm0.4$	$-15.4 \pm 0.2$
ПК-НК-Со <sup>2+</sup>	$-36.9\pm0.2$	$-68.8\pm0.3$	$-16.7\pm0.5$
$\Pi K - Mn^{2+}$	$-24.3\pm0.5$	$-26.8\pm0.4$	$-16.4 \pm 0.1$
ΠK-CK-Mn <sup>2+</sup>	$-48.7\pm0.4$	$-113.7 \pm 0.7$	$-15.4 \pm 0.2$
$\Pi K-AK-Mn^{2+}$	$-45.6\pm0.6$	$-100.5\pm0.5$	$-16.2 \pm 0.3$
ΠK-5ACK-Mn <sup>2+</sup>	$-37.5\pm0.7$	$-74.0\pm0.6$	$-15.7\pm0.5$
ПК-НК-Mn <sup>2+</sup>	$-23.4\pm0.5$	$-29.5\pm0.7$	$-14.7 \pm 0.2$

**Таблица 4.** Термодинамические параметры сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  биосорбентами

иона  $M^{2+}$  с поверхностью сорбента. Таким образом, исследование равновесия сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  фармакофорсодержащими пектинами в интервале температур 273–333 К показало, что оптимальные условия процесса для каждого образца индивидуальны и зависят от температурного режима.

Разнообразие моделей и механизмов сорбции, описывающих распределение веществ между фазами, во многом определяется многообразием природы межмолекулярных взаимодействий. Чтобы определить характер взаимодействия металлов с исследуемыми сорбентами, важно установить какие функциональные группы отвечают за связывание ионов M<sup>2+</sup>. Известно [7, 10, 24, 39], что активными центрами пектиновых полисахаридов могут служить карбоксильные, гидроксильные и гликозидные группы элементарного звена ПК, связывающие ионы M<sup>2+</sup> по механизму ионного обмена и комплексообразования.

Возможность комплексообразования  $\Phi\Pi$  с катионами Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> изучали методами УФ- и ИК-спектроскопии. Так, при взаимодействии  $\Phi\Pi$  с ионами M<sup>2+</sup> образуются комплексные соединения, что подтверждается смещением их  $\lambda_{max}$  в УФ-спектрах и увеличением интенсивности полос поглощения (ПП) по сравнению с индивидуальными компонентами системы [40]. Методом ИК-спектроскопии выявлены спектральные области, в которых наиболее заметно наблюдались различия в характере и интенсивности полос поглощения ФП по сравнению с их металлокомплексами. Первая область изменений относится к ПП валентных колебаний гидроксильных групп, ассоциированных водородной связью (3400-3200 см<sup>-1</sup>). Значительный сдвиг ПП v(OH-) в низкочастотную область в присутствии катионов  $M^{2+}$  (10–150 см<sup>-1</sup>) свидетельствует о координации катионов М<sup>2+</sup> к гидроксильным группам ФП, что приводит к образованию прочных хелатных комплексов. Во второй области ИК-спектров наблюдается исчезновение ПП карбоксильных групп 1740–1700 см<sup>-1</sup> и появление характерной ПП для карбоксианиона 1610-1590 см<sup>-1</sup>. В третьей из наблюдаемых областей в ИК-спектрах металлокомплексов происходит изменение контура ПП v(С-О) пиранозного цикла (1200-1000 см<sup>-1</sup>), наблюдается высокочастотный сдвиг, обусловленный образованием связи ионов указанных M<sup>2+</sup> с кислородным атомом пиранозного цикла. Данные УФ- и ИК-спектров свидетельствуют о координационном взаимодействии ПК и  $\Phi\Pi$  с катионами  $M^{2+}$  не только за счет СООН-групп, но и посредством ОН- и С-О групп полимерной матрицы.

На основании литературных [4, 7, 10, 24, 37] и полученных нами экспериментальных данных, можно предположить, что механизмом сорбции ионов *d*-металлов фармакофорсодержащими пектинами является ионный обмен и комплексообразование по следующей схеме (рис. 4).

#### МУДАРИСОВА и др.



**Рис. 4.** Схема взаимодействия ионов  $M^{2+}$  с фармакофорсодержащим пектином (на примере системы ПК-СК).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, путем модифицирования яблочного пектина органическими фармакофорами получены новые биосорбенты, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>. Рядом физико-химических методов анализа изучены структурно-адсорбционные характеристики полученных сорбентов. Обнаружено, что модификация пектина фармакофорами приводит к увеличению пористости и удельной поверхности, уменьшению размера частиц и изменению кислотно-основных свойств в зависимости от природы органической кислоты, что обуславливает более высокую ад-

487

сорбционную способность фармакофорсодержащих пектинов по отношению к ионам  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , Mn<sup>2+</sup> по сравнению с нативным пектином. Установлено, что сорбшионная емкость фармакофорсолержащих пектинов изменяется в рялах:  $\Pi K$ - $CK > \Pi K$ - $5ACK > \Pi K$ - $AK > \Pi K$ - $HK > \Pi K$ при извлечении ионов Cu<sup>2+</sup>; ПК-СК > ПК-НК > ПК-АК > ПК-5АСК > ПК при извлечении ионов >Co<sup>2+</sup>; ПК-CK > ПК-AK > ПК-5ACK > ПК-HK > ПК при извлечении ионов Mn<sup>2+</sup>. Показано, что зависимость величины сорбционной емкости от равновесной концентрации ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> подчиняется уравнению Ленгмюра. Увеличение степени сродства ионов M<sup>2+</sup> к поверхности ФП изменяется в ряду  $Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$ , что соответствует эмпирическому ряду Ирвинга-Уильямса, который отражает влияние электростатических эффектов на величины сорбционной емкости сорбентов. Подобраны оптимальные условия проведения процесса сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2</sup> исследуемыми сорбентами, при которых достигаются максимальные значения сорбционной емкости (время контакта фаз – 10– 90 мин. pH 4.0-6.0. T = 273 K). Согласно рассчитанным термодинамическим параметрам процесса сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  пектиновыми сорбентами установлено, что сорбция ионов М<sup>2+</sup> полисахаридными материалами представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как химическую адсорбцию. На основании полученных результатов предложен механизм сорбции ионов d-металлов (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) и Mn<sup>2+</sup>) фармакофорсодержашими пектинами. который представляет собой сложный процесс, включающий как ионный обмен, так и образование металлокомплексов.

Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП "Химия" УФИХ РАН и РЦКП "Агидель" УФИЦ РАН. Статья подготовлена в рамках выполнения программы ФНИ государственных академий на 2013–2020 гг. Гос. задание № 1021062311391-0-1.4.4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bush P.L. Pectin. Chemical properties. Uses and health benefits. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2014. 268 p.
- 2. *Sriamornsak P. //* Silpakorn University International Journal. 2003. V. 3. P. 206–228.
- Thakur B.R., Singh R.K., Handa A.K. // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1997. V. 37. P. 47–73.
- Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Фармакохимические основы применения пектинов и альгинатов. Пятигорск: РИА-КМВ, 2016. 260 с.; Kaisheva N.S., Kaishev A.S. Pharmacokhimicheskie osnovy primeneniya pectinov i alginatov (Pharmacochemical bases of appli-

cation of pectins and alginates), Pyatigorsk: RIA-KMV, 2016. 260 p.

- 5. Хотимченко Ю.С., Одинцова М.В., Ковалев В.В. Полисорбовит. Томск: Изд-во НТЛ, 2001. 132 с.; *Khotimchenko Yu.S., Odintsova M.V., Kovalev V.V.* Polysorbovit, Tomsk: NTL, 2001. 132 р.
- 6. *Uryash V.F., Kokurina N.Yu., Gruzdeva A.E. et al.* // J. General Chemistry. 2017. V. 87. № 13. P. 3212–3219.
- Khotimchenko M.Y., Kolenchenko E.A., Khotimchenko Y.S. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2010. V. 77. P. 104–110.
- Aleeva S.V., Chistyakova G.V., Lepilova O.V. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 8. P. 1583–1589.
- 9. *Balaria A., Schiewer S.* // Separation and Purification Technology. 2008. V. 63. № 3. P. 577–581.
- 10. *Kupchik L.A., Kartel N.T., Bogdanov E.S. et al.* // Russian J. Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 3. P. 457–460.
- 11. *Yamada M., Shiiba S.* // J. Applied Polymer Science. 2015. V. 132. № 24. P. 42056.
- Gong J.-L., Wang X.-Y., Zeng G.-M. et al. // Chemical Engineering J. 2012. V. 185–186. P. 100–107.
- 13. Zauro S., Vashalakshi B. // Separation Science and Technology. 2018. V. 53. № 14. P. 2170–2185.
- 14. *Sivagangi R.N., Rao K.M., Vani T.S. et al.* // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57. № 14. P. 1–12.
- 15. *Li F.T., Yang H., Zhao Y. et al.* // Chinese Chemical Letters. 2007. V. 18. P. 325–328.
- Guo J.J., Zhang J.Y., Yue Y. et al. // Bulgarian Chemical Communications. 2014. V. 46. P. 801–805.
- Mudarisova R., Kukovinets O., Sagitova A. et al. // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 4. P. 5724–5732.
- 18. Минзанова С.Т., Чекунков Е.В., Милюков В.А. и др. // Докл. Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. № 1. С. 49–54; *Minzanova S.T., Chekunkov E.V., Milyukov V.A. et al.* // Doklady Physical Chemistry. 2020. Т. 491. № 1. Р. 24–28.
- Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Колесов С.В. и др. // Журн. физической химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1379–1384; Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S., Kolesov S.V. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 9. Р. 1835–1840.
- Aqdas N., Zill-i-Huma N., Javeria A. et al. // International J. Biological Macromolecules 2017. V. 101. P. 254–272.
- 21. Wang R., Liang R., Dai T. // Trends in Food Science Technology. 2019. V. 91. P. 319–329.
- 22. Bhuyan M., Okabe H., Hidaka Y. et al. // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135. P. 45906.
- Praveen Sharma, Kshipra Sen, Pankaj Thakur, Manoj Chauhan, Kalpana Chauhan // International J. Biological Macromolecules. 2019. V. 140. P. 78–90.
- 24. Сагитова А.Ф., Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Ахметишна Л.И // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. № 2. С. 323–328; Sagitova A.F., Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S., Akhmetshina L.I. // Bulletin of Bashkir University. 2018. V. 23. № 2. Р. 323–328.
- 25. *Liang R., Li Y., Huang Li, et al.* // Carbohydrate Polymers. 2020. V. 234. P. 115911.

- 26. *Hang P.T., Brindley G.W.* // Clays and Clay Minerals. 1970. V. 18. P. 203–212.
- Рафиков С.Р., Будтов В.Т., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.; Rafikov S.R., Budtov V.T., Monakov Yu.B. Vvedenie v phiziko-khimiyu rastvorov polimerov (Introduction to the physico-chemistry of polymer solutions), Moscow: Nauka, 1978. 328 p.
- Донченко Л.В. Технология пектинов и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.; Donchenko L.V. Technologiya pectinov i pectinoproductov (Technology of pectins and pectin products), Moscow: DeLi, 2000. 256 p.
- Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва, Ленинград: Химия, 1964. 380 с.; Albert A., Sergeant E. Konstanty ionizacii kislot i osnovanii (Ionization constants of acids and bases), Moscow, Leningrad: Chemistry, 1964. 380 p.
- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.; *Zolotov Yu.A.* Osnovy analiticheskoy khimii. Practicheskoe rukovodstvo (Fundamentals of analytical chemistry. Practical guide), Moscow: Higher School, 2001. 463 p.

- 31. *Korenman I.M.* New titrometric methods. M.: Chemistry, 1983. 173 p.
- Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N. // J. Hazardous Materials. 2009. V. 168. P. 1284–1289.
- Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. // J. Molecular Liquids. 2019. V. 283. P. 606–616.
- 34. *Nikiforova T.E., Kozlov V.A.* // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2016. V. 52. № 3. P. 399–424.
- 35. *Khotimchenko M.Y., Kolenchenko E.A., Khotimchenko Yu.S.*//J. Colloid and Interface Science. 2008. V. 323. P. 216–222.
- Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Sionikhina A.N. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2019. V. 55. № 5. P. 849–857.
- Lia J., Yang Z., Ding T. et al. // Carbohydrate Polymers. 2022. V. 276. P. 118789.
- 38. Farooq U., Kozinski J, Mishabul A. et al. // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 5043–5053.
- 39. Wang R., Liang R., Dai T. // Trends in Food Science Technology. 2019. V. 91. P. 319–329.
- Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Куковинец О.С. и др. // Журн. общей химии. 2020. Т. 90. № 4. С. 604–612; *Mudarisova R.Kh., Sagitova A.F., Kukovinets O.S. et al.* // Russian J. General Chemistry. 2020. V. 90. №. 4. P. 660–666.

# \_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.386

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ЦИНКА(II) ПРИРОДНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТОМ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2022 г. Е. Г. Филатова<sup>1, \*</sup>, О. И. Помазкина<sup>1</sup>, Ю. Н. Пожидаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия \*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

Изучена адсорбция ионов цинка природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья. Исследовано влияние размера зерен алюмосиликата на величину адсорбции ионов цинка. Установлено, что при уменьшении размера зерен от 5 до 0.1 мм величина адсорбции увеличивается в 3.8 раза и достигает значения 0.075 ммоль/г. Исследована кинетика адсорбции цинка при pH 5.4 в температурном интервале от 298 до 318 K с использованием моделей псевдопервого и псевдовторого порядков. Установлено, что с повышением температуры адсорбция ионов цинка снижается. Показано, что кинетику адсорбции наилучшим образом описывает модель всевдовторого порядка. Значения коэффициентов корреляции составило 0.998–0.999. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К. С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается. Исследуемый адсорбционный процесс сопровождаются малым изменением энтальпии ионного обмена. Рассчитанные значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$ свидетельствуют о протекании экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II).

*Ключевые слова:* алюмосиликаты, кинетика адсорбции, модели псевдопервого и псевдовторого порядков, ионы цинка(II), ионообменное равновесие

DOI: 10.31857/S0044185622050060

### введение

Ионы цинка относят к одним из наиболее распространенных загрязняющих соединений, которые достаточно трудно удалить из сточных вод. Это определяется присутствием в сточных водах ионов других металлов (свинца, меди, кадмия и др.), а также жесткими требованиями, предъявляемыми к глубокой очистке сточных вод [1].

Адсорбция и ионный обмен могут быть эффективными методами очистки сточных вод, загрязненных металлами. Использование недорогих природных материалов в качестве адсорбентов увеличивает конкурентное преимущество адсорбционных процессов. Для адсорбционного удаления ионов цинка из сточных вод широко используются природные алюмосиликаты [2]<sup>1</sup>.

Известно, что адсорбция ионов цинка природными алюмосиликатами существенным образом зависит от кислотности среды [1–4]. Результаты исследований [5] свидетельствуют о том, что адсорбция ионов цинка(II) природными минералами возрастает с увеличением pH. В работах [1, 6] показано, что в интервале значений pH от 4 до 6 основным механизмом удаления ионов цинка(II) из водных растворов является процесс ионного обмена. При pH 6 начинается процесс гидратации ионов цинка(II), а максимальное выделение гидроксида цинка(II) наблюдают при pH 8 [7].

Отмечено заметное влияние температуры на ионообменный адсорбционный процесс. Так, при температурах 10, 20, 40, 60, 70 и 90°С эффективность удаления ионов цинка(II) природным клиноптилолитом составляет 90.7, 91.2, 98.6, 99.3, 99.4 и 99.7%, соответственно [8].

При исследовании процессов адсорбции ионов цинка(II) природными алюмосиликатами используются уравнения адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Редлиха–Петерсена, Тота, Дубинина–Радушкевича [8–10]. Наилучшее соответствие экспериментальных результатов рассматриваемым изотермам наблюдается для моделей, основанных на предположении, что ионные частицы сначала закрепляются на энергетически наиболее выгодных участках поверхности адсор-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Для адсорбционного удаления ионов цинка из сточных вод используются также модифицированные природные алюмосиликаты [24].

бента, а затем происходит многослойная адсорбция [9].

Различные подходы используют для изучения кинетики процесса адсорбции. Так, экспериментальные данные по ионообменному извлечению ионов цинка(II) клиноптилолитом обработаны с использованием моделей диффузии в соответствии с приближением Вермейлена, параболической модели диффузии и модели однородной диффузии [11]. Адекватность предложенных моделей экспериментальным данным была продемонстрирована в случае приближения Вермейлена и модели однородной диффузии. Коэффициенты диффузии ионов цинка составляют порядка 10<sup>-8</sup> см<sup>2</sup>/мин и не зависят от начальных концентраций металла в системе, но уменьшаются со временем от начала ионного обмена до равновесного состояния [11].

Для описания кинетики адсорбции ионов металлов часто используют кинетические модели псевдопервого и псевдовторого порядка. Установлено, что удаление ионов цинка(II) клиноптилолитами наилучшим образом соответствует кинетике реакции второго порядка [7, 10].

Разработана кинетическая модель, которая связана с механизмом ионного обмена, лежащим в основе адсорбции ионов металлов в алюмосиликатах [12]. Такая модель предполагает два обратимых шага — высвобождение ионов натрия из алюмосиликатной решетки с последующим связыванием иона металла-адсорбата. Модель подтверждена предсказаниями кинетики ионного обмена двухвалентных ионов тяжелых металлов (цинка(II), марганца(II) и свинца(II)). Модельные предсказания находились в отличном согласии с экспериментальными данными для всех исследованных систем [12].

Целью данной работы явилось исследование параметров ионообменного равновесия и кинетики адсорбции ионов цинка(II) из водных растворов природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья.

# ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>]·6H<sub>2</sub>O, а также примесных пород – санидина KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и кристобалита SiO<sub>2</sub> [13]. Исследованный образец относится к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами [SiO<sub>4</sub>]<sup>4–</sup> и [AlO<sub>4</sub>]<sup>5–</sup>, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [14]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет уникальные свойства алюмосиликатов. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и др.) на другие катионы, находящиеся в растворе. Алюмосиликаты относятся к разряду микропористых сорбентов с размером микропор 0.5–1.5 нм [15]. В экспериментах использовали предварительно отсеянную на сите фракцию алюмосиликата размером 0.1–0.5 мм.

Исследование адсорбции осуществляли на модельных растворах, для приготовления которых использовали  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  квалификации "х. ч.". Модельные растворы готовили растворением соответствующих навесок препарата в дистиллированной воде. При этом концентрация ионов цинка в растворах соответствовала его реальной концентрации в сточных водах гальванических производств. Содержание ионов цинка(II) в растворах определяли по стандартным методикам [15, 16].

Изучение адсорбционных свойств алюмосиликата по отношению к ионам цинка(II) проводили в статических условиях. Для построения изотермы адсорбции в работе использовали метод неизменных навесок (1 г алюмосиликата) и переменных концентраций. Концентрация ионов цинка(II) в водных растворах изменялась от 5 до 60 мг/л. Исследуемые растворы готовили объемом 0.1 л. Массовое соотношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 100. Величину адсорбции (*A*, ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{c_0 - c_{\text{равн}}}{m} V, \tag{1}$$

где  $c_0$  и  $c_{\text{равн}}$  — исходная и равновесная концентрации цинка в растворе, мг/л; m — навеска алюмосиликата, г; V — объем раствора, л. Объем раствора составлял 0.1 л.

Кислотность модельных растворов контролировали с помощью pH-метра "pH-340" по стандартной методике. Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температурах 298, 318 и 338 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 300 об./мин. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционное поведение алюмосиликатов в водных растворах, в большой степени, определяется кислотностью среды [3]. При низких значениях pH возможно растворение кристаллической структуры алюмосиликатов, а также конкурентное ионообменное взаимодействие ионов металла и ионов водорода. В интервале значений pH 4–7 основным механизмом адсорбции является процесс ионного обмена [1, 6]. При более высоких значениях pH (более 8) образование гидроксидов цинка может привести либо их к участию в адсорбции, либо к осаждению на поверхности алюмосиликата [6, 17].

Исследование кинетики адсорбции ионов цинка(II) алюмосиликатом Восточного Забайкалья нами проводилось при значении pH 5.4, что обеспечивало стабильность структуры природного алюмосиликата и устойчивость ионных форм цинка в водном растворе [17].

Известно [18–21], что эффективность адсорбционного извлечения ионов металлов определяется, в том числе, дисперсностью адсорбента. В связи с этим исследовано влияние на величину адсорбции ионов цинка(II) размера зерен алюмосиликата (рис. 1). Как видно из представленных данных, при уменьшении размера зерен от 5 до 0.1 мм величина адсорбции увеличивается в 3.8 раза и для фракции 0.1 мм составляет 0.075 ммоль/г.

Эффективность практической реализации адсорбционных технологий применительно к реальным водным объектам во многом определяется кинетикой адсорбционного процесса. Понимание кинетики адсорбции позволяет регулировать и управлять скоростью процесса на практике. Исследование кинетики адсорбции ионов цинка(II) выполнено в температурном интервале от 298 до 318 K (рис. 2).

Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат-алюмосиликат, составило 120 мин (рис. 2). С ростом температуры адсорбционная способность исследуемых алюмосиликатов по отношению к ионам цинка(II) понижается, что указывает на экзотермичность исследуемого процесса.

Кинетику адсорбции обычно описывают уравнением псевдопервого порядка:

$$lg(A - A_{\tau}) = lg A - k \tau/2.303, \qquad (2)$$

где A — адсорбция, ммоль/г;  $A_{\tau}$  — адсорбция за время  $\tau$ , ммоль/г; k — константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин<sup>-1</sup>.

Для определения константы скорости адсорбции *k* и коэффициента корреляции  $R^2$  использованы линейные зависимости lg  $(A - A_{\tau}) = f(\tau)$  (рис. 3).

По тангенсу угла наклона, представленных зависимостей (рис. 3) получены значения констант скоростей адсорбции цинка(II) в температурном интервале от 298 до 318 К. Определены коэффициенты корреляции  $R^2$  (табл. 1).

Максимальное значение константы скорости адсорбции ионов цинка(II) соответствует температуре 298 К и составляет  $2.36 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>, минимальное значение  $1.88 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup> — при 318 К. Значения коэффициентов корреляции в интерва-



**Рис. 1.** Зависимость величины адсорбции ионов цинка(II) от размера зерен алюмосиликатов.



**Рис. 2.** Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II).



**Рис. 3.** Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II) псевдопервого порядка.

Температура, К	$K \times 10^4$ , мин <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>
298	2.36	0.960
308	2.19	0.976
318	1.88	0.987

Таблица 1. Константы скорости уравнения псевдопервого порядка

ле от 0.960 до 0.987 (табл. 1) свидетельствует о том, что кинетика адсорбции ионов цинка(II) рассматриваемым алюмосиликатом адекватно описывается уравнением псевдовторого порядка.

Уравнение адсорбции псевдовторого порядка имеет вид:

$$\tau / A_{\tau} = 1/h + \tau/A, \qquad (3)$$

где A – адсорбция, ммоль/г;  $A_{\tau}$  – адсорбция за время  $\tau$ , ммоль/г; h – начальная скорость адсорбции при  $\tau \to 0$   $h = k A^2$ , ммоль/(г мин); k – константа скорости адсорбции псевдовторого порядка, г/(ммоль мин).

По величине отрезков, полученных при пересечении представленных прямых с осью ординат (рис. 4), определены значения начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдовторого порядка для ионов цинка(II). Получены коэффициенты корреляции *R*<sup>2</sup> (табл. 2).

Начальная скорость адсорбции ионов цинка(II) составила  $1.76 \times 10^{-3}$  ммоль/(г мин) при температуре 298 К и  $0.59 \times 10^{-3}$  ммоль/(г мин) при 318 К. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К. Значение коэффициента корреляции составляет 0.998-0.999. Отсюда можно сделать заключение, что адсорбция ионов цинка(II) алюмосиликатом может быть описана уравнением псевдовторого порядка.



Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции ионов цинка(II) псевдовторого порядка.

Ионообменное равновесие между кристаллической фазой алюмосиликата и раствором может быть охарактеризовано константой равновесия обратимой ионообменной реакции, которая для ионов  $Zn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  имеет вид

$$Z_{B}Zn_{p}^{2+} + Z_{A}Ca_{u}^{2+} = Z_{A}Ca_{p}^{2+} + Z_{B}Zn_{u}^{2+}, \qquad (4)$$

где  $Z_A$  и  $Z_B$  – заряды обменных ионов A и B, соответственно  $\operatorname{Zn}^{2+}$  и  $\operatorname{Ca}^{2+}$ ; p и ц – индексы, относящиеся к раствору и алюмосиликату соответственно.

Эквивалентные доли обменивающихся ионов в растворе и алюмосиликате определяли следующим образом:

$$X_{A} = \frac{Z_{A}m_{p}^{A}}{Z_{A}m_{p}^{A} + Z_{B}m_{p}^{B}}, \quad X_{B} = \frac{Z_{B}m_{p}^{B}}{Z_{A}m_{p}^{A} + Z_{B}m_{p}^{B}},$$

$$Y_{A} = \frac{Z_{A}m_{u}^{A}}{Z_{A}m_{u}^{A} + Z_{B}m_{u}^{B}}, \quad Y_{B} = \frac{Z_{B}m_{u}^{B}}{Z_{A}m_{u}^{A} + Z_{B}m_{u}^{B}},$$
(5)

где  $m_p^A$ ,  $m_p^B$  и  $m_u^A$ ,  $m_u^B$  – концентрации ионов Zn<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в равновесном растворе и алюмосиликате соответственно ( $X_A + X_B = 1$  и  $Y_A + Y_B = 1$ ).

Для расчета константы термодинамического равновесия  $K_T$  реакции (4) использовали уравнение [19]:

$$K_T = K_C \frac{f_{A(u)}^{Z_B}}{f_{B(u)}^{Z_A}},$$
 (6)

где  $f_{A(u)}$  и  $f_{B(u)}$  – коэффициенты активности A и B в алюмосиликате,  $K_C$  – коэффициент селективности.

Коэффициент селективности  $K_C$ , учитывающий поправку на коэффициенты активности ионов в равновесном растворе и концентрацию внешнего раствора, рассчитывали по формуле

$$K_{C} = \frac{Y_{A}^{Z_{B}^{+}} X_{B}^{Z_{A}^{+}} \Gamma}{Y_{B}^{Z_{A}^{+}} X_{A}^{Z_{B}^{+}}},$$
(7)

где Г учитывает влияние активности ионов  $Zn^{2+}$  и  $Ca^2$  в равновесном смешанном растворе или, рассматривая компоненты раствора как растворенные электролиты, можно записать:

$$\Gamma = \frac{\left[J_{\pm BY_{Z_B}}^{Z_B+1}\right]^{Z_A}}{\left[J_{\pm AY_{Z_A}}^{Z_A+1}\right]^{Z_B}},$$
(8)

где  $J_{\pm AY_{Z_A}}$  и  $J_{\pm BY_{Z_B}}$  средние моляльные коэффициенты активности электролитов в растворе.

Температура, К	1/h	$H \times 10^3$ , ммоль/(г мин)	<i>k</i> , г/(ммоль мин)	<i>R</i> <sup>2</sup>
298	567	1.76	0.446	0.998
308	764	1.31	0.421	0.999
318	1707	0.59	0.414	0.999

Таблица 2. Константы скорости уравнения псевдовторого порядка

Таблица 3. Термодинамические функции

<i>Т</i> , К	$K_C(Y=0.5)$	$K_T$	$\Delta G,$ кДж/моль
298	83.2	83.2	-2.7
308	11.5	11.5	-1.6
318	3.3	3.3	-0.8

Таблица 4. Изменение энтальпии и энтропии адсорбции

Термодинамическая величина	Значение
$\Delta H$ , кДж/моль	-1.9
$\Delta S$ , Дж/(моль К)	2.9

Коэффициенты активности ионов Zn<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> в алюмосиликате находили по формулам [20]:

$$\lg f_A^{Z_B} = 0.434(Z_B - Z_A)Y_B - Y_B \lg K_C + \int_{Y_A}^1 \lg K_C dY_A,(9)$$
$$\lg f_B^{Z_A} =$$
$$= -0.434(Z_B - Z_A)Y_A + Y_A \lg K_C - \int_0^{Y_A} \lg K_C dY_A.$$
(10)



Рис. 5. Линейная зависимость интегральной формы уравнения изобары Вант–Гоффа.

Изменение свободной энергии Гиббса в реакции ионного обмена определяли по уравнению:

$$\Delta G = -\frac{RT}{Z_A Z_B} \ln K_T. \tag{11}$$

Рассчитанные значения  $K_C$ ,  $K_T$  и  $\Delta G^0$  представлены в табл. 3.

С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается (табл. 3). Известно, что влияние температуры на селективность ионного обмена двухвалентных ионов незначительно, что характерно для ионообменных процессов и связано с малым изменением энтальпии ионного обмена [21].

Энтальпию ионного обмена определяли из экспериментальной зависимости константы адсорбционного равновесия от температуры в соответствии с уравнением изобары Вант–Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_T}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2},\tag{12}$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии адсорбции.

Принимая во внимание слабую зависимость изменения энтальпии от температуры, проводили интегрирование уравнения (12).

$$\int d\ln K_T = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{1}{T^2} dT; \quad \ln K_T = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \text{const.(13)}$$

Тангенс угла наклона линейной зависимости  $\ln K_T = f(1/T)$  (рис. 5) определяет отношение –  $\Delta H/R$ , откуда – $\Delta H = R \operatorname{tg} \alpha$ .

Из представленных зависимостей (рис. 5) определяли изменение энтальпии адсорбции. Изменение энтропии вычисляли по уравнению Гиббса—Гельмгольца, из которого

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$
 (14)

Полученные значения энтальпии и энтропии представлены в табл. 4.

Рассчитанные значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  подтверждают протекание экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II) [22, 23].

Полученные в работе результаты указывают на значительный потенциал практического применения алюмосиликатов Восточного Забайкалья в

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

качестве адсорбентов (ионообменного материала) для удаления ионов цинка(II) из водных объектов.

### выводы

1. Изучено влияние температуры на кинетику адсорбции ионов цинка(II) природным алюмосиликатом Восточного Забайкалья с использованием кинетических моделей псевдопервого и псевдовторого порядков.

2. Установлено, что кинетику адсорбции ионов цинка(II) наилучшим образом описывает модель псевдовторого порядка. Значения коэффициентов корреляции составило при этом 0.998–0.999. Начальная скорость адсорбции ионов цинка(II) составила  $1.76 \times 10^{-3}$  ммоль/г мин при температуре 298 К и  $0.59 \times 10^{-3}$  ммоль/г мин — при 318 К. Максимальное значение константы скорости адсорбции 0.446 г/(ммоль мин) соответствует температуре 298 К.

3. Показано, что с повышением температуры адсорбция ионов цинка(II) снижается. Наибольшее поглощение ионов цинка(II) природным алюмосиликатом наблюдается при температуре 298 К. С увеличением температуры величина константы термодинамического равновесия снижается. Исследуемые ионообменные процессы сопровождаются малым изменением энтальпии ионного обмена. Рассчитанные значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  свидетельствуют о протекании экзотермического адсорбционного процесса с образованием термодинамически устойчивых поверхностных соединений ионов цинка(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований 18-08-00718.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Oren A.H., Kaya A.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 131. № 1–3. P. 59–65.
- Malamis S., Katsou E. // J. Hazard. Mater. 2013. V. 15. № 252–253. P. 428–461.
- Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. № 4. P. 477–481.
- Athanasiadis K., Helmreich B. // Water Res. 2005. V. 39. № 8. P. 1527–1532.

- Shavandi M.A., Haddadian Z., Ismail M.H.S., Abdullah N., Abidin Z.Z. // J. Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2012. V. 43. № 5. P. 750–759.
- 6. *Stefanovic S.C., Logar N.Z., Margeta K., Tusar N.N., Arčon I., Maver K., Kovač J., Kaučič V. //* Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 105. № 3. P. 251–259.
- 7. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010. 1080 с.
- 8. Coruh S. // Desalination. 2008. V. 225. № 1–3. P. 41–57.
- 9. *Peric J., Trgo M., Medvidovic N.V.* // Water Res. 2004. V. 38. № 7. P. 1893–1899.
- Alyuz B., Veli S. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 167. № 1–3. P. 482–488.
- 11. *Trgo M., Peric J., Medvidovic N.V.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 136. № 3. P. 938–945.
- 12. Jovanovic M., Rajic N., Obradovic B. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 233. P. 57–64.
- Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 285.
- 14. *Брек Д*. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- 15. Цицишвили Г.В., Андроникошвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Наука, 1988. 128 с.
- 16. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
- 17. *Марченко.* 3. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
- Kaya A., Oren A.H. // J. Hazard. Mater. 2005. V. 125. № 1–3. P. 183–189.
- 19. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
- Челищев Н.Ф., Грибанов Н.К., Крюков В.Л. Хроматографическое разделение щелочных металлов на клиноптилолите. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 125 с.
- Физическая химия адсорбционных явлений / Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. М.: Граница, 2011. 304 с.
- Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 255–261.
- 23. *Filatova E.G., Pomazkina O.I., Pozhidaev Y.N.* // J. Water Chem. Technol. 2014. V. 36. № 6. P. 303–308.
- Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 479–484.

# – ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ — НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ —

УДК 541.183+541.423.2:621.315.592.4

# НОВЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ InP-CdTe, CdS-CdTe. ИХ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. И. А. Кировская<sup>1, \*</sup>, П. Е. Нор<sup>1</sup>, А. О. Эккерт<sup>1</sup>, Р. В. Эккерт<sup>1</sup>, Н. В. Черноус<sup>1</sup>, Л. В. Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия <sup>2</sup>Кемеровский государственный университет, Пр. Мира, 11, Кемерово, 644050 Россия \*e-mail: Kirovskaya@omgtu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

Исхоля из известных свелений об основных объемных свойствах исхолных бинарных соелинений (InP, CdS, CdTe) и возможностей метода изотермической диффузии, разработаны методики получения твердых растворов систем InP-CdTe, CdS-CdTe (гетеро- и гомозамещения). Полученные твердые растворы на основе результатов рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических и оптических исследований аттестованы как твердые растворы замещения со структурами соответственно сфалерита и вюрцита; впервые определены средние размеры (d<sub>cp</sub>) и средние числа  $(n_{cr})$  наиболее представленных частиц в компонентах систем, значения ширины запрещенной зоны  $(\Delta E)$  твердых растворов. Изучены кислотно-основные свойства поверхностей компонентов систем, показан их слабокислый характер при относительно повышенной кислотности поверхностей твердых растворов системы InP-CdTe. Установлены как плавные, так и экстремальные зависимости от состава объемных и поверхностных свойств. Даны объяснения обнаруженных общности и различия в поведении твердых растворов систем преимущественным влиянием либо общего бинарного компонента (CdTe), либо первых бинарных компонентов (InP, CdS), отличающихся значениями ширины запрещенной зоны, разности электроотрицательностей, доли ионной связи. Высказаны соображения о возможностях использования облегченного пути поиска новых адсорбентов - материалов для полупроводникового газового анализа.

DOI: 10.31857/S0044185622050114

### **ВВЕДЕНИЕ**

Объекты исследований в данной работе – твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения (InP–CdTe, CdS–CdTe) – возможные перспективные адсорбенты – материалы современной техники, в частности, сенсорной техники.

При выборе этих систем интерес представляло влияние состава на объемные и поверхностных свойства, которое должно определяться, при общем втором бинарном компоненте (CdTe), первыми бинарными компонентами типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (InP) и A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (CdS). Целесообразность сравнительного изучения систем гетеро- и гомозамещения подкрепляется и еще непознанной сложностью внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов.

В отличие от твердых растворов гомогенного замещения — изовалентных твердых растворов, в твердых растворах гетерогенного замещения атомы-заместители выступают в решетке основного вещества как электрически активные примеси. Это должно сопровождаться легированием основного вещества, а с накоплением второго компонента — изменением кристаллической решетки и в результате изменением физических и физикохимических свойств твердых растворов. Причем, последнее может быть как статистическим (плавным), так и экстремальным, что представляет особый интерес при поиске новых материалов.

Здесь, при фундаментальности выполненной работы, заложен и практический аспект.

Назначению работы отвечают поставленные задачи:

 по разработанным методикам и режимам получить твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения (InP–CdTe, CdS–CdTe);

 полученные твердые растворы аттестовать на основе результатов рентгенографических, микро-, электонно-микроскопических, УФ-спектроскопических исследований, одновременно определив их структуру и обогатив сведения о свойствах многокомпонентных алмазоподобных полупроводников;

 выполнить исследования поверхностных (кислотно-основных) свойств твердых растворов (в сравнении с исходными бинарными соединениями), определить относительную активность поверхностей по отношению к газам различной электронной природы;

 выявить взаимосвязанные закономерности в изменении изученных свойств с изменением состава, которые использовать для менее трудоемкого поиска новых материалов – первичных преобразователей сенсоров-датчиков.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения твердых растворов  $(InP)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 0.09; 0.12; 0.16; 0.18 моль),  $(CdS)_x(CdTe)_{1-x}$ (x = 0.16; 0.24; 0,45; 0.61 моль) использовали метод изотермической диффузии, модернизированный с учетом известных основных объемных свойств исходных бинарных соединений (InP, CdS, CdTe), а также отработанные режимы и программы температурного нагрева [1]. Завершение синтеза, структуру твердых растворов определяли по результатам рентгенографических исследований в сочетании с результатами микро-, электронномикроскопических, УФ-спектроскопических исследований, существенно обогативших информацию о многокомпонентных алмазоподобных полупроводниках.

Полученные в форме слитков твердые растворы для проведения исследований использовали, как и исходные бинарные соединения, в форме тонкодисперсных порошков ( $S_{va} = 0.34 - 1.2 \text{ m}^2/\text{г}$ ).

Заданные мольные составы сверялись с элементарными, найденными по результатам электронно-микроскопических исследований (см. ниже), отмечая их практическое совпадение.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы "Bruker" AXS (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.15406$  нм, T = 293 K) по методике большеугловых съемок [2-4], с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye, а также базы данных по порошковой дифракции ICDDIPDF-2 и программы TOPAS 3.0 (Bruker) соответственно для расшифровки полученных рентгенограмм (дифрактограмм) и уточнения параметров решеток; микроскопические — на приборах КН 8700 (Компания Hilox, Япония) и Микромед "Полар 3" с разрешающей способностью до 7000 [5]; электронно-микроскопические — на сканирующем электронном микроскопе JSM-5700, оборудованном приставкой для энергодисперсионного анализа JED-2300 [6];  $V\Phi$ -спектроскопические — на спектрофотометрах UV-2501 PC фирмы Shimadzu с приставкой диффузионного отражения ISR-240A и SPECORD-40, в диапазоне 190–900 нм, с разрешением 1 нм [6].

О поверхностных свойствах судили по значениям водородного показателя изоэлектрического состояния поверхностей (pH<sub>изо</sub>). Их определяли методом гидролитической адсорбции [7] с участием в роли адсорбентов-амфолитов компонентов изучаемых систем InP–CdTe, CdS-CdTe с характерными изоэлектрическими точками, отвечающими минимуму растворимости. Конечной задачей являлось нахождение pH среды, в которой адсорбенты-амфолиты отщепляют равные (незначительные) количества ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>.

Воспроизводимость и точность экспериментальных данных проверяли по результатам параллельных измерений с использованием методов математической статистики, обработки результатов количественного анализа и компьютерных программ Stat-2, Microsoft Exel и Origin.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам рентгенографических исследований, в системах InP-CdTe, CdS-CdTe образуются твердые растворы замещения со структурой сфалерита в первой и, в зависимости от состава, со структурой сфалерита или вюрцита во второй. К критериям следует отнести: смещение на рентгенограммах линий, отвечающих твердым растворам, относительно линий исходных бинарных соединений при постоянном их числе; положение и распределение линий по интенсивности (рис. 1); плавные изменения с составом рассчитанных на основе рентгенограмм значений параметров (a, c), межплоскостных расстояний  $(d_{hkl})$ кристаллических решеток (табл. 1).

Имеющие место в обеих системах отклонения зависимостей  $\rho_r = f(x_{CdTe})$  от правила Вегарда (рис. 2) можно объяснить влиянием неоднородного распределения катион-анионных комплексов как следствия сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [8]. С такими соображениями согласуется поликристаллическая структура поверхностей компонентов систем с неоднородным распределением кристаллитов, установленная по результатам микроскопических и электронно-микроскопических исследований (рис. 3, 4).

Отклоняются от правила Вегарда (имеют экстремальный характер) также зависимости от состава значений среднего размера  $(d_{\rm cp})$  и среднего числа  $(n_{\rm cp})$  частиц, наиболее представленных в компонентах систем, найденных по микроскопическим и электронно-микроскопическим изображениям (рис. 2, 3 [9, 10]). Причем, экстремумы на указанных зависимостях в обеих системах приходятся на близкое (избыточное) содержание об-



**Рис. 1.** Рентгенограммы компонентов систем InP–CdTe (I): 1 - InP;  $2 - (InP)_{0.18}(CdTe)_{0.82}$ ;  $3 - (InP)_{0.16}(CdTe)_{0.84}$ ;  $4 - (InP)_{0.12}(CdTe)_{0.88}$ ;  $5 - (InP)_{0.09}(CdTe)_{0.91}$ ;  $6 - CdTe \mu CdS - CdTe (II)$ : 1 - CdS;  $2 - (CdS)_{0.16}(CdTe)_{0.84}$ ;  $3 - (CdS)_{0.24}(CdTe)_{0.76}$ ;  $4 - (CdS)_{0.45}(CdTe)_{0.55}$ ;  $5 - (CdS)_{0.61}(CdTe)_{0.39}$ ; 6 - CdTe.

Мольная доля	Тип кристаллической	a Å	$d_{hkl}$ , Å			$0 \Gamma/cM^3$
$CdTe(X_{CdTe})$	решетки	<i>u</i> , <i>r</i>	111	220	311	$p_r$ , $1/c_m$
0	Куб.	$5.893 \pm 0.001$	3.40252	1.77590	_	4.7312
0.82	Куб.	$6.340\pm0.001$	3.66024	2.24713	1.91720	5.8137
0.84	Куб.	$6.344 \pm 0.001$	3.66311	2.24683	1.91631	5.8513
0.88	Куб.	$6.371\pm0.001$	3.67841	2.25697	1.92505	5.8734
0.91	Куб.	$6.403\pm0.001$	3.69730	2.26366	1.93226	5.8577
1	Куб.	$6.481\pm0.001$	3.7280	2.28136	1.94876	5.8545

Таблица 1. Значения параметра (*a*), межплоскостных расстояний (*d<sub>hkl</sub>*) и рентгеновской плотности (*p<sub>r</sub>*) кристаллических решеток компонентов системы InP-CdTe

щего второго компонента – CdTe (88 и 84 мол. %), что свидетельствует о его преобладающем влиянии.

При этом на структуру твердых растворов преобладающее влияние оказывают первые компоненты систем InP-CdTe, CdS-CdTe: InP и CdS соответственно.

Теллурид кадмия оказывает существенное влияние и на форму УФ-спектров [10]. Рассчитанные на их основе значения ширины запре-

щенной зоны ( $\Delta E$ ) в рядах InP  $\rightarrow$  (InP)<sub>x</sub>(CdTe)<sub>1-x</sub> $\rightarrow$  $\rightarrow$  CdTe; CdS  $\rightarrow$  (CdS)<sub>x</sub>(CdTe)<sub>1-x</sub>  $\rightarrow$  CdTe изменяются в пределах 1.35-1.61 и 1.51-2.44 эВ соответственно.

Как показали результаты исследований кислотно-основных свойств, поверхности компонентов систем InP-CdTe, CdS-CdTe, экспонированных на воздухе, имеют слабокислый характер:



**Рис. 2.** Микроскопические изображения порошков InP (1); (InP)<sub>0.16</sub>(CdTe)<sub>0.84</sub> (2); (InP)<sub>0.09</sub>(CdTe)<sub>0.91</sub> (3); CdTe (4).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

том 58

Nº 5

2022



**Рис. 3.** SEM-изображения порошков InP (*1*); CdS (*2*) (InP)<sub>0.18</sub>(CdTe)<sub>0.82</sub> (*3*); (CdS)<sub>0.61</sub>(CdTe)<sub>0.39</sub> (*4*); (InP)<sub>0.16</sub>(CdTe)<sub>0.84</sub> (*5*), (CdS)<sub>0.16</sub>(CdTe)<sub>0.84</sub> (*6*); CdTe (*7*).

значения pH<sub>изо</sub> укладываются в пределах 5.58–6.3 и 5.9–6.5, изменяясь с составом экстремально в первом случае и плавно — во втором (рис. 5). Здесь сказываются отмеченные выше неодинаковые механизмы образования твердых растворов в

системах гетерозамещения (InP–CdTe) и гомозамещения (CdS–CdTe) [1]. Внешне это проявляется в определяющем влиянии первых бинарных компонентов (InP, CdS), заметно отличающихся по значениям ширины запрещенной зоны



**Рис. 4.** Зависимости от состава значений рентгеновской плотности –  $\rho_r(I)$  и среднего числа наиболее представленных частиц –  $n_{cp}(2)$  компонентов системы InP–CdTe.

 $(\Delta E_{\text{InP}} = 1.35; \Delta E_{\text{CdS}} = 2.44 \text{ эВ}).$  А конкретно прослеживается уже обнаруженная нами ранее [9] связь между относительными величинами разницы в значениях ширины запрещенной зоны исходных бинарных соединений и характером зависимостей от состава свойств образованных ими твердых растворов. Так, в системе InP-CdTe  $\Delta E_{InP} = 1.35$  эВ,  $\Delta E_{CdTe} = 1.51$  эВ, величина разности между ними составляет 0.16 эВ; в системе CdS-CdTe при  $\Delta E_{CdS} = 2.44$  эB,  $\Delta E_{CdTe} = 1.51$  эB подобная величина составляет 0.93 эВ. И, как следствие, с уменьшением величины разницы между значениями  $\Delta E$  первых исходных бинарных компонентов растет тенденция к экстремальному характеру зависимости поверхностных (кислотно-основных) свойств от состава (рис. 5).

Наличие экстремума (минимума) на зависимости р $H_{_{H30}} = f(x_{CdTe})$ , в свою очередь, отражает конкуренцию в относительных вкладах в кислотно-основные свойства поверхностей центров Льюиса и Бренстеда на фоне сложных внутренних процессов, сопровождающих формирование твердых растворов [1, 9].

Научный и практический интерес представляют установленная связь между поверхностными и объемными (кислотно-основными и структурными) свойствами. Отмечаем: минимуму среднего числа наиболее представленных в компонентах частиц ( $n_{\rm cp}$ ) и соответственно минимуму рентгеновской плотности ( $\rho_{\rm r}$ ) отвечает минимум р $H_{\rm изo}$  (рис. 4, 5). Наличие связи между р $H_{\rm изo}$  и  $\rho_{\rm r}$  позволяет говорить об определяющем вкладе в кислотно-основные свойства поверхностей центров Льюиса, за которые ответственны преимущественно поверхностные атомы, координационная ненасыщенность и, тем самым, активность которых растет с уменьшением плотности.

Связь между поверхностными и объемными свойствами проявилась не только в рамках отдельных изученных систем (InP–CdTe, CdS–CdTe), но и при их сопоставлении. Здесь дополнительно подтвердилось преобладающее и неодинаковое влияние на свойства твердых растворов систем первых бинарных компонентов (InP, CdS): присутствие в системе CdS–CdTe сульфида кадмия, отличающегося от первого бинарного компонента системы InP–CdTe – фосфида индия большей шириной запрещенной зоны ( $\Delta E_{CdS} = 2.44$  эВ,  $\Delta E_{InP} = 1.35$  эВ), большей электроотрицательностью ( $\Delta X_{CdS} = 0.88$ ,  $\Delta X_{InP} = 0.61$ ), соответственно



мол. % CdTe

**Рис. 5.** Зависимости от состава значений pH изоэлектрического состояния поверхностей –  $pH_{\mu_{30}}$  компонентов систем InP–CdTe (1, 2), CdS–CdTe (1', 2'), экспонированных на воздухе (1, 1'), в атмосфере NO<sub>2</sub> (2), в аммиаке (2'), и рентгеновской плотности –  $\rho_r$  компонентов системы InP–CdTe (3), экспонированных на воздухе.

большей долей ионной связи, обусловило и более основной характер — повышенные значения  $pH_{\mu_{30}}$  твердых растворов  $(CdS)_x(CdTe)_{1-x}$ .

Другими словами, поверхности твердых растворов системы InP–CdTe оказались более кислыми (значения  $pH_{_{изo}}$  составляют 5.6–6.0), по

**Таблица 2.** Значения параметров (a, c), межплоскостных расстояний  $(d_{hkl})$  и рентгеновской плотности кристаллических решеток компонентов системы CdS–CdTe

Мольная доля Тип крист. а Å		a Å	c Å	$d_{hkl}$ , Å				$0 \pi/cm^3$
$CdTe(X_{CdTe})$	решетки	<i>u</i> , <i>n</i>	0,11	111	220	200	004	$p_{\Gamma}$ , $1/c_{M}$
0	Куб.	$6.476 \pm 0.010$	—	$3.74\pm0.004$	$2.29\pm0.002$	—	—	5.85
0.39	Гекс.	$4.13\pm0.001$	$6.76\pm0.012$	_	—	$1.82\pm0.003$	$1.69\pm0.001$	6.07
0.55	Гекс.	$4.17\pm0.002$	$6.76\pm0.01$	_	—	$1.81\pm0.002$	$1.68\pm0.002$	6.26
0.76	Гекс.	$4.18\pm0.16$	$6.8\pm0.013$	_	—	$1.78\pm0.001$	$1.71\pm0.001$	7.0
0.84	Гекс.	$4.16\pm0.1$	$6.75\pm0.028$	_	—	$1.80\pm0.003$	$1.69\pm0.0018$	7.33
1	Гекс.	$4.15\pm0.002$	$6.71\pm0.011$	_	—	$1.79\pm0.005$	$1.68\pm0.0028$	4.83

сравнению с поверхностями твердых растворов системы CdS–CdTe (значения  $pH_{_{H30}}$  составляют 5.9–6.5).

Интерес представлял и отмеченный факт о слабокислом характере поверхностей компонентов систем InP–CdTe, CdS–CdTe ( $pH_{_{H30}} < 7$ ), позволивший предположить их повышенную активность по отношению к основным газам [1, 9]. Как показал опыт, действительно, при воздействиях основного газа – аммиака кислотность поверхностей снижается ( $pH_{_{H30}}$  возрастает, в пределе на 0.9), в отличие от воздействий кислотного газа – NO<sub>2</sub> ( $pH_{_{H30}}$  снижается, в пределе на 0.6) (рис. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием модернизированного метода изотермической диффузии, обоснованных режимов и программ температурного нагрева получены твердые растворы систем гетеро- и гомозамещения: InP–CdTe, CdS–CdTe.

На основе результатов рентгенографических, микро-, электронно-микроскопических, УФ-спектроскопических исследований они аттестованы как твердые растворы замещения со структурой сфалерита применительно к системе InP–CdTe и со структурой сфалерита, либо вюрцита (в зависимости от состава) применительно к системе CdS–CdTe.

Впервые определены средние размеры  $(d_{cp})$  и средние числа  $(n_{cp})$  наиболее представленных частиц в компонентах систем, значения ширины запрещенной зоны твердых растворов.

Исследованы кислотно-основные свойства поверхностей твердых растворов и бинарных компонентов систем. Обнаружен их слабокислый характер ( $pH_{_{H30}} < 7$ ) и при этом относительно повышенная кислотность твердых растворов (InP)<sub>x</sub>(CdTe)<sub>1-x</sub>.

Установлены закономерности в изменениях с составом объемных и поверхностных свойств при преобладающем влиянии статистического или экстремального фактора, связь между закономерностями.

Отмечены и объяснены общность и различия в свойствах твердых растворов изученных систем, характере их изменений с составом. На основе связи между установленными закономерностями, соответственно связи между поверхностными и объемными свойствами показана возможность менее трудоемкого поиска новых адсорбентов — материалов для полупроводникового газового анализа, исключая трудоемкие исследования поверхностных свойств.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кировская И.А. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных алмазоподобных полупроводников. Новосибирск: СО РАН, 2015. 367 с.
- 2. *Миркин С.Е.* Справочник по рентгеноструктурному анализу. М.: Гос. физ.-мат. лит-ры, 1961. 863 с.
- Горелик С.С. Расторгуев Л.Н. Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
- 4. Смыслов Е.Ф. Экспрессный рентгеновский метод определения периода решетки нанокристаллических материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 5. С. 33–35.
- Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 1981. 303 p.
- Sobolev V.V., Shushkov S.V. // Semiconductors. 2011. V. 45. № 10. P. 1247.
- Майдановская Л.Г. О водородном показателе изоэлектрического состояния амфотерных катализаторов// Каталитические реакции в жидкой среде. Алма-ата: АН КазССР, 1963. С. 212–217.
- Кировская И.А. и др. Адсорбенты на основе систем типа А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>—А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> — материалы для полупроводникового газового анализа. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. 267 с.
- Кировская И.А., Нор П.Е., Букашкина Т.Л. Параллели и взаимосвязанные закономерности в изменениях объемных и поверхностных свойств систем CdB<sup>VI</sup>-CdTE // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 30–36.
- 10. *Kirovskaya I.A., Nor P.E.* Predicting surface properties of the novel materials Cd  $(B^{VI})_x(B^{VI})_{1-x}$  by their bulk physicochemical properties // Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines, Dynamics 2016 Proceedings. 2016. P. 1–5.

https://doi.org/10.1109/Dynamics.2016.7819024

# \_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ \_\_\_\_ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193

# ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСЛОЕВ

© 2022 г. М. А. Петрунин<sup>1,</sup> \*, Л. Б. Максаева<sup>1</sup>, А. А. Рыбкина<sup>1</sup>, Т. А. Юрасова<sup>1</sup>, Н. А. Гладких<sup>1</sup>, А. В. Шапагин<sup>1</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия \*e-mail: m-protect@mail.ru Поступила в редакцию 17.02.2022 г. После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 13.04.2022 г.

Проведено исследование коррозионного и электрохимического поведения металлов, модифицированных композициями на основе органосиланов. Установлено, что модификация поверхности углеродистой стали водными растворами органосиланов приводит к формированию на поверхности силоксановых слоев толщиной около микрометра. Наличие на металле кремнийорганических слоев обеспечивает ингибирование как равномерной коррозии, так и локального (питтингового) растворения углеродистой стали. Наиболее эффективными оказались плотные слои с максимальной степенью сшивки, сформированные при модификации из 1% раствора винилсилана или при использовании смеси винил- и аминосиланов. Кремнийорганические поверхностные слои, сформированные после модификации металла растворами композиций на основе органосиланов, устойчивы к длительному действию воды, агрессивных хлорид-ионов и анодной поляризции.

*Ключевые слова:* коррозия металла, углеродистая сталь, натурные коррозионные испытания, алюминий, медь, цинк, локальное анодное растворение, ингибирование коррозии, питтингообразование, органосиланы

DOI: 10.31857/S0044185622050199

### введение

Известно [1-3], что органосиланы –  $R_n Si(OR')_{4-n}$ , обычно используемые для повышения адгезии полимеров к поверхностям неорганических материалов [4-6], способны менять (уменьшать) скорость коррозии металлов. Особенно эффективно они действуют в смеси с органическими ингибиторами коррозии [7–10]. Органосиланы при адсорбции формируют на поверхности металла кремнийорганические (силоксановые) нанослои, прочно связанные с гидроксильными группами поверхности металла [3, 4]. В случае промотирования адгезии особенностью этих соединений, обусловленной бифункциональностью молекулы, является универсальность их промотирующего действия по отношению к широкому ряду субстратов и полимеров. Поэтому органосиланы нашли широкое применение в индустрии композиционных материалов для повышения адгезии между поверхностью неорганического наполнителя и полимерным связующим [6, 11], что обуславливает повышенное внимание исследователей к изучению поверхности раздела неорганическая поверхность — полимерная матрица и выявлении роли органосиланов в физико-химических процессах, протекающих на межфазных границах [4, 5].

Эффективность использования адсорбционных слоев органосиланов для различных систем неорганическая подложка – полимерный адгезив неоднократно подтверждалась как результатами экспериментальных работ, так и практикой их применения. Однако несмотря на интенсивные исследования, проводимые в этой области уже более 50 лет [2–6], в литературе недостаточно полно освящен вопрос об участии поверхностных слоев, образованных при адсорбции органосиланов на металлах в коррозионных и электрохимических процессах. Целью настоящей работы является изучение влияния поверхностных силоксановых слоев на коррозионное поведение металлов.

N⁰	Условное обозначение	Название	Химическая формула	
1	BC	Винилтриметоксисилан	$CH_2 = CH - Si(OC_2H_5)_3$	
2	AC	Аминопропилтриэтоксисилан	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	
3	ДАС	Аминоэтиламинопропилтриметоксисиландиа- минсилан	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
4	МС	Метакрилоксипропилтриметоксисилан	$CH_2 = C - C - O - CH_2 - CH_2 - Si - OCH_3$ $CH_3 = CH_3 OCH_3$	
5	БТА	1,2,3-бензотриазол	H N N N	

Таблица 1. Соединения-модификаторы, использованные в работе

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### Материалы, их подготовка и растворы

Натурные и ускоренные коррозионные испытания проводили на металлических образцах прямоугольной формы (рис. 1), изготовленных из углеродистой хладнокатаной стали (марка 08пс [12]), цинка (марка Ц0 [13]), алюминия (марка A5M [14]) и меди (марка М1 [15]). Рабочая площадь образцов — 50 см<sup>2</sup>. Предварительная подготовка образцов перед экспозицией заключалась в механической зачистке поверхности на шлифовальном станке (маркировка наждачной бумаги P1000, размер зерна шлифовальной шкурки 14— 20 мкм).

В табл. 1 представлены соединения, использованные в работе для модифицирования поверхности металлов. Модифицирование поверхности образцов проводили путем полного погружения металлических пластин в водный или органический (табл. 2) раствор модификаторов на 10 мин. В работе использовали как моно-, так и бикомпонетные системы (табл. 2).

Все растворы готовили из реактивов марки "х. ч." на дистилляте.

### Натурные коррозионные испытания

Натурные коррозионные испытания проводили в соответствии с методикой [16] на испытательной площадке Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН (рис. 2). В соответствии с ISO 9223 [17] категория коррозивности атмосферы по отношению к углеродистой стали и алюминию – С2 (низкая), по отношению к цинку и меди – С3 (средняя). Испытания проводили в жа-



Рис. 1. Фото исходного состояния поверхности металлических образцов для натурных коррозионных испытаний непосредственно перед экспозицией ((а) углеродистая сталь, (б) алюминий, (в) медь, (г) цинк).

## ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ

Νο	Модифицирую	Doctroputati	
JN≌	1-ый компонент	2-ой компонент	Гастворитель
1	0.01% BC	_	Вода
2	0.1% BC	_	Вода
3	1% BC	—	Вода
4	2% BC	—	Вода
5	3% BC	—	Вода
6	5% BC	—	Вода
7	0.01% AC	—	Вода
8	0.1% AC	—	Вода
9	1% AC	—	Вода
10	2% AC	—	Вода
11	1% ДАС	—	Вода
12	1 мМ БТА	—	Вода
13	10 мМ БТА	—	Вода
14	1% MC	—	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
15	1% BC	1% AC	Вода
16	1% BC	1 мМ БТА	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
17	1% BC	10 мМ БТА	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH

Таблица 2. Состав растворов, используемых для модифицирования поверхности металлических образцов

люзийной будке (рис. 3). Образцы закрепляли на испытательных стендах (рис. 4) согласно [18].

Расчет эффективности ингибирования коррозии при модифицировании поверхности металлов из данных натурных испытаний

При натурных испытаниях образцы периодически осматривали и фотографировали, визуаль-



Рис. 2. Испытательная площадка Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН.

$$G = \frac{\sum_{i=1}^{n} S_i}{S} \times 100, \tag{1}$$

$$G = \frac{\sum_{i=1}^{n} S_i}{\sum_{i=1}^{n} \times 100},$$

но оценивая степень коррозии. Кинетику развития

коррозии определяли в соответствии с критериями

505



**Рис. 3.** Жалюзийная будка на испытательной площадке Московской коррозионной станции ИФХЭ РАН.

где  $S_i$  — площадь пятна, м; n — количество пятен; S — площадь поверхности образца, м.

Эффективность ингибирования коррозии оценивали по величине степени защиты *P* (уравнение (2) [21]):

$$P = \frac{(K - K_{\text{инг}})}{K},\tag{2}$$

где K — коррозия (или скорость коррозии),  $K_{инг}$  — коррозия в присутствии ингибитора коррозии или поверхностного слоя модификатора.

### Ускоренные испытания образцов

Для проведения ускоренных испытаний в электролите использовали образцы, изготовленные из стали 08кп (содержание углерода 0.05 мас. %, толщина 100 мкм) в форме флажка (40 × 40 мм), имеющие контактный вывод (3 × 40 мм) (рис. 5).

Испытания проводили в растворе 0.1 M NaCl объемом 100 см<sup>3</sup>, величина pH стабилизировалась добавлением боратного буфера (0.4 M  $H_3BO_3$  + + 5.5 мM Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, pH 6.7). В процессе испытаний непрерывно фиксировали значение потенциала коррозии каждого образца. Потенциал измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения с помощью цифрового мультиметра APPA 109, позволяющего записывать до 20000 измеренных значений. Значения потенциала приводили к шкале стандартного водородного электрода.

Скорость коррозии оценивали гравиметрическим методом. Образцы зачищали наждачной бумагой марки "0", промывали деионизированной водой, сушили, обезжиривали этиловым спиртом



**Рис. 4.** Испытательный стенд для проведения натурных коррозионных испытаний в городской атмосфере.

и взвешивали на электронных аналитических весах AF-R220CE. По окончании коррозионных испытаний удаляли продукты коррозии с поверхности металла в соответствии со стандартным способом травления [22]. Потерю массы образцов на единицу площади ( $\Delta m$ ), г/см<sup>2</sup> вычисляли по уравнению (3) [20]:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S},\tag{3}$$

где  $m_0$  — масса образца до испытаний, г;  $m_1$  — масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г; S — площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Для каждой модифицирующей системы проводили параллельную экспозицию трех образцов и рассчитывали среднеарифметическое значение потери массы.

Далее пересчитывали потерю массы в изменение толщины ( $\Delta L$ ), мм по уравнению (4):

$$\Delta L = \frac{\Delta m}{\rho},\tag{4}$$

где  $\rho$  — плотность металла, г/см<sup>3</sup> (для стали 08кп  $\rho$  = 7.8 г/см<sup>3</sup>).

И определяли скорость коррозии стали k, в мм/сут (уравнение (5)) или в мм/год (уравнение (6)):

$$k = \Delta L / \tau, \tag{5}$$

$$k = (\Delta L/\tau) \times 365, \tag{6}$$



Рис. 5. Образец для проведения коррозионных испытаний в электролите.

### где т – продолжительность испытаний, сутки.

Изменение толщины образцов за время ускоренных испытаний определяли так же по разности между размерами образца до и после испытаний (после удаления продуктов коррозии). Использовали микрометр МК 0–25 мм [23].

### Электрохимические методы исследования

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro MF. Исследовали сталь марки 08пс. Образцы после зачистки наждачной бумагой марки "0" дополнительно отмывались в ультразвуковой ванне "Сапфир – 0.8 ТЦ" в смеси  $C_2H_5OH : C_7H_8 = 1 : 1$  в течение 25 мин. С целью исключения влияния краевых эффектов на торнах образна после молифинирования и высущивания на воздухе в течение 120 мин образец покрывали химически стойким лаком, оставляя "открытое окно" так, что площадь рабочей поверхности электрода составляла 1 см<sup>2</sup>. Измерения проводили в растворе того же состава, что и в ускоренных коррозионных испытаниях. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод площадью 1.2 см<sup>2</sup>.

Первые 60 с после погружения образца в раствор фиксировали его стационарный потенциал коррозии ( $E_{\rm кор}$ ). Этого времени достаточно для стабилизации значения  $E_{\rm коp}$ . Затем от этого значения снимали анодные потенциодинамические (0.1 мВ/с) поляризационные кривые до потенциалов, соответствующих локальному анодному растворению со стационарной скоростью развития питтингов на поверхности металла. После снятия поляризационных кривых измеряли зна-

чение  $E_{\text{кор}}$  через 60 с после отключения нагрузки и по достижении полной стабилизации этого параметра (изменение значения не превышало 0.05 мВ/мин). Далее данная характеристика может служить косвенным доказательством состояния модифицированной поверхности стали после приложенной нагрузки [24].

### Метод электрохимического импеданса

Электрохимический импеданс железа изучали с помощью генератора/анализатора частотного отклика FRA в диапазоне частот (f) с  $10^4$  до  $10^{-2}$  Гц. Амплитуда накладываемого переменного тока соответствовала синусоидальному изменению потенциала с амплитудой, не превышающей 0.005 В. Подробное описание методики измерений приведено в работе [25].

Обработку результатов измерения импеданса проводили с помощью программы, которая позволяет проводить расчеты по любой эквивалентной схеме с числом элементов до 12 [26]. В программу закладывали комплексные значения сопротивления электрохимической системы (действительная и мнимая части) и соответствующие им частоты. Перед расчетом задавали произвольно выбранные начальные значения всех элементов эквивалентной схемы. В основе вычислительной части программы лежит симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяли несколько раз с различными начальными значениями элементов схемы.

### Оптическая, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

Изменения поверхности металла после модифицирования и по окончании эксперимента фиксировали методом оптической микроскопией с помощью микроскопа Биомед ПР – 3 с увеличением 5× (видимая площадь образца 1.00 мм<sup>2</sup>),  $10\times(0.5 \text{ мм}^2)$  и  $20\times(0.25 \text{ мм}^2)$  с подключенной цифровой видеокамерой Атоуса АС – 300. Разрешение камеры в пикселях составляло 2048 × 1536. Данные с камеры передавали на компьютер и обрабатывали в программе ScopePhoto 3.0.

Микрофотографии поверхности модифицированных образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе SEM-500 (Philips), оснащенном энергодисперсионной приставкой (EDS) ("Kevex-Ray", Burlingame, CA, США). Для этого были изготовлены металлографические образцы поперечного сечения. Подробная методика изготовления металлографических образцов



**Рис. 6.** Фотографии исходной поверхности углеродистой стали (а) и поверхности стали после модифицирования в 1% растворе ВС (б). Оптическая микроскопия, увеличение 10×.



**Рис.** 7. Изображения исходной поверхности стали (а) и стали, модифицированной в водных растворах, содержащих 1% BC (б), 3% BC (в) и смесь 1% BC + 1% AC (г). Сканирующая электронная микроскопия.

описана в работе [27]. Распределение элементов по поверхности исследуемых образцов определялось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность металла после модифицирования композициями на основе органосиланов была исследована оптической микроскопией и СЭМ. Визуальный осмотр показал, что на поверхности наблюдаются цвета побежалости (рис. 6), указывая на наличие тонких поверхностных пленок.

Сравнение фотографий показывает, что на поверхности после модифицирования (рис. 6б) наблюдаются значительные по размеру белые полупрозрачные области, которые, по всей видимости, являются кремнийорганической пленкой. Тот факт, что пленка видна при относительно небольшом увеличении (10×) говорит о ее относительно "большой" толщине.



Рис. 8. Спектр ренгеновской энергодисперсионной спектроскопии поверхности углеродистой стали, модифицированной раствором 1% ВС.

Электронные микрофотографии поверхности стали, модифицированной органосиланами, представлены на рис. 7. Можно видеть, что модификация поверхности ВС приводит к формированию равномерного поверхностного слоя (рис. 76, 7в), причем слой, сформированный модификацией поверхности 3% раствором ВС, толще, чем слой, образующийся при использовании 1% раствора. Модификация поверхности раствором смеси ВС и АС приводит к формированию равномерного поверхностного слоя, на поверхности которого наблюдали более толстые островки (рис. 7г).

ЭДС исследование поверхности показало (рис. 8) наличие на поверхности кремния, кислорода и углерода, что может свидетельствовать об образовании на поверхности <sup>3</sup> силоксанового слоя, который формируется по следующей схеме (реакции (7)–(9)) [2, 3]:

$$CH_2 = CH - Si(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} \rightarrow CH_2 = CH - Si(OH)_3 + 3C_2H_5OH,$$
(7)

$$\begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & \rightarrow & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & &$$

Изучение электрохимического поведения углеродистой стали показало, что модификация поверхности стали композициями на основе органосиланов (за исключением смеси BC + БТА) приводит к смещению стационарного потенциала металла в положительном направлении (табл. 3). Облагораживание  $E_{\text{кор}}$  указывает на ингибирование коррозии стали кремнийорганическими поверхностными слоями [28].

Аналогичное поведение наблюдали при проведении ускоренных испытаний стали в электролите (рис. 9). Потенциал образцов (рис. 9 кривые 2', 3', 4', 5'), экспонированных в растворах с добавкой силанов, увеличивался в течение почти всего периода испытаний.

Таблица 3. Стабилизированные значения потенциала коррозии углеродистой стали, модифицированной композициями на основе органосиланов, в рабочем растворе: боратный буфер (pH 6.7) с добавкой 0.1 M NaCl

Νίο Νίο	Система	$E_{\rm kop},{f B}$
J <b>1</b> = J <b>1</b> =	для модифицирования поверхности образца	(через 60 с после погружения в раствор)
1	Немодифицированная сталь	-0.406
2	1% BC	-0.159
3	3% BC	-0.143
4	1% AC	-0.132
5	1% BC + 1% AC	0
6	1% ВС + 1 мМ БТА	-0.390



**Рис. 9.** Изменение  $E_{\text{кор}}$  стальных образцов во время ускоренных испытаний в 0.1 M NaCl: немодифицированная (1) углеродистая сталь и сталь, модифицированная в 1% растворе BC (2), в 1% растворе AC (3), в 1% растворе ДАС (4), в 1% растворе MC (5) и с добавками соответствующих силанов в испытательный раствор (2', 3', 4' и 5').

На рис. 10 представлены анодные поляризационные кривые (АПК), полученные на углеродистой стали, модифицированной композициями на основе органосиланов. Из рисунка 10 можно увидеть, что величина критического тока пассивации немодифицированной стали (максимум на кривой *I* в районе значения потенциала -0.25 В) составляет около 1 мА/см<sup>2</sup> (рис. 10, кривая *I*). Модификация поверхности стали растворами ВС и АС (рис. 10 кривые 2-4) и растворами смеси этих силанов (рис. 10, кривая *5*) приводит к уменьшению критического тока пассивации до 0. У образца, модифицированного смесью ВС и БТА, критический ток пассивации снижался незначительно – на 0.1 мА/см<sup>2</sup> (рис. 10, кривая *6*).

Полученные результаты указывают на пассивирующее действие [29] кремнийорганического слоя и позволяют предположить, что модифицирующий поверхностный слой будет ингибировать равномерную коррозию металла.

Кроме того, на модифицированных образцах наблюдается смещение критического потенциала питтингообразования (локальной депассивации) в положительную сторону относительно немодифицированной стали (рис. 10), что может указывать на ингибирование локального растворения металла [28]. Изменение потенциала питтингообразования было невелико (табл. 4), максимальный сдвиг в анодную сторону составил 110 мВ в случае 1% ВС. В случае модифицирования поверхности стали смесью ВС и БТА смещения  $E_{\text{пт}}$  не наблюдалось.

Для дополнительного подтверждения результатов электрохимических измерений были проведены импедансные исследования. Из поляризационных сопротивлений, определенных из годографов (рис. 11), полученных на исследуемых образцах, были рассчитаны значения токов коррозии (рис. 12), которые показывают ингибирующий эффект изучаемого модифицирующего слоя.

Результаты натурных коррозионных испытаний подтверждают результаты электрохимических исследований. Так, модификация поверхности металлов растворами на основе органосиланов приводит к снижению скорости коррозии металла. На рис. 13 показано изменение внешнего вида стальных образцов в процессе коррозионных испытаний, а на рис. 14 — кинетика развития коррозии. Из рис. 13, 14 можно видеть, что модификация поверхности стали растворами композиций на основе органосиланов приводит к ингибированию атмосферной коррозии стали. Наибольшую степень защиты наблюдали в случае модификации поверхности 1% раствором ВС и смесью винил- и аминосиланов (табл. 4).

Модификация поверхности стали раствором ингибитора коррозии бензотриазола (БТА) не оказывала существенного влияния на коррозионное поведение стали в атмосфере, что подтверждается литературными данными [28, 30], из которых известно, что триазолы являются эффек-



**Рис. 10.** Анодные потенциодинамические поляризационные кривые немодифицированной углеродистой стали (*1*) и стали, модифицированной в 1% растворе BC (*2*), в 3% растворе BC (*3*), в 1% растворе AC (*4*), в растворе смеси 1% BC + 1% AC (*5*) и растворе смеси 1% BC + 1 мМ БТА (*6*). Боратный буфер (pH 6.7) с добавкой 0.1 M NaCl, скорость разверстки потенциала 0.1 мB/с.

тивными и хорошо изученными ингибиторами коррозии цветных металлов. Гораздо слабее изучен механизм ингибирования азолами коррозии железа [31] и полагают, что они значительно менее эффективные ингибиторы на стали, чем на цветных металлах [32]. С другой стороны, известно, что эффективность ингибиторов коррозии повышается, когда их используют в смеси с органосиланами [7–9], в частности, ранее мы наблюдали ингибирующее действие смесей БТА с орга-

**Таблица 4.** Изменение критического потенциала питтингообразования (локальной депассивации) ( $E_{\rm nr}$ ) угдеродистой стали, модифицированной композициями на основе органосиланов

Система для модифицирования поверхности образца	$\Delta E_{\text{fit}}, \mathbf{B}$
Немодифицированная сталь	0
1% раствор ВС	0.110
3% раствор ВС	0.09
1% раствор АС	0.055
1% BC + 1% AC	0.085
1% ВС + 1 мМ БТА	0

носиланами по отношению к коррозии углеродистой стали [10].

Действительно, модификация поверхности стали раствором, содержащим смесь ВС и БТА приводило к ингибированию коррозии стали (рис.13, рис. 14, кривая 6). Ингибирующее действие смеси ВС и БТА ( $P_{\text{БТА}} = 0.94$ ), превышало действие БТА без добавок ( $P_{\text{БТА}} = 0.64$ ) и незначительно уступало составам на основе 1% ВС ( $P_{\text{BC}} = 0.99$ ). Таким образом, поверхностные слои, сформированные при модификации поверхности металла 1% раствором ВС наиболее эффективно ингибировали коррозию стали. Повышение концентрации ВС до 3% не приводило к усилению эффекта ингибирования (рис. 14, табл. 5). Подобные эффекты наблюдали ранее на алюминии [33] и меди [34], где было показано, что за ингибирование коррозии отвечает не столько толщина поверхностного слоя (пропорциональная концентрации молифицирующего раствора). сколько наличие плотного и упорядоченного слоя, который образовывался на алюминии и меди при более низких концентрациях ВС, даже, когда толщина поверхностной пленки была не более 5 молекулярных слоев. В случае смеси ВС и АС наблюдается ингибирование коррозии, поскольку можно ожидать образование плотного слоя за счет более полной



**Рис. 11.** Годографы импедансной спектроскопии, полученные на немодифицированной углеродистой стали (1) и стали, модифицированной в 1% растворе ВС (2), в 3% растворе ВС (3), в 1% растворе АС (4) и в растворе смеси 1% ВС + + 1% АС (5). Боратный буфер (pH 6.7) с добавкой 0.1 M NaCl.



**Рис. 12.** Величины тока коррозии немодифицированной углеродистой стали (*1*) и стали, модифицированной в 1% растворе BC (*2*), 3% растворе BC (*3*), 1% растворе AC (*4*) и в растворе смеси 1% BC + 1% AC (*5*). Боратный буфер (pH 6.7) с добавкой 0.1 M NaCl.

сшивки при протекании реакции поликонденсации (реакция (9)), поскольку, считается [35], что аминогруппы катализируют реакцию поликонденсации силанов (силанолов).

По эффективности ингибирования атмосферной коррозии углеродистой стали, модифицирующие композиции можно расставить в следующий ряд:

# BC (1% pactbop) > [BC + AC] > BC (3% pactbop) > AC > [BC + БТА] > БТА.

Аналогичное коррозионное поведение наблюдали при модифицировании других исследуемых металлов (Al, Zn, Cu) (рис. 146–14г). Наиболее эффективно ингибировали атмосферную коррозию поверхностные слои, полученные при модификации металлов 1% раствором BC.

### ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ



**Рис. 13.** Развитие коррозии углеродистой стали (Ст) при натурных коррозионных испытаниях (городская атмосфера): (а) немодифицированная Ст, исходный образец; (б) немодифицированная Ст после 35 сут испытаний; (в) Ст, модифицированная в 1% растворе BC (35 сут); (г) Ст, модифицированная в растворе смеси 1% BC + 1% AC (35 сут); (д) немодифицированная Ст (69 сут); (е) Ст, модифицированная в 1% растворе BC (69 сут); (ж) Ст, модифицированная в 3% растворе BC (69 сут); (з) Ст, модифицированная в 1% растворе AC (69 сут); (и) Ст, модифицированная в растворе смеси 1% BC + 1% AC (69 сут); (к) немодифицированная ст (105 сут); (л) Ст, модифицированная в растворе смеси 1% BC + 1% AC (69 сут); (к) немодифицированная Ст (105 сут); (л) Ст, модифицированная в растворе смеси 1% BC + 1% AC (200 сут); (н) Ст, модифицированная в 1% растворе BC (200 сут); (м) ст, модифицированная в 1% растворе AC (105 сут); (л) Ст, модифицированная в 20 с с 1% BC + 1% AC (200 сут); (н) Ст, модифицированная в 1% растворе BC (200 сут); (м) ст, модифицированная в 1% растворе AC (105 сут); (л) Ст, модифицированная в 20 с с 1% BC + 1% AC (105 сут); (к) немодифицированная Ст (200 сут); (н) Ст, модифицированная в 1% растворе BC (200 сут).

С целью более подробного изучения влияния поверхностных кремнийорганических слоев на коррозионное поведение углеродистой стали были проведены коррозионные испытания в 0.1 М растворе NaCl. Результаты испытаний показали, что органосиланы ингибируют коррозию стали, как



**Рис. 14.** Кинетика развития коррозии на металле за время натурных коррозионных испытаний. Оценка по степени заполнения поверхности металла коррозионными дефектами (продуктами коррозии) в соответствии с критериями [ASTM D610]. (a) Сталь: немодифицированная (1); модифицированная в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + 1% AC (5), 1% BC + 1 мМ БТА (6). (б) Алюминий: немодифицированный (1); модифицированный в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + + 1% AC (5), 1% BC + 1 мМ БТА (6), 1 мМ БТА (7). (в) Цинк: немодифицированный (1); модифицированный в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + 1 мМ БТА (6), 1 мМ БТА (7). (г) Медь: немодифицированная (1); модифицированная в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + 1 мМ БТА (6), 1 мМ БТА (7). (г) Медь: немодифицированная (1); модифицированная в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + 1% AC (5), 1% BC + 1 мМ БТА (6), 1 мМ БТА (7). (г) Медь: немодифицированная (1); модифицированная в 1% растворе BC (2); 3% растворе BC (3); 1% растворе AC (4) и в растворах смесей 1% BC + 1% AC (5), 1% BC + 1 мМ БТА (6).

в случае предварительной модификации (рис. 15), так и при введении композиций на основе силанов в испытательный раствор (рис. 16).

На рис. 17 приведены величины скорости коррозии стали, рассчитанные из данных по измерению толщин образцов (до и после испытаний в 0.1 М растворе NaCl, продолжительностью 32 сут), модифицированных растворами органосиланов. Из рисунка можно видеть, что также как и при гравиметрической оценке, модификация поверхности стали органосиланами обеспечивает ингибированию коррозии металла. Наиболее эффективными



Рис. 14. Окончание

Таблица 5. Величины степеней защиты от коррозии металлических образцов, модифицированных растворами композиций на основе органосиланов. После 200 сут натурных коррозионных испытаний

Система	Степень защиты металла Р				
для модифицирования поверхности образца	сталь	цинк	алюминий	медь	
1% раствор ВС	0.99	0.992	0.990	0.982	
3% раствор ВС	0.89	0.600	0.964	0.846	
1% раствор АС	0.57	0.700	0.082	0.840	
1% BC + 1% AC	0.94	0.970	0.985	0.769	
1 мМ БТА	0.64	0.700	0.986	0.930	
1% ВС + 1 мМ БТА	0.93	0.905	0.991	0.942	



**Рис. 15.** Скорость коррозии углеродистой стали, модифицированной органосиланами, после 32 сут испытаний в 0.1 М растворе NaCl pH 6.6. Гравиметрия.



**Рис. 16.** Скорость коррозии углеродистой стали, в 0.1 М NaCl pH 6.6 с добавками органосиланов после 32 сут испытаний. Гравиметрия.



Скорость коррозии, мм/год

**Рис. 17.** Скорость коррозии углеродистой стали, модифицированной органосиланами, после 32 сут испытаний в 0.1 М растворе NaCl pH 6.6. Толщинометрия.

были поверхностные слои, полученные из разбавленных растворов (с концентрацией 0.01– 2%), а максимальный ингибирующий эффект наблюдали при модификации поверхности 1% раствором ВС.

Испытания показали, что в хлорид-содержащем электролите сталь корродирует локально. На



**Рис. 18.** Образец немодифицированной углеродистой стали, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.



**Рис. 20.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в 3% растворе BC, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.



**Рис. 22.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в 1% растворе AC, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.

рис. 18 показан внешний вид немодифициованного образца после 32 сут испытаний. На образце наблюдали сквозные коррозионные дефекты питтинги (рис. 18).

На образцах, модифицированных 1% раствором ВС, после удаления продуктов коррозии, не обнаружено следов питтингового растворения



**Рис. 19.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в 1% растворе ВС, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.



**Рис. 21.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в 3% растворе ДАС, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.



**Рис. 23.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной раствором, содержащим смесь 1% BC + 1% AC, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.

металла (рис. 19), что указывает на ингибирование локальной коррозии стали.

В случае предварительной модификации стали 3% раствором ВС не наблюдали крупных (сквозных) питтингов, хотя после удаления продуктов коррозии на поверхности заметны темные точки (рис. 20), которые могут быть либо начальной



**Рис. 24.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в раствороре, содержащим смесь 1% BC + 1 мМ БТА, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 M NaCl.

стадией питтингообразования — следы микроразмерных питтингов на начальном этапе развития процесса, либо следы метастабильных репассивировавшихся питтингов.

Модифицирование поверхности раствором ДАС приводило к слабоинтенсивной локальной коррозии. На фоне равномерного растворения наблюдали мелкие питтинги (рис. 21).

Использование в качестве модификатора раствора АС приводило к возникновению крупных дефектов по краю образца и на маркировке (рис. 22).

Таким образом, модифицирование поверхности аминосодержащими силанами не обеспечивает эффективное ингибирование питтинговой коррозии.

Использование аминосилана в смеси с винилсиланом ингибирует развитие питтингов (рис. 23). На поверхности образца после удаления продуктов коррозии, обнаруживались сквозные мелкие питтинги, диаметром не более 100 мкм.

Модифицирование стали составами, содержащими ингибитор коррозии БТА, ингибировало питтингообразование, но поверхность образца после испытаний была покрыта толстым слоем продуктов коррозии (рис. 24). Однако, при использовании БТА без органосилана, под слоем продуктов коррозии наблюдали коррозионное разрушение металла сложной геометрии, начинающееся с края образца (рис. 25). При модификации поверхности стали раствором, содержащим смесь ВС и БТА, под слоем продуктов коррозии дефектов на металле не было обнаружено.

Таким образом, плотные кремнийорганические поверхностные слои, образуемые в результате модификации поверхности разбавленными растворами ВС или смесью ВС и АС ингибируют как равномерную, так и локальную коррозию углеродистой стали.

Для оценки устойчивости поверхностного кремнийорганического слоя, было проведено СЭМ-ЭДС исследование модифицированной поверхности



**Рис. 25.** Образец углеродистой стали, предварительно модифицированной в 1 мМ растворе БТА, после 32 сут коррозионных испытаний в 0.1 М NaCl.

стали после снятия анодной поляризационной кривой. На рис. 26 представлены электронная микрофотография, а на рис. 27 – ЭДС спектр поверхности стали, модифицированной ВС. На поверхности образца после снятия АПК присутствовали питтинги диаметром около 40 мкм. ЭДС анализ показал, что несмотря на активное анодное растворение металла из питтинга в спектре обнаружены полосы кремния, углерода и кислорода (рис. 27), указывающие на наличие на поверхности кремнийорганического слоя.

Осмотр модифицированных образцов после снятия поляризационной кривой с использованием оптической микроскопии показал (рис. 28), что на поверхности обнаруживаются следы пленки — светло-голубая несплошная пленка. Поэтому, можно ожидать, что поверхностный кремнийорганический слой, пусть и не полностью, но сохраняется на металле после электрохимических и коррозионных испытаний. Таким образом, по-



**Рис. 26.** Электронная микрофотография поверхности углеродистой стали, модифицированной в 1% растворе BC, после снятия анодной поляризационной кривой.



**Рис. 27.** ЭДС спектр участка поверхности углеродистой стали (питтинг на рис. 22), модифицированной в 1% растворе ВС, после снятия анодной поляризационной кривой.



**Рис. 28.** Фотография поверхности углеродистой стали, модифицированной в 1% растворе ВС, после коррозионных испытаний в 0.1 М NaCl. Оптическая микроскопия.

верхностные кремнийорганические слои, сформированные после модифицирования металла растворами композиций на основе органосиланов, устойчивы к длительному действию воды, агрессивных хлорид-ионов и анодной поляризции.

### выводы

1. Модифицирование поверхности углеродистой стали водными растворами органосиланов приводит к формированию на поверхности силоксановых слоев толщиной около микрометра.

2. Ускоренные и натурные коррозионные испытания показали, что наличие на металле кремнийорганических слоев ингибирует как равномерную коррозию, так и локальное (питтинговое) растворение металлов. Кремнийорганические поверхностные слои, сформированные в результате модифицирования металла, устойчивы к действию коррозионно-агрессивных компонентов среды как в атмосфере, так и в электролитах.

3. Наиболее эффективными оказались плотные слои с максимальной степенью сшивки, сформированные при модификации из 1% раствора ВС и при использовании смеси ВС и АС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kei Lung C.Y., Matinlinna J.P.* // Sllanes for adhesion promotion and surface modification. in Silane. Chemistry, Applications and Performance, New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013.
- Wang D., Bierwagen G.P. // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64. P. 327–338.
- Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 4. P. 882–907.
- 4. *Plueddemann E.P.* // Silane coupling agents, New York: Plenum Press, 1991.
- Plueddemann E.P. // Silane Adhesion Promoters for Polymeric Coatings in Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, New York - London: Plenum Press, 2011.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

- 6. Arkles B. // Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, Gelest, 2014.
- Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 512– 521.
- 8. Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I. // Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion. 2020. V. 70. № 1. P. 77–85.
- 9. Andreeva N.P., Kuznetsov Yu.I., Semiletov A.M., Chirkunov A.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 7. P. 1338–1345.
- Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Petrunin M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A., Kuznetsov Yu. // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 481–489.
- 11. Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delh: Woodhead Publishing Limited, 2011.
- ГОСТ 1050-88: Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали, Общие технические условия, Москва: Стандартинформ, 2010.
- 13. ГОСТ 3640-94: Цинк. Технические условия, Москва: Стандартинформ, 2011.
- ГОСТ 21631-76: Листы из алюминия и алюминиевых сплавов. Технические условия, Москва: Стандартинформ, 2008.
- 15. ГОСТ 859-2014: Медь марки, Москва: Стандартинформ, 2015.
- ГОСТ Р 9.905-2007: Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Обшие требования, Москва: Стандартинформ, 2007.
- ГОСТ ISO 9223-2017: Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация, определение и оценка, Москва: Стандартинформ, 2018.
- ГОСТ 09.906-83: Единая система зашиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования, Москва: Стандартинформ, 2004.
- 19. ASTM D610-08 (2012): *Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*, Standard by ASTM International, 2012.
- ГОСТ 9.908-85: Единая система зашиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы опреде-

ления показателей коррозии и коррозионной стойкости, Москва: Стандартинформ, 1989.

- 21. *Антропов Л.И.* // Защита металлов. 1977. Т. 23. № 4. С. 387–399.
- ГОСТ Р 9.907-2007: Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, металлические покрытия. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний, Москва: Стандартинформ, 2004.
- 23. ГОСТ 6507-90: *Микрометры. Технические условия*, Москва: Стандартинформ, 2004.
- Петрунин М.А., Гладких Н.А., Малеева М.А., Рыбкина А.А., Терехова Е.В., Юрасова Т.А., Игнатенко В.Э., Максаева Л.Б., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 198–214.
- 25. Рыбкина А.А., Малеева М.А., Маршаков А.И. // Коррозия: методы, материалы. 2006. № 10. С. 43–48.
- 26. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 5. С. 856.
- Gladkikh N., Makarychev Yu., Petrunin M., Maleeva M., Maksaeva L., Marshakov A. // Prog. Org. Coat. 2020. V. 138. P. 1–8.
- 28. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79–93.
- 29. Бобер Я.Г., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 92–98.
- 30. *Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. V. 7. № 3. P. 271–307.
- 31. *Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227–241.
- Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 531–536.
- Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., 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. 657-664.
- 34. Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 554–563.
- 35. *Plueddemann, E.P.* // Silane adhesion promoters for polymeric coatings. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, New York: Plenum Press, 2011.
# \_\_\_\_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ \_\_\_\_ Материалы и покрытия

УДК 541.64:539.2

# ВЛИЯНИЕ АФФИННОСТИ КОМПОНЕНТ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА ИХ СВОЙСТВА

© 2022 г. Г. В. Козлов<sup>1</sup>, И. В. Долбин<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия

\**e-mail: i\_dolbin@mail.ru* Поступила в редакцию 05.12.2021 г. После доработки 31.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

Введено понятие структурной аффинности (сродства) компонент нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки, количественно оцениваемое в рамках фрактального анализа. Показано, что степень аффинности компонент существенно влияет на важные для нанокомпозитов характеристики — уровень межфазной адгезии и степень агрегации нанонаполнителя. Это означает, что степень аффинности полностью определяет модуль упругости нанокомпозита при фиксированном содержании нанонаполнителя. В свою очередь, этот показатель определяется структурой углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Создание высокомодульных нанокомпозитов требует достижения полной (или близкой к ней) аффинности компонент указанных наноматериалов.

*Ключевые слова:* нанокомпозит, углеродные нанотрубки, аффинность, структура, агрегация, межфазная адгезия, фрактальная размерность

**DOI:** 10.31857/S0044185622050126

## введение

Аффинностью называется термодинамическая характеристика, количественно описывающая степень взаимодействия веществ [1]. Этот термин трактует сродство одного вещества к другому при протекании какой-либо реакции. Это может быть химическим сродством, сродством к электрону, протону и т.п. В случае нанокомпозитов под аффинностью, как правило, понимается термодинамическое сродство между нанонаполнителем и полимерной матрицей [2, 3]. Однако, кроме химических аспектов, применительно к полимерным нанокомпозитам сушествует еше и структурная аффинность, которая заключается в близости структурных характеристик компонент нанокомпозита, которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей поверхности нанонаполнителя и полимерной матрицы.

Целью настоящей работы является количественное описание указанной структурной аффинности и ее влияния на конечные свойства нанокомпозитов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) промышленного производ-

ства "Каплен" марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин, средневесовую молекулярную массу ~ $(2-3) \times 10^5$  и индекс полидисперсности 4.5.

В качестве нанонаполнителя применялись углеродные нанотрубки (УНТ) марки "Таунит", имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПП/УНТ содержание УНТ варьировалось в пределах 0.25–3.0 мас. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонент в расплаве в двухшнековом экструдере Thermo Haake модели Reomex RTW 25/42 производства ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об./мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Аррагаte RR/TS фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двусторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на испытательной универсальной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производства ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации ~ $2 \times 10^{-3}$  c<sup>-1</sup>.



**Рис. 1.** Зависимость параметра  $b_{\alpha}$ , характеризующего уровень межфазной адгезии, от разности размерностей  $\Delta d_f$ для нанокомпозитов ПП/УНТ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось выше, аффинность применительно к описанию межфазных эффектов в полимерных нанокомпозитах можно трактовать как разность  $\Delta d_f$  фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы  $d_f$  и поверхности нанонаполнителя  $d_{surf}$ :

$$\Delta d_f = d_f - d_{surf}.\tag{1}$$

Значения размерностей  $d_f$  и  $d_{surf}$  можно определить следующим образом. Как известно [4], углеродные нанотрубки в полимерной матрице нанокомпозита образуют кольцеобразные формирования радиуса  $R_{CNT}$ , для которых величина  $d_{surf}$  равна [5]:

$$d_{surf} = 2 + 1.75(R_{CNT} - 0.14), \tag{2}$$

где радиус  $R_{\text{CNT}}$ , задаваемый в микрометрах, для рассматриваемых нанокомпозитов принят согласно данным [6].

Размерность структуры нанокомпозита  $d_f$ , которая принята равной размерности структуры полимерной матрицы, определена согласно уравнению [6]:

$$d_f = (d-1)(1+v),$$
 (3)

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае d = 3), v — коэффициент Пуассона, определяемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [7]:

$$\frac{\sigma_Y}{E_n} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)},\tag{4}$$

где  $\sigma_Y$  и  $E_n$  – предел текучести и модуль упругости нанокомпозита, соответственно.

Следует ожидать, что степень аффинности (структурного сродства) компонент нанокомпозита  $\Delta d_f$  в первую очередь окажет влияние на уровень межфазной адгезии полимерная матрицананонаполнитель, который можно охарактеризовать безразмерным параметром  $b_{\alpha}$  [8]. Величину  $b_{\alpha}$  можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (c b_\alpha \varphi_n)^{1.7},$$
 (5)

где  $E_n$  и  $E_m$  — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокомпозита), c — коэффициент, равный для углеродных нанотрубок ~2.8 [8],  $\varphi_n$  — объемное содержание нанонаполнителя, которое можно оценить согласно хорошо известной формуле [8]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},\tag{6}$$

где  $W_n$  — массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_n$  — его плотность, определяемая для углеродных нанотрубок следующим образом [8]:

$$\rho_n = 188 (D_{\rm CNT})^{1/3}, \, {\rm Kr} / {\rm M}^3,$$
(7)

где *D*<sub>CNT</sub> — наружный диаметр углеродной нанотрубки, задаваемый в нанометрах.

На рис. 1 приведена зависимость уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром  $b_{\alpha}$ , от аффинности компонент нанокомпозита, характеризуемой разностью размерностей  $\Delta d_f$ , для нанокомпозитов ПП/УНТ. Как и следовало ожидать, наблюдается сильное снижение  $b_{\alpha}$  по мере увеличения  $\Delta d_f$ , которое описывается линейной зависимостью, аналитически выраженной следующим уравнением:

$$b_{\alpha} = 11.8 - 17.5\Delta d_f. \tag{8}$$

Из уравнения (8) следует, что максимальная для рассматриваемых нанокомпозитов величина  $b_{\alpha} = 11.8$  реализуется в случае полной аффинности компонент нанокомпозита, т.е.  $\Delta d_f = 0$ . При  $\Delta d_f = 0.68$  величина  $b_{\alpha} = 0$ , т.е. наблюдается полное отсутствие межфазной адгезии.

Далее рассмотрим влияние аффинности компонент нанокомпозитов ПП/УНТ на степень агрегации нанонаполнителя, которая является наиболее важным процессом, отрицательно влияющим на свойства этих наноматериалов. Степень указанной агрегации можно оценить параметром  $\chi$ , определяемым согласно уравнению [9]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}},\tag{9}$$



**Рис. 2.** Зависимость степени агрегации нанонаполнителя, характеризуемой параметром  $\chi$ , от разности размерностей  $\Delta d_f$ для нанокомпозитов ПП/УНТ.

где ф<sub>і/</sub> — относительная доля межфазных областей.

Величину суммы ( $\phi_n + \phi_{ij}$ ) можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left( \phi_n + \phi_{if} \right)^{1.7}.$$
 (10)

На рис. 2 приведена зависимость  $\chi[(\Delta d_f)^3]$  для рассматриваемых нанокомпозитов (такая форма этой зависимости выбрана с целью ее линеаризации). Данные рис. 2 аналитически описываются следующим уравнением:

$$\chi = 0.02 + 1.07 \left(\Delta d_f\right)^3,\tag{11}$$

которая указывает на две специфические особенности взаимосвязи параметров χ и Δd<sub>f</sub>. Во-первых, степень агрегации нанонаполнителя не может быть нулевой и минимальная величина χ для нанокомпозитов ПП/УНТ равна 0.02. Во-вторых, наблюдается очень сильная (кубическая) зависимость степени агрегации углеродных нанотрубок от аффинности компонент нанокомпозита. Эта зависимость объясняется сравнением графиков рис. 1 и 2. Снижение степени аффинности, характеризуемой разностью  $\Delta d_f$ , ослабляет уровень межфазных связей, характеризуемый параметром  $b_{\alpha}$ , которые препятствуют "слипанию" (объединению) отдельных наночастиц в их агрегаты и, как следствие, снижение  $b_{\alpha}$ , обусловленное повышением  $\Delta d_f$ , интенсифицирует процесс агрегации.

Рост  $\Delta d_f$  по мере увеличения содержания углеродных нанотрубок в нанокомпозитах ПП/УНТ обусловлен структурными факторами. Повыше-



**Рис. 3.** Зависимость разности размерностей  $\Delta d_f$  от радиуса кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок  $R_{\rm CNT}$  для нанокомпозитов ПП/УНТ.

ние  $\phi_n$  определяет снижение радиуса кольцеобразных формирований УНТ  $R_{\rm CNT}$  и уменьшает размерность поверхности  $d_{surf}$  указанных формирований согласно уравнению (2) при практически постоянной размерности структуры нанокомпозитов ПП/УНТ  $d_f = 2.74$  [6]. Этот вывод подтверждается данными рис. 3, где приведена зависимость  $\Delta d_f$  ( $R_{\rm CNT}$ ) для нанокомпозитов ПП/УНТ. Как и следовало ожидать, наблюдается снижение  $\Delta d_f$  по мере роста  $R_{\rm CNT}$ , что аналитически можно выразить следующим эмпирическим уравнением:

$$\Delta d_f = 0.89 - 1.28 R_{\rm CNT},\tag{12}$$

где  $R_{\rm CNT}$  снова дается в микрометрах.

Очевидно, что величина  $R_{\rm CNT}$  не может быть нулевой и меньше  $D_{\rm CNT}$ , а ее теоретическое минимальное значение можно оценить из сочетания уравнений (8) и (12). При максимальном значении  $\Delta d_f = 0.68$  минимальная величина  $R_{\rm CNT}$  равна 0.164 мкм, что близко к аналогичной величине этого радиуса 0.208 мкм, полученной в рамках теории перколяции [6]. В свою очередь, величина  $\Delta d_f = 0$  реализуется при  $R_{\rm CNT} = 0.72$  мкм. Это подтверждает структурное происхождение аффинности компонент полимерных нанокомпозитов.

В работе [9] было предложено следующее перколяционное соотношение для определения степени усиления  $E_n/E_m$  полимерных нанокомпозитов:



**Рис. 4.** Сравнение рассчитанной согласно уравнению (14) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПП/УНТ.

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi}\right)^{1.7}.$$
 (13)

Сочетание уравнений (11) и (13) позволяет получить следующее соотношение для оценки степени усиления  $E_n/E_m$  нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{0.02 + 1.07 \left(\Delta d_f\right)^3}\right)^{1.7}.$$
 (14)

Соотношение (14) важно в двух аспектах. Вопервых, оно демонстрирует, что один из наиболее важных показателей полимерных нанокомпозитов, а именно, степень усиления, при фиксированном содержании нанонаполнителя определяется только аффинностью компонент нанокомпозитов. Во-вторых, указанное соотношение указывает способ повышения модуля упругости нанокомпозитов с высокомодульными нанонаполнителями (углеродными нанотрубками, графеном) снижением  $\Delta d_f$ . В настоящее время хорошо известен низкий уровень реализации потенциала указанных нанонаполнителей, который составляет примерно 8% [4]. Максимально достижимый модуль упругости нанокомпозита  $E_n^{\max}$ можно оценить с помощью простого правила смесей [10]:

$$E_n^{\max} = E_{\text{CNT}} \varphi_n + E_m (1 - \varphi_n), \qquad (15)$$

где  $E_{\rm CNT}$  — номинальный модуль упругости углеродных нанотрубок, равный ~1000 ГПа [4].

# Оценки согласно уравнению (15) при $\phi_n = 0.05$

дают  $E_n^{\text{max}}$  или для случая рассматриваемых нанокомпозитов с величиной  $E_m \approx 1$  ГПа  $E_n/E_m \approx 51$ . Оценка величины  $E_n/E_m$  согласно уравнению (14) при  $\varphi_n = 0.05$  и  $\Delta d_f = 0$  дает такое же значение  $E_n/E_m$ . Это означает, что для полной реализации высоких значений модуля упругости УНТ и графена необходимо достижение полной аффинности компонент нанокомпозита или условия  $\Delta d_f = 0$ .

На рис. 4 приведено сравнение рассчитанной согласно уравнению (14) и полученной экспериментально зависимостей степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПП/УНТ. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 3%, что не превышает экспериментальной погрешности определения этого параметра), подтверждающее корректность предложенной в настоящей работе модели.

И в заключение следует отметить следующее обстоятельство. В евклидовом приближении величины  $d_f$  и  $d_{surf}$  постоянны и соответственно равны 3 и 2, т.е.  $\Delta d_f = 1$ . Согласно уравнению (9) это означает отрицательные значения  $\varphi_{if}$ , а согласно уравнению (12) — отрицательные величины  $R_{CNT}$ , что не имеет физического смысла. Поэтому для анализа структуры и свойств полимерных нано-композитов требуется применение методов фрактального анализа.

### выводы

Следовательно, в настоящей работе введен постулат физической или структурной аффинности (сродства) компонент нанокомпозита как разности фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя. Увеличение этой разности (снижение аффинности) существенно уменьшает уровень межфазной адгезии и значительно (в кубической форме) усиливает процесс агрегации нанонаполнителя. Аффинность контролируется структурным фактором, а именно, образованием кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок, т.е. их изгибом. Уровень аффинности, выраженный указанной выше разностью размерностей, полностью контролирует степень усиления или модуль упругости нанокомпозита при фиксированном содержании нанонаполнителя. Реализация высокомодульных нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки требует достижения полной (или близкой к ней) аффинности компонент указанных наноматериалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРАЫ

- 1. *Патрушев Л.И.* В кн.: Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М., Наука, 2004, С. 526–547.
- Paul D.R., Robenson L.M. // Polymer. 2008. V. 49. № 9. P. 3187–3204.
- 3. *Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K.* // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1–25.
- Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
- 5. *Козлов Г.В.* Фрактальная механика полимеров. М., "Спутник +", 2016, 356 с.

- 6. *Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В.* Физикохимия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М., "Спутник +", 2020, 292 с.
- Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск, Наука, 1994. 261 с.
- 8. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М., Наука, 2009. 278 с.
- 9. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. № 2(360). С. 125–129.
- 10. *Ahmed S., Jones F.R.* // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. № 12. P. 4933–4942.

# НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.762;537.523.4

# ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ РАЗРЯДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ОСАЖДЕНИИ АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2022 г. А. А. Бурков\*

ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680042 Россия \*e-mail: burkovalex@mail.ru Поступила в редакцию 20.07.2021 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 06.06.2022 г.

В работе представлены результаты исследования аморфного покрытия на подложке из стали 35, приготовленного электроискровым осаждением в смеси железных гранул с порошком CBCrSiMoW. С ростом длительности разрядов повышалось содержание железа в составе покрытий, что приводило к снижению доли аморфной фазы с 67 до 50 об. %. Аморфное покрытие имело в 23 раза более высокую стойкость к окислению при температуре 700°С по сравнению со сталью 35. Поляризационные испытания образцов в 3.5% растворе NaCl показали возрастание плотности тока коррозии с ростом длительности импульсов выше 200 мкс. Микротвердость покрытий находилась в диапазоне от 399 до 759 HV. Средние значения скорости износа покрытий в условиях сухого скольжения находились в диапазоне от  $1.6 \times 10^{-6}$  до  $10.9 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Hм, что от 4 до 22 раз ниже, чем у стали 35 без покрытия. Наибольший коэффициент трения и скорость изнашивания наблюдались для покрытия, полученного при наиболее длинных импульсах из-за наименьшей концентрации аморфной фазы. Результаты работы покрытий и приемлемого содержания аморфной фазы, находится в диапазоне от 50 до 200 мкс.

*Ключевые слова:* металлические стекла на основе Fe, покрытия, электроискровое легирование, коррозионная стойкость, жаростойкость, износ

DOI: 10.31857/S0044185622050059

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические стекла (МС) – это аморфные металлические материалы, обладающие улучшенными магнитными, электрохимическими, трибологическими и каталитическими свойствами [1-4], а также радиационной-стойкостью, биосовместимостью и нецитотоксичностью [5-7]. Покрытия из МС на основе железа привлекают внимание исследователей и инженеров, поскольку они улучшают твердость, жаростойкость и коррозионную устойчивость стальных изделий [8, 9]. Для получения МС покрытий используются различные технологии, такие как магнетронное напыление, лазерная наплавка, плазменное распыление, гальванику и электроискровое легирование (ЭИЛ) [10-15]. Технология ЭИЛ основана на переносе материала анода на поверхность катода при воздействии множества коротких (~10<sup>-4</sup> с) электрических разрядов. Среди вышеперечисленных методов ЭИЛ характеризуется минимальным тепловым воздействием на материал подложки, не требует дорогостоящего оборудования и поддержания вакуума, а полученные покрытия выгодно отличаются высокой адгезией к подложке за счет металлургической связи покрытия с подложкой [15–18].

Обычно процесс ЭИЛ выполняется на установках, оснащенных ручным держателем электрода. Ранее нами была показана возможность автоматизированного ЭИЛ с использования смеси порошков металлов (W, Mo, Cr) и неметаллов (Si, С, SiB<sub>4</sub>) для осаждения аморфных покрытий с анодом их железных гранул [19]. Железные гранулы и стальная подложка выступали в качестве источника железа для МС. При прохождении разряда между гранулой и подложкой, порошок электростатически зафиксированный на их поверхности вводится в микрованну расплава. Это сопровождается конвективным и диффузионным перемешиванием элементов до гомогенного состояния. Из-за высокой скорости охлаждения материала после прекращения разряда до 105-106 К/с происходит фиксация аморфной структуры из многокомпонентного расплава с высокой стеклообразующей способностью. Известно, что энергия разрядов может оказывать влияние на условия охлаждения

Порошок	ат. %	Элемент	ат. %
Si	5.91	Si	15.27
С	3.49	С	24.03
Mo	20.02	Мо	10.00
Cr	21.7	Cr	19.99
SiB <sub>4</sub>	7.66	В	20.60
WC	41.23	W	10.09

Таблица 1. Состав порошковой смеси

материала при ЭИЛ [17]. Поэтому целью данной работы является исследование влияния длительности разрядных импульсов на структуру и свойства аморфных покрытий, полученных электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с многокомпонентным порошком.

## 2. МЕТОДИКА

Покрытия наносились на подложку из стали 35 в виде цилиндра диаметром 12 мм и высотой 10 мм. В качестве осаждаемого материала использовали порошковую смесь (табл. 1) и гранулы низколегированной стали Ст. 3.

Гранулы получали путем разрезания проволоки диаметром 4  $\pm$  0.2 мм на цилиндры высотой 4  $\pm$  0.2 мм. Исходные порошки имели чистоту не менее 99.5 мас. %. Порошковая смесь была приготовлена путем смешивания порошков в планетарной шаровой мельнице РМ-400 в течение 90 мин в аргоне при скорости вращения 250 об./мин в течение 2 ч. По данным сорбтометра Sorbi-M, после смешивания порошок имел удельную поверхность 3.1 м<sup>2</sup>/г. К железным гранулам добавляли высушенный порошок в концентрации 9 об. %, и все это загружали в стальной контейнер. Схема установки для нанесения покрытий представлена на рис. 1а. Подложка размещалась в центре контейнера. Контейнер устанавливался под углом 45° и соединялся с приводом.

Скорость вращения контейнера составляла 60 об./мин. Подложка была закреплена на стальном стержне, подключенном к отрицательной клемме генератора импульсов, и соединена с приводом, вращающем ее в направлении, противоположном контейнеру, со скоростью 60 об./мин. Положительный вывод генератора был подключен к контейнеру через медные щетки. Генератор импульсов IMES-40 выдавал прямоугольные импульсы тока амплитудой 110 ± 10 А при напряжении 30  $\pm$  5 В, длительностью ( $\tau$ ) в диапазоне 20-500 мкс с частотой 1000 Гц (табл. 2). Аргон подавали в контейнер со скоростью 10 Л мин<sup>-1</sup> для предотвращения процессов окисления на поверхности образцов. Время нанесения каждого покрытия составляло 360 с.

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в Си $K_{\alpha}$ -излучении. Состав покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) Sigma 300 VP, оснащенного спектральным анализатором INCA Energy. Рамановскую микроспектрометрию проводили на приборе InVia Reflex (Renishow, Великобритания). Параметры зонда: лазер 532 нм, выходная мощность 5 мВт при 500 повторах. Электрохимические поляризационные ис-



Рис. 1. Схема ЭИЛ в гранулах с добавлением порошка (а) и прирост массы подложки в зависимости от длительности импульсов после 6 мин ЭИЛ (б).

#### БУРКОВ

Обозначение покрытий	Длительность импульса, мкс	Энергия, Дж	Толщина, мкм
C20	20	0.066	$22\pm9$
C50	50	0.165	$29 \pm 5$
C100	100	0.33	$38 \pm 9$
C200	200	0.66	$39 \pm 7$
C300	300	0.99	47 ± 17
C400	400	1.32	$54 \pm 9$
C500	500	1.65	56 ± 17

Таблица	2.	Электрические	параметры ЭГД	I, обозначение по	крытий и их толщина
			······································	12	F A A A A A A A A A A A A A A A A A A A

пытания проводили в 3.5% растворе NaCl в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата P-2X. В качестве электрода сравнения использовался стандартный хлорсеребряный электрод. Контр-электродом служила платиновая фольга, а в качестве рабочего электрода использовались образцы с покрытием и сталь 35. Площадь контакта образцов с электролитом составляла 1 см<sup>2</sup>. Сканирование проводилось со скоростью 3 мВ/с в диапазоне -1.5-0.5 В. Для обеспечения воспроизводимости результатов было выполнено 5 измерений для каждого образца. Испытания на стойкость к высокотемпературному окислению проводились в муфельной печи при температуре 700°С на воздухе. Общее время тестирования составило 100 ч. Твердость покрытий измеряли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузках 0.5 Н по методу Виккерса. Износостойкость покрытий исследовали согласно ASTM G99-17 при сухом трении скольжения со скоростью 0.47 м/с при нагрузках 10 и 25 Н с использованием диска из быстрорежущей стали M45 твердостью 60 HRC в качестве контртела. Изменение массы образцов контролировали с помощью весов с чувствительностью 0.1 мг.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе электроискрового осаждения покрытий в смеси стальных гранул и порошка СгМоWCBSi наблюдалось увеличение массы подложек в результате осаждения материала гранул и порошка на катод (рис. 16). С увеличением длительности импульсов, посылаемых генератором, средний привес катода монотонно увеличивался почти в десять раз с 1.6 до 15.4 мг/см<sup>2</sup> за 6 мин осаждения. Привес катода  $\Delta m_c$  во время ЭИЛ в гранулах может быть выражен как сумма масс материала гранул  $\Delta m_a$  и порошка  $\Delta m_p$ , перешедшего в микрованну расплава (MB) на поверхности катода, за вычетом эрозии катода  $\varepsilon_c$ :

# $\Delta m_{\rm c} = \Delta m_{\rm a} + \Delta m_{\rm p} - \varepsilon_{\rm c}.$

Как известно,  $\Delta m_a$  увеличивается с увеличением энергии разряда при ЭИЛ [20]. В этом случае, повышение привеса катода происходит за счет увеличения эрозии анода  $\Delta m_a$  и фиксации порошка  $\Delta m_p$ . Величина  $\Delta m_p$  — это масса порошка, закрепленная силами электростатического притяжения на поверхности электродов, равной площади MB.

СЭМ-изображения в режиме обратно отраженных электронов и распределение элементов в поперечном сечении покрытий показаны на рис. 2. Средняя толщина покрытий увеличивалась с 22 до 56 мкм при увеличении длительности разрядных импульсов (табл. 2). В микроструктуре покрытий наблюдалось небольшое количество пор и поперечных трещин. Возникновение поперечных трещин принято объяснять разницей коэффициентов теплового расширения покрытия и подложки [21, 22]. Светлые включения в покрытиях диаметром менее 15 мкм представляют собой карбид вольфрама и металлический молибден, которые не успевают раствориться в металлическом расплаве из-за высокой температуры плавления (рис. 3а, 3б). В слоях подложки, прилегающих к покрытию, видны световые пятна, являющиеся зоной термического воздействия. По данным СЭМ изображений толщина зоны термического влияния не превышала 30 мкм. Таким образом, можно сделать вывод о слабом тепловом воздействии ЭИЛ на подложку.

EDS-анализ покрытий показал равномерное распределение элементов в поперечном сечении покрытий (рис. 26, 2г, 2е). По данным EDS-анализа поверхности покрытий, с увеличением т в диапазоне от 20 до 500 мкс содержание железа в покрытиях увеличивалось с 50 до 67 ат. % на фоне снижения концентрации элементов CrMoWCBSi порошка (рис. 3в). Это объясняется увеличением времени разряда, в течение которого большее количество железа вовлекается в микрованну разря-



**Рис. 2.** СЭМ-изображения (а, в, д) и результаты ЭДС сканирования (б, г, е) поперечного сечения покрытий С20 (а, б); С100 (в, г) и С500 (д, е). Пунктирная линия указывает область сканирования.

да из гранул и подложки. В момент прохождения разряда, порошок, закрепленный на поверхности электрода, равной MB, плавился и смешался с электродным материалом, образуя покрытие. Таким образом, количество порошка, перенесенного в покрытие в результате одного разряда, зависит от диаметра MB. Зависимость диаметра MБ на катоде от  $\tau$  в диапазоне от 20 до 500 мкс хорошо описывается логарифмической зависимостью: при малых  $\tau$  от 20 до 100 мкс диаметр области плавления увеличивался сильно, а выше 100 мкс – незначительно [23]. Соответственно, при  $\tau$  более 100 мкс количество порошка в MB практически не увеличивалось. В то же время при увеличении  $\tau$  от 100 до 500 мкс глубина проплавления подложки в зоне действия разряда увеличивалась и, соответственно, увеличивалась концентрация железа в MB. Этим объясняется наблюдаемое снижение концентрация элементов порошка в покрытии при увеличении  $\tau$  выше 100 мкс.

Результаты рентгенофазового анализа исходной порошковой смеси и покрытия С100 показаны на рис. 5. Рефлексы карбида вольфрама, молибдена, хрома, кремния и графита наблюдались БУРКОВ



Рис. 3. ЭДС спектры участков покрытия точка 1 (а) и точка 2 (б) на рис. За, а также концентрации металлов и кремния, согласно ЭДС-анализу поверхности покрытия в зависимости от т (в).



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы многокомпонентного порошка и покрытия C100 (a), а также фазовый состав нанесенных покрытий по данным РФА (б).

в рентгеновском спектре CrMoWCBSi порошка (рис. 4а).

На дифрактограмме покрытия видно характерное гало в диапазоне углов  $2\theta = 35^{\circ}-55^{\circ}$ , что означает наличие аморфной фазы. Кроме того, в спектрах покрытий наблюдались узкие Брэгговские рефлексы, соответствующие  $\alpha$ Fe от подложки, а также карбиду вольфрама и молибдену. Наличие фаз WC и Мо в покрытиях согласуется с данными СЭМ и ЭДС-анализа (рис. 2a; 3a, 3б) и объясняется их высокими точками плавления. Доля аморфной фазы по данным рентгеноструктурного анализа обычно рассчитывается как отношение суммы площадей гало к сумме площадей гало и острых Брэгговских рефлексов [24, 25]:

$$V_{\rm Amor} = \frac{\Sigma A_{\rm Amor}}{\Sigma A_{\rm Amor} + \Sigma A_{\rm Cryst}}$$

где  $V_{Amor}$  — объемная доля аморфной фазы,  $A_{Cryst}$  и  $A_{Amor}$  — площади кристаллических рефлексов и аморфных гало соответственно. Из расчета следует, что доля аморфной фазы в покрытиях составляла от 50 до 67 об. % (рис. 46). Наибольшая доля аморфной фазы наблюдалась в покрытиях, полученных при низкой  $\tau$ . Это можно объяснить действием двух факторов: стеклообразующей спо-



**Рис. 5.** Поляризационные кривые стали 35 и аморфных покрытий в 3.5% растворе NaCl (а) и спектр комбинационного рассеяния поверхности образца C100 после испытаний (б).

собностью и скоростью охлаждения. Во-первых, с увеличением длительности импульса покрытия обогащаются железом (рис. 3в), что снижает их стеклообразующую способность. Во-вторых, с уменьшением  $\tau$  скорость движения фронта затвердевания в микрованне расплава после завершения разряда увеличивается, поскольку меньше объемный нагрев подложки.

Потенциодинамические поляризационные испытания проводились в 3.5% водном растворе NaCl для изучения коррозионной стойкости стали 35 с MC покрытиями (рис. 5а). Плотность тока коррозии ( $I_{corr}$ ), потенциал коррозии ( $E_{corr}$ ) и сопротивление поляризации ( $R_p$ ) были рассчитаны путем экстраполяции катодных и анодных наклонов Тафеля с использованием метода Штерна-Гири (табл. 3). Результаты испытания покрытий показали снижение потенциала коррозии на 19– 43% и плотности тока до 2.17 раз и повышение сопротивления поляризации до 6.9 раз по сравнению со сталью 35. Это можно объяснить аморфной структурой покрытий [26, 27]. Кроме того, хром, кремний и вольфрам, входящие в состав аморфных покрытий, могут улучшить их коррозионные свойства в 3.5% растворе NaCl [28]. Это связано с барьерными свойствами оксидных пленок, образующихся на поверхности покрытия при взаимодействии с электролитом. При увеличении  $\tau$  от 200 до 500 мкс  $E_{\rm corr}$  уменьшался, а  $I_{\rm corr}$ увеличивался. Покрытие C500 показало самый высокий ток коррозии и самые низкие значения  $E_{\rm corr}$  и  $R_{\rm p}$ . Это объясняется увеличением концентрации железа в покрытиях с увеличением  $\tau$ , поскольку известно, что с уменьшением концентрации аморфной фазы коррозионная стойкость аморфно-нанокристаллических композитов ухудшается [29].

Рамановская спектроскопия поверхности покрытия C100 после поляризационного тестирования показала присутствие  $Fe_2O_3$  (217, 279 и 597 см<sup>-1</sup>) вместе с небольшим количеством  $Fe_3O_4$  (390 см<sup>-1</sup>), SiO<sub>2</sub> (479 см<sup>-1</sup>) и MoO<sub>2</sub> (660 см<sup>-1</sup>), которые являются нерастворимыми продуктами коррозии

Таблица 3. Коррозионные параметр	ы образцов
----------------------------------	------------

Параметр	сталь 35	C20	C50	C100	C200	C300	C400	C500
$E_{\rm corr}, {\rm V}$	-0.98	-0.68	-0.77	-0.71	-0.74	-0.81	-0.79	-0.82
$I_{\rm corr}$ , µA cm <sup>-2</sup>	121.8	85.0	56.1	76.1	60.6	98.5	111.1	171.7
<i>R</i> <sub>p</sub> , kOhm	14.8	38.7	89.8	49.2	46.9	76.9	101.9	31.2

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022



**Рис. 6.** Циклическая жаростойкость покрытия C100 по сравнению со сталью 35 при температуре 700°С (а), рентгеновская дифрактограмма (б) и спектры комбинационного рассеяния поверхности покрытия после испытания на жаростойкость (в).

аморфной фазы во время испытаний в 3.5% растворе NaCl (рис. 56).

На рис. 6а показана кинетика изменения массы образца С100 и стали 35 при температуре 700°С на воздухе. За 100 ч испытаний образец с покрытием подвергся окислению в 23 раза меньше, чем сталь 35, из-за ограничения контакта кислорода с подложкой. На рис. 6б показан участок рентгеновского спектра покрытия С100 после испытания на жаростойкость. В соответствии с ним, прирост образца обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образца в виде оксида железа(III) в модификации гематита. Помимо гематита, на дифракционной картине наблюдались рефлексы  $\alpha$ Fe, что указывает на небольшую толщину оксидного слоя, через который проникает рентгеновское излучение. Рамановская спектроскопия оксидного слоя также показала присутствие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (216, 279 и 592 см<sup>-1</sup>) (рис. 6в). Кроме того, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (390 см<sup>-1</sup>) наблюдается вместе с небольшим количеством SiO<sub>2</sub> (485 см<sup>-1</sup>). SiO<sub>2</sub> указывает на коррозию аморфной фазы в процессе



**Рис. 7.** СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия C100 после испытания на циклическое окисление при увеличении:  $250 \times (a)$ ,  $2500 \times (b)$ ;  $1200 \times (r)$ ; и ЭДС спектр точки 3 (в).

высокотемпературного окисления. Известно, что существенную роль в высокой жаростойкости МС покрытий играет кремний, оксид которого обладает высокими барьерными свойствами [30, 31].

Изображение поперечного сечения покрытия С100 после испытания на жаростойкость показывает, что оксидный слой формируется на стальной подложке фрагментарно в самых тонких местах покрытия (рис. 7а). На микрофотографии фрагмента покрытия (рис. 7б) видно, что оксидный слой продолжает расти под покрытием и в наиболее богатых железом местах покрытия.

Примечательно, что оксидный слой практически не образуется поверх покрытия, что подтверждает высокую стойкость к окислению сформированного аморфного слоя. Данные ЭДС анализа показывают значительно более низкую концентрацию Cr, Mo и Si по сравнению с железом в оксидном слое (рис. 7г). Это означает слабое участие материала покрытия в образовании окалины. Важно отметить, что тонкие поперечные трещины в покрытии не вызывают очагов окисления, как показано на рис. 7в.

Испытания покрытий на микротвердость показали, что для большинства образцов средние значения твердости находились в диапазоне от 617 до 759 HV (рис. 8а). В целом наблюдалась тенденция к снижению твердости покрытия с увеличением т. Так, средняя твердость покрытия С500 составила 399 HV. Согласно литературным данным, твердость большинства МС на основе Fe находится в диапазоне от 430 до 1200 HV [32–44]. Таким образом, твердость разработанных покрытий соответствует МС близкого состава.

Средние значения коэффициента трения покрытий составляли от 0.67 до 0.94 при нагрузке 25 Н и от 0.62 до 0.69 при 70 Н (рис. 86, 8в). Полученные значения укладываются в диапазон коэффиБУРКОВ



**Рис. 8.** Зависимость микротвердости покрытий от длительности импульса (а), коэффициент трения покрытий при нагрузках 25 (б) и 70 H (в), износ покрытий по сравнению со сталью 35 (г).

циентов трения для большинства МС покрытий на стальной подложке. Для большинства покрытий коэффициент трения был на 15–25% ниже, чем для стали 35. При обеих нагрузках наибольший коэффициент трения наблюдался для покрытия С500 мкс. Это можно объяснить низкой твердостью данного покрытия из-за высокого содержания железа.

Результаты испытаний покрытий на износ при нагрузках 25 и 70 H представлены на рис. 8г. Средние значения скорости износа покрытий находились в диапазоне от  $1.6 \times 10^{-6}$  до  $10.9 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Hм. По-

крытие C20, нанесенное при самой низкой т, показало относительно высокую скорость износа, что может быть объяснено его малой толщиной, вследствие чего оно быстро изнашивалось. Наибольшая скорость износа наблюдалась у покрытия C500 при обеих нагрузках. Это связано с высоким содержанием железа в его составе и низкой твердостью. Скорость износа покрытий C50–C400 имела близкие значения в диапазоне от 1.6 × 10<sup>-6</sup> до 3 × 10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/Нм при нагрузке 25 H и от 3.6 × 10<sup>-6</sup> до 4.7 × 10<sup>-6</sup> мм<sup>3</sup>/Нм при 70 H. Защитный эффект покрытий определяется как отношение скорости износа материала подложки к скорости износа покрытия. Как показано на рис. 8г, защитный эффект приготовленных ЭИЛ покрытий находился в диапазоне от 4 до 22. Исходя из данных за последние годы [32–44], скорость износа при сухом скольжении представленных MC покрытий находилась в широком диапазоне  $2.7 \times 10^{-6}$ –373  $\times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм, а защитный эффект от 0.54 до 6. Таким образом, данные по износостойкости полученных аморфных покрытий являются одними из лучших среди ранее опубликованных результатов.

#### выводы

Приготовлено аморфное покрытие на стали 35 новым методом электроискрового осаждения в смеси железных гранул с порошком CBCrSiMoW. Установлено, что в структуре покрытия преобладает аморфная фаза. При увеличении длительности импульса разряда доля аморфной фазы в составе покрытий уменьшалась с 67 до 50 об. %. Это связано как с ухудшением стеклообразующей способности материала покрытия из-за обогащения железом, так и с уменьшением скорости охлаждения материала из-за объемного нагрева подложки. Осажденное покрытие характеризуется высокой стойкостью к окислению при температуре 700°С. Оксидная окалина образовывалась фрагментарно на стальной подложке в наиболее богатых железом местах покрытия и не обнаруживалась на поверхности покрытия. Микротвердость покрытий находилась в диапазоне от 399 до 759 HV. Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0.62 до 0.94. Средние значения скорости изнашивания покрытий находились в диапазоне от  $1.6 \times 10^{-6}$  до  $10.9 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм, что в 4–22 раза ниже, чем у стали 35. Покрытие, полученное при наиболее длинных импульсах, имело наименьшую твердость и износостойкость, а также самый высокий коэффициент трения за счет малой концентрации аморфной фазы.

### СПИСОК ЛИТЕКРАТУРЫ

- Masood A., Belova L., Ström V. // J. Magnetism and Magnetic Materials. 2020. V. 504. P. 166667.
- Cherkezova-Zheleva Z. et al. // Hyperfine Interactions. 2020. V. 241. № 1. P. 1–12.
- Ji L. et al. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2020. V. 145. P. 109546.
- Zhang Q. et al. // J. Materials Science & Technology. 2021. V. 61. P. 159–168.
- Suo Y. et al. // Fusion Engineering and Design. 2020. V. 157. P. 111635.
- 6. Schroers J. et al. // Jom. 2009. V. 61. № 9. P. 21–29.

- Wang Y.B. et al. // Materials Science and Engineering: C. 2012. V. 32. № 3. P. 599–606.
- Ibrahim M.Z. et al. // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 392. P. 125755.
- 9. *Wang H. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2020. V. 250. P. 123091.
- Lee J., Liou M. L., Duh J. G. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 310. P. 214–222.
- 11. *Koga Y. et al.* // Materials Transactions. 2017. V. 58. Nº 10. P. 1444–1450.
- 12. *Chen W. Y. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 389. P. 125636.
- Бурков А.А., Зайцев А.В., Сюй А.В., Зайкова Е.Р., Каминский О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 72–78.
- 14. *Бурков А.А., Кулик М.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 667–672.
- Cadney S., Brochu M. // Intermetallics. 2008. V. 16. № 4. P. 518–523.
- Николенко С.В., Сюй Н.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 543–549.
- 17. *Felix L.M., Kwan C.C.F., Zhou N.Y.* // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. V. 50. № 9. P. 4223–4231.
- 18. *Kayali Y., Talas S.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. V. 57. P. 106–112.
- Бурков А.А. // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2019. V. 21. № 4. Р. 19–30.
- 20. *Ribalko A.V., Sahin O.* // Surface and coatings technology. 2006. V. 201. № 3–4. P. 1724–1730.
- 21. Zhang J. et al. // Transactions of the China Welding Institution. 2009. V. 30. № 12. P. 17–20.
- 22. Salmaliyan M., Ghaeni F.M. // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 321. P. 81–89.
- 23. *Pyachin S.A. et al.* // Russian Physics Journal. 2019. V. 61. № 12. P. 2236–2243.
- Shkodich N.F. et al. // J. Alloys and Compounds. 2018. V. 741. P. 575–579.
- Cheng J. et al. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 716. P. 88–95.
- Guo R. Q. et al. // Corrosion Science. 2011. V. 53. № 7. P. 2351–2356.
- 27. *Li S. et al.* // Materials Science and Engineering: C. 2015. V. 52. P. 235–241.
- Sagasti A., Lopes A.C., Lasheras A. et al. // AIP Advances. 2018. V. 8. P. 047702.
- Coimbrão D.D., Zepon G., Koga G.Y. et al. // Alloys Compd. 2020. V. 826. P. 154123.
- Garip Y., Ozdemir O. // Alloys Compd. 2019. V. 780. P. 364–377.
- 31. *Matsushita J.-I., Satsukawa T., Iwamoto N., Wang X., J. et al.* // Mater. Sci. Forum 2016. V. 868. P. 38–42.
- 32. *Wang G. et al.* // J. Iron and Steel Research International. 2016. V. 23. № 7. P. 699–704.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

- 33. *Hong W. U. et al.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2016. V. 26. № 6. P. 1629–1637.
- 34. *Paul T. et al.* // Lasers in Manufacturing and Materials Processing. 2015. V. 2. № 4. P. 231–241.
- *Zhang H. et al.* // J. non-crystalline solids. 2014. V. 406. P. 37–44.
- 36. *Liu L., Zhang C. //* Thin Solid Films. 2014. V. 561. P. 70–86.
- 37. An Y. et al. // Vacuum. 2014. V. 107. P. 132-140.
- Yugeswaran S. et al. // J. alloys and compounds. 2013. V. 551. P. 168–175.

- 39. Zhang C. et al. // Intermetallics. 2012. V. 29. P. 80-85.
- 40. Guo R. Q. et al. // Intermetallics. 2012. V. 30. P. 94-99.
- 41. *Li X. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2020. V. 537. P. 120018.
- 42. *Nayak S. K. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2020. V. 825. P. 154120.
- 43. *Liang D. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 387. P. 125535.
- 44. Ji X. et al. // Wear. 2019. V. 438. P. 203113.

# НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

# ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНОГО ТИТАНА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

## © 2022 г. А. И. Малкин<sup>1,</sup> \*, А. А. Фомкин<sup>1</sup>, Р. Х. Залавутдинов<sup>1</sup>, В. А. Клюев<sup>1</sup>, Н. Н. Лознецова<sup>1</sup>, Д. А. Попов<sup>1</sup>, Ю. П. Топоров<sup>1</sup>, В. А. Школин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31. стр. 4, Москва, 117091 Россия

> \*e-mail: mlkn@list.ru Поступила в редакцию 30.04.2021 г. После доработки 28.04.2022 г. Принята к публикации 11.05.2022 г.

Исследованы адсорбционные свойства порошков титана с эффективными размерами частиц 18—32 мкм, механоактивированных на планетарной шаровой мельнице в защитной атмосфере *н*-гексана при разных временах активации. Установлено, что показатели величины удельной поверхности, константы Генри, емкости монослоя, размера частиц для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min—max) значения активации. При этом теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбции стандартного пара бензола зависят от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами бензола и от степени механоактивации порошка титана. Обнаружено, что при всех временах механоактивации заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Перемена знака теплоты адсорбции с эндотермического на экзотермический для всех порошков соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор. Обнаруженный эффект отрицательности теплоты адсорбции в начальной области заполнений поверхности активированных порошков титана объясняется эндотермическим вкладом адсорбционной деформации расширения частиц порошка, имеющих поверхностные нанотрещины.

*Ключевые слова:* механоактивация, титан, порошки, поверхность, адсорбция, энергетика адсорбции **DOI:** 10.31857/S0044185622050163

## введение

Механическое активирование металлов находит все более широкое применение в современной технике [1, 2]. Особенно перспективным является использование механоактивации для изменения физико-химических свойств порошкообразных металлов, применяемых в качестве компонентов или наполнителей композиционных материалов. Эффект механоактивации в этом случае зависит не только от изменения объемных свойств металла, но и от степени изменения поверхностных, в том числе адсорбционных, свойств частиц порошкообразного материала.

Ранее при исследовании механоактивированного в планетарной мельнице порошкообразного вольфрама было показано, что механоактивация не только изменяет объемные свойства металла, но и изменяет концентрацию поверхностных адсорбционно-активных центров и их энергетические характеристики [3]. Благодаря этому механоактивированный вольфрам обладает повышенной адсорбционной активностью.

Однако процесс механоактивации вольфрама в мельнице специфичен. Из-за высокой твердости вольфрама процесс активации, как правило, сопровождается не только измельчением частиц, но и налипанием на поверхность частиц намола из менее твердого материала стенок камеры и шаров активатора. В то же время исследования авторов [4] показали, что механоактивация в планетарных мельницах пластичных металлов, таких, как алюминий, титан, не сопровождается образованием сушественного намола, а характер изменения объемных микрокристаллических свойств отличается от характера структурных изменений вольфрама. Поверхностные свойства таких металлов после механоактивации недостаточно изучены.

В связи с этим исследования характера изменения при механоактивации поверхностных и, в частности, адсорбционных свойств металлов, более пластичных, чем вольфрам, представляются актуальными и важными как в фундаментальном, так и прикладном аспектах. В настоящей работе исследованы физико-химические поверхностные свойства порошкообразного титана, подвергнутого механической активации с помощью планетарной мельницы. При этом для установления природы изменений изучены и некоторые объемные физико-химические свойства частиц металла.

## МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Объект исследования

В качестве исследуемого материала использовали порошок титана марки ПТМ (ТУ 14-22-57-92), со средним размер частиц по данным электронной микроскопии и седиментационного анализа 20–30 мкм. Отметим, что твердость титана существенно (в 3.0–3.5 раза) ниже твердости вольфрама [5].

#### Механическая активация

Механическую активацию осуществляли в активаторе типа АГО-2У, представляющем собой двухбарабанную шаровую планетарную мельницу [6]. Конструкция активатора обеспечивает непрерывное охлаждение вращающихся барабанов проточной водой, что предотвращает сильный нагрев обрабатываемого порошка.

В экспериментах использовали специально подобранный режим активации, обеспечивавший проявление наибольшего эффекта влияния активации на свойства металлов, а именно: шаровая загрузка — 200 стальных шаров диаметром 6 мм. загрузка обрабатываемого порошка – 10 г, время обработки – 3–50 мин. Подобранная скорость вращения размольных барабанов (1700 об./мин) обеспечивала реализацию действующих на частицы ускорений до 100 g. Для устранения проявления пирофорного эффекта, активация осуществлялась в среде жидкого н-гексана (10-15 г на загрузку). Отметим, что специально проведенные исследования [7] не обнаружили на поверхности механоактивированных в среде н-гексана порошков, после их высушивания в атмосфере, органических молекул.

#### Седиментационный анализ порошков

Изменение гранулометрического состава порошков под воздействием механоактивации оценивали по результатам седиментационного анализа стандартным методом [8].

#### Рентгеноспектральный микроанализ титанового порошка

Рентгеноспектральный микроанализ титановых порошков проводился на микроанализаторе КАМЕ-БАКС (Франция) с использованием Si(Li)-твердотельных детекторов (при энергии первичного электронного пучка — 15 кэВ и токе электронов на образце — 1.5 нА)

При определении массовой толщины окисленного слоя титана использовалась программа для расчета оксидных пленок, учитывающая поглощение характеристического рентгеновского излучения элементов, входящих в оксид и в состав подложки. В качестве эталона был выбран диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). При вычислении толщины окисленного слоя предполагалось, что он состоит из оксида титана TiO<sub>2</sub>, имеющего плотность  $\rho = 4.20$  г/см<sup>3</sup>.

#### Морфология титанового порошка

Морфология титанового порошка изучалась с помощью растрового электронного микроскопа, которым оснащен микроанализатор КАМЕБАКС. Микрофотографии во вторичных электронах (при увеличении до 2000) снимались с порошков, насыпанных на проводящую липкую ленту.

#### Адсорбционные исследования

Характер изменения структурно-энергетических свойств поверхности частиц титана при механоактивации, определяли по адсорбции стандартного пара бензола, которую измеряли гравиметрическим методом на изготовленной в ИФХЭ РАН адсорбционной вакуумной установке, оснащенной электронными весами высокой чувствительности [9].

В опытах использовали бензол марки "Хроматографически чистый". Давление насыщенного пара бензола при 293 К составляло 10.0436 кПа [10].

Погрешность определения адсорбции составляла  $\pm 1\%$  с доверительной вероятностью 0.95.

Испытуемый порошок подвергали предварительному термовакуумному обезгаживанию в течение 8 час при 400 К в вакууме до остаточного давления 0.1 Па. После этого измеряли равновесную адсорбцию паров бензола на поверхности частиц порошков при температурах 293 и 313 К. По полученным изотермам адсорбции с использованием метода БЭТ [11] для каждого испытуемого образца определяли адсорбционную емкость монослоя бензола  $a_m$ , рассчитывали число адсорбционных центров N и удельную площадь поверхности порошков по методу БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механоактивация изменяет не только размер и форму частиц, но и рельеф и микрошероховатость их поверхности. Это наглядно следует из сопоставления электронно микроскопических снимков порошков (рис. 1) исходного Ti-0 (а) и Ti-15 (б), активированного при времени активации 15 мин.

Из рис. 1 следует, что по сравнению с исходным порошком титана (Ti-0), механоактивированный образец (Ti-15) после обработки имеет более шероховатую поверхность и конгломерированный вид.

Спектры рентгеновского микроанализа титановых порошков Ti-0 и Ti-15 после его обработки в активационной камере в течение 15 мин представлены соответственно на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что в составе порошков титана содержится в основном титан и небольшое количество поверхностного окисла  $TiO_2$ . В спектре рис. 2б (Ti-15) присутствует также небольшое количество углерода, вероятно оставшегося на поверхности частиц при механоактивации порошка титана в атмосфере *н*-гексана вследствие его разложения. Следует отметить, что рентгеноспектральный анализ поверхности частиц свидетельствует также о загрязнении порошка в процессе активации при длительности, превышающей 10 мин, железом Fe за счет фрикционного переноса со стенок стальной камеры активатора.

При этом масса намола достигала величины 0.6 мас. % для порошка титана механоактивированного в течение 15 мин (Ti-15) и 0.9 мас. % при активации в течение 21 мин (Ti-21).

В табл. 1 представлены результаты седиметационного анализа порошков исходного и активированных порошков титана.

Хотя результаты седиментационного анализа из-за анизометричной формы частиц дают лишь косвенную информацию о гранулометрическом состоянии порошка, однако по данным табл. 1 заметно проявляется зависимость распределении частиц по размерам от времени процесса механоактивации титана ПТМ. Зависимость среднего размера частиц титана от времени механоактивации представлена на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что с увеличением времени механоактивации τ, эффективный раз-





**Рис.** 1. Электронномикроскопические снимки: (а) исходного (Ti-0) и (б) активированного (Ti-15) порошков титана.

мер частиц титана сначала падает с 30 мкм (Ti-0) до 24 мкм при  $\tau = 12-15$  мин (Ti-15), а затем растет до исходного значения (D = 32 мкм).

Рост средних размеров частиц титана при больших временах механоактивации может быть

Таблица 1. Средние размеры частиц по результатам седиментационного анализа порошков исходного и активированного титана

Образец	Время активации, t, мин	Средний размер частиц титана, <i>D</i> , мкм	Дисперсия
Ti-0	0	30	3
Ti-3	3	18	2
Ti-9	9	28	4
Ti-12	12	24	3
Ti-15	15	24	3
Ti-18	18	28	3
Ti-63	63	32	4



**Рис. 2.** Рентгенограммы порошков титана: (а) исходный образец Ti-0 (ПТМ); (б) механоактивированный образец титана Ti-15.

связан с агломерацией частиц Ті при размоле, а также агломерацией частиц Ті с металлической крошкой из стенок мелющих барабанов.

Исследование адсорбционных свойств исходных и механоактивированных порошков титана дает важную информацию об изменении энергетики и структуры их поверхности при активации. В связи с этим исследовали адсорбцию стандартного пара бензола на порошках титана при температурах 293 и 313 К.

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции паров бензола, при температуре 293 К, как на исходном порошкообразном титане Ti-0, так и на порошках, подвергнутых механоактивации разной продолжительности.

Как следует из рис. 4 изотермы адсорбции бензола на всех порошках при 293 К имеют практически одинаковый вид: адсорбция резко растет в начальной области, в средней области давлений 7—8 кПа происходит насыщение, а затем резкий рост, связанный с возможной конденсаций в межчастичном пространстве и нанотрещинах при давлениях, стремящихся к давлению насыщения бензола. Уровни адсорбции в средней, пологой области изотерм адсорбции, зависят от времени активации. Изотермы адсорбции относятся к изотермам типа II по классификации YUPAC [12].



**Рис. 3.** Зависимость среднего размера частиц титана D от времени механоактивации  $\tau$  порошка ПТМ. Значки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация.



**Рис. 5.** Изотерма адсорбции бензола при 293 К на образце Ті-0 в координатах уравнения БЭТ. Символы — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация.

Следует отметить, что начальные области всех зафиксированных изотерм адсорбции до относительного давления  $p/p_0 < 0.3$  хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах уравнения БЭТ [11]:

$$\frac{p/p_0/(a(1-p/p_0))}{=1/(a_mC)+(C-1)(p/p_0)/(a_mC)},$$
(1)

где p — давление;  $p_0$  — давление насыщенного пара;  $a_m$  — емкость монослоя; C — энергетическая константа, определяемая как отношение констант равновесия в первом слое и при конденсации пара адсорбтива. Применение (1) позволяет определить удельную площадь поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  механоактивированных порошков титана. На



**Рис. 4.** Зависимость адсорбции (a, ммоль/r) бензола от давления паров (p, кПа) при 293 К на образцах титана: исходном (Ti-0) и механоактивированных: 1 - Ti-3; 2 - Ti-9; 3 - Ti-15; 4 - Ti-18; 5 - Ti-63. Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.



**Рис. 6.** Изотерма адсорбции бензола при 293 К на образце Ті-15 в координатах уравнения БЭТ. Символы — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация.

рис. 5 и 6 в координатах уравнения БЭТ приведены изотермы адсорбции бензола на исходном Ti-0 и одном из наиболее активированных (табл. 2) порошков титана, Ti-15 при 293 К.

Свободные члены уравнений аппроксимации изотерм адсорбции в линейных координатах уравнения БЭТ (показанных в полях рис. 5 и 6) являются комплексной характеристикой, связанной с емкостью адсорбционного монослоя и чистой теплотой адсорбции [11]. Из уравнений аппроксимации экспериментальных точек на рис. 5, 6 следует, что порошок титана Ti-15 является значительно более адсорбционно активным по сравнению с исходным порошком. Рассчитанные по изотермам адсорбции бензола величины

#### МАЛКИН и др.

_,						
Образец	τ, мин	$S_{\rm БЭТ},  {\rm M}^2/{\rm \Gamma}$	$K_{\Gamma}$ , ммоль/(г кПа)	<i>а<sub>m</sub></i> , ммоль/г	$N \times 10^{18}, 1/r$	<i>В</i> , нм
Ti-0	0	0.67	$1.86 \times 10^{-3}$	0.0027	1.62	5
Ti-3	3	0.61	$2.69 \times 10^{-2}$	0.0025	1.50	4
Ti-9	9	0.98	$8.49 \times 10^{-2}$	0.0040	2.41	8
Ti-15	15	1.36	$3.18 \times 10^{-1}$	0.0056	3.37	5
Ti-18	18	0.41	$6.49 \times 10^{-2}$	0.0017	1.03	6
Ti-63	63	0.50	$1.89 \times 10^{-3}$	0.0021	1.25	
	1			1		

**Таблица 2.** Параметры адсорбции бензола на поверхности порошков активированного титана при температуре 293 К

В таблице:  $\tau$  – время механоактивации,  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность по БЭТ  $K_{\Gamma}$  – константа Генри,  $a_m$  – емкость монослоя; N – число адсорбционных центров на грамм порошка, B – толщина оксидной пленки.

удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$ , значения параметров адсорбции и числа адсорбционных центров, исследованных образцов приведены в табл. 2. При расчетах площадь, занимаемая молекулой бензола на поверхности при 293 К, принималась равной 40.0 Å<sup>2</sup> [13].

Анализ поведения изотерм адсорбции бензола в зависимости от времени механоактивации порошков титана, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что при механоактивации происходит изменение их удельной поверхности  $S_{\rm БЭТ}$ (рис. 7). Причем  $S_{\rm БЭТ}$  порошков изменяется сложным образом.

При малых временах механоактивации, до 12– 15 мин,  $S_{\text{БЭТ}}$  растет с 0.67 до 1.36 м<sup>2</sup>/г, затем падает и принимает близкое к начальному значение 0.50 м<sup>2</sup>/г при  $\tau = 63$  мин.



**Рис.** 7. Зависимость удельной поверхности механоактивированных порошков титана от времени активации. Знаки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация.

Интересно, что средние размеры D механоактивированных частиц титана (табл. 1) изменяется симбатно удельной поверхности  $S_{\rm БЭТ}$  (табл. 2). Минимальному размеру частиц активированного никеля D соответствует максимальная удельная площадь поверхности  $S_{\rm БЭТ}$  при временах активации 12–15 мин.

Изменение адсорбционной активности поверхности механоактивированных порошков титана особенно наглядно видны когда результаты измерений (изотермы адсорбции) представляются в полулогарифмических координатах  $a = f(\ln p)$ . На рис. 8, 9 эти изотермы представлены как для исходного Ti-0, так и для наиболее активного порошка титана Ti-15.

Сопоставление кривых, приведенных на рис. 8 и 9 свидетельствует о том, что изотермы адсорб-



**Рис. 8.** Изотермы адсорбции бензола на образце исходного порошка титана Ti-0 (ПТМ) при температурах *1* – 293 и *2* – 313 К. Символы – эксперимент, сплошные линии – аппроксимация.



**Рис. 9.** Изотермы адсорбции бензола на образце механоактивированного порошка титана Ti-15 при температурах 293 К (*1*) и 313 К (*2*) Символы — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация.

ции бензола на исходном и активированном порошках близки по форме, но отражают более высокую активность поверхности Ti-15 по сравнению с Ti-0. В связи с этим возникает вопрос о влиянии на адсорбционную активность возможного изменения толщины оксидных пленок, образующихся на поверхности частиц при и после активации. Специальные исследования, результаты которых приведены в табл. 2, показали, что резкого увеличения толщины оксидных пленок на активированных образцах металла не наблюдается. Измеренная на исходном порошке толщина оксида составила 5 нм, а толщина пленок на активированных порошках изменялась от 4 до 8 нм. Причем корреляция между характерами изменения толщины оксида и адсорбционной активностью не наблюдается. Например, толщины оксида у образцов Ti-0 и Ti-15 оказались одинаковыми (по 5 нм).

Отличительной особенностью активированных и неактивированных порошков титана является необычный рост адсорбции с ростом температуры в изобарных условиях при давлениях меньших  $\ln p \approx 1.39$  ( $p = 4 \ \kappa \Pi a$ ). Однако в области давлений выше  $\ln p \approx 1.39$  происходит инверсия адсорбционной активности и на всех образцах порошков титана при повышении температуры от 293 до 313 К адсорбция бензола падает в соответствии с фундаментальными закономерностями физической адсорбции. Из данных рис. 8, 9 и табл. 2 следует, что необычный ход температурной зависимости адсорбции бензола на поверхности порошков титана характерен для области начальных давлений бензола и коррелирует с областью, соответствующей заполнению адсорбционного монослоя. После завершения заполнения адсорбционного монослоя, продолжающаяся адсорбция приводит к образованию полислоев, ко-



**Рис. 10.** Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции бензола на исходном 1 - Ti-0 и механоактивированном 2 - Ti-15 порошках титана от величины адсорбции.

торые заполняются в соответствии с общими закономерностями физической адсорбции. Возможной причиной увеличения адсорбционной активности образцов по бензолу при давлениях ниже 4 кПа может быть изменение пористой структуры поверхности механоактивированных образцов с ростом температуры. Наиболее вероятной причиной может быть развитие пористой структуры порошков титана – расширение наноразмерных трещин, возникающих при механоактивации порошков за счет нарастания внутреннего давления адсорбированного бензола в порах и адсорбционной деформации частиц титана [14]. Этот эффект, вероятно, также приводит к изменению мезопористой части структуры – расширению мезопор, понижению энергии адсорбции и падению адсорбционной активности при высоких относительных давлениях (более ~4 кПа). Поэтому с ростом температуры предельная адсорбция бензола на исходных и механоактивированных порошках падает.

#### Изостерическая теплота адсорбции

Изменение пористой структуры порошков механоактивированного титана при адсорбции бензола сказывается на дифференциальной мольной теплоте адсорбции. По изотермам адсорбции 293 и 313 К, представленным на рис. 8, 9, рассчитали дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции [15] бензола для образцов Ti-0 и Ti-15 по уравнению

$$Q_{st} = -R \left( d \ln p / d \left( 1 / T \right) \right)_a, \tag{2}$$

где *R* — универсальная газовая постоянная; *a* — адсорбция, *P* — давление, *T* — температура.

Результаты расчетов в виде кривых зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции представлены на рис. 10.

Как следует из рис. 10 теплота адсорбции в начальной области до lnp ≈ 1.39 (4 кПа) (см. рис. 7, 8) отрицательна, проходит через ноль и принимает положительные значения при давлениях больше  $\ln p \approx 1.39$  (4 кПа). Необычность, отрицательность теплоты адсорбции в начальной области заполнений поверхности механоактивированных порошков титана, вероятно связана с эндотермическим вкладом энергии деформации расширения частиц порошка – адсорбционной деформации, превалирующей над энергией физической адсорбции. Однако, по мере роста адсорбции, заполнения пор – нанотрещин и образования монослоя, эндотермический вклад уменьшается и система переходит в область экзотермических эффектов. Сравнение теплот адсорбции бензола на образцах Ti-0 и Ti-15 и констант Генри  $K_{\Gamma}$  в табл. 2 показывает, что энергия адсорбции поверхности порошков титана при механоактивации существенно возрастает. Особенно это заметно в области начальных заполнений. Механоактивация порошка Ti-15 приводит к значительному расширению области высокой активности поверхности порошка титана a = (0.002 - 0.006) ммоль/г, по сравнению с активностью a = (0.001 - 0.003) ммоль/г для порошка Ті-0.

Приведенные данные на рис. 10 для исходного Ti-0 и активированного порошка Ti-15 свидетельствуют о существенном изменении величины начальной теплоты адсорбции бензола на поверхности частиц титана после механоактивации порошка. Величины  $S_{\rm БЭТ}$ ,  $K_{\Gamma}$ ,  $a_m$ , D для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min-max) значения времен активации. Характерно, что эти свойства наблюдаются при близких временах активации в районе 12–15 мин.

Теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбшии бензола зависит от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами и от степени механоактивации порошка титана. Из рис. 10 следует, что при всех временах механоактивации порошков титана, заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Для всех активированных порошков и исходного Ti-0, пересечение изотерм адсорбции 293 и 313 в точке инверсии соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор-трещин. Дальнейшая адсорбция бензола развивается по механизму физической адсорбции и адсорбция падает с ростом температуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования адсорбционных свойств порошков титана, механоактивированных на шаровой планетарной мельнице в защитной атмосфере *н*-гексана при разных временах активации, показали, что дисперсность, удельная площадь поверхности и адсорбционная активность порошков зависят от времени активации.

Величины удельной поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$ , константы Генри  $K_{\Gamma}$ , емкость монослоя  $a_m$ , размера частиц D для активированных порошков титана проходят через зоны экстремального (min-max) значения времен активации при близких временах активации 12–15 минут.

Теплота адсорбции и энергетика поверхности при адсорбции стандартного пара бензола зависит от величины заполнения поверхности адсорбированными молекулами и от степени механоактивации порошка титана. При всех временах механоактивации заполнение поверхностного адсорбционного монослоя имеет эндотермический знак дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Перемена знака теплоты адсорбции с эндотермического на экзотермический для всех порошков соответствует окончанию заполнения монослоя и поверхностных нанопор — трещин при  $\ln p \approx 1.39$  (4 кПа).

Отрицательность теплоты адсорбции в начальной области заполнений поверхности активированных порошков титана, вероятно связана с эндотермическим вкладом адсорбционной деформации расширения частиц порошка, имеющих поверхностные нанотрещины и превосходящей энергиею физической адсорбции. Однако, по мере роста адсорбции, заполнения нанотрещин и образования монослоя, эндотермический вклад уменьшается и система переходит в область экзотермических эффектов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов . Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 302 с.
- Болдырев В.И. и др. Фундаментальные основы механоактивации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2009. 342 с.
- 3. Малкин А.И., Фомкин А.А., Клюев В.А., Лознецова Н.Н., Попов Д.А., Топоров Ю.П., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 49-52.
- Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н., Повстугар И.В., Бутягин П.Ю. // Коллоидный журн. 2006. Т. 70. № 1. С. 681-690.
- 5. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во "Советская энциклопедия". 1988. Т. 1. С. 418–420.
- Аввакумов А.Г., Поткин А.Г., Самарин О.И. Б. И А. с. СССР № 975068. Планетарная мельница. № 43. 1982.
- Ульянов А.А., Татаурова О.Г., Попов Д.А. и др. // Журн. аналитической химии. 2019. Т. 74. № 5. С. 373-381.

- 8. ГОСТ 22662-77. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа. М.: ИПК. Изд-во Стандартов, 2001.
- Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Measurement Techniques. 2018. V. 61. № 4. P. 395.
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостией. М.: Наука. Изд-во Физ.-мат. лит., 1972.
- 11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1 // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
- 13. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
- 14. *Фомкин А.А., Регент Н.И., Синицын В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1018.
- 15. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425.

# МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 621.123

# ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ТКАНЕЙ ЗУБОВ В СТОМАТОЛОГИИ

© 2022 г. В. Э. Касаткин<sup>1, \*</sup>, А. К. Аджиева<sup>2, \*\*</sup>, И. В. Касаткина<sup>1</sup>, Р. Х. Залавутдинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>Дагестанский государственный медицинский университет, Махачкала, Россия

> \*e-mail: vadim\_kasatkin@mail.ru \*\*e-mail: aygul.stom@gmail.com Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 07.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

При помощи физико-химических методов, включающих спектроскопию электрохимического импеданса, оптическую и сканирующую зондовую микроскопию с микроанализом исследован процесс реминерализации твердых тканей зуба при помощи электрофореза препаратом "БВ", обеспечивающим формирование осадка фосфата кальция (брушита) при взаимодействии его компонентов. В экспериментах *in vitro* показано, что электрическое сопротивление зуба может служить критерием эффективности блокировки дентинных канальцев формирующимся осадком брушита. Проведена оценка глубины зоны реминерализации при обработке препаратом "БВ" методом аппликаций и с использованием электрофореза. Установлено, что последний метод обладает большей эффективностью, как по степени блокировки канальцев, так и по глубине проникновения в твердые ткани зуба. На базе этих исследований разработан способ лечения зубов с витальной пульпой, показавший высокую эффективность на пациентах контрольной группы.

*Ключевые слова:* стоматология, реминерализация, дентин, электрофорез, импедансометрия, сканирующая микроскопия

DOI: 10.31857/S0044185622050096

## введение

Повышенная чувствительность твердых тканей зубов является одним из наиболее распространенных стоматологических заболеваний и, по данным ВОЗ, ее распространенность неуклонно растет [1]. Пожалуй, нет ни одного человека, которому не знаком дискомфорт при контакте зубов с горячей, холодной или кислой пищей. В случаях повышенной чувствительности зубов (гиперестезии) эти явления представляют серьезную проблему, относящуюся к некариозным поражениям твердых тканей зубов. Причиной гиперстензии являются изменения в составе и/или структуре дентина, твердой ткани зуба, составляющей его основную часть. Среди нескольких теорий, объясняющих причины повышенной чувствительности зубов, наиболее распространена гидродинамическая теория, которая связывает этот процесс с изменениями циркуляции жидкой фазы в дентинных канальцах, пронизывающих объем ткани. Это может вызывать смещения клеток одонтобластов и раздражение нервных окончаний [2].

Гиперстензия дентина может быть вызвана различными причинами, среди которых дефекты и сколы эмали, эрозия в результате воздействия механических или химических факторов, явления пародонтоза, отбеливания зубов, а также процедуры обтачивания зубов при протезировании. В результате этих процессов происходит обнажение дентинных канальцев.

Одним из методов лечения гиперестезии является применение препаратов, вызывающих образование малорастворимых осадков на поверхности и внутри обнаженного дентина [3, 4]. Обычно используют различные гели, лаки и пасты, дающие плотные достаточно устойчивые пленки на поверхности и блокирующие контакт "внешней следы" с канальцами. Также используют химические агенты, образующие прочные малорастворимые соединения непосредственно с тканями дентина (как органической, так и неорганической природы). Среди них прополис [5], фториды [6], препараты стронция, кальция, фосфаты и др. [7–10]. В данной работе исследовали эффективность препарата "БВ" [11] для обработки очагов деминерализации твердых тканей зубов при некариозных поражениях. Он представляет собой двухкомпонентную систему, формирующую при взаимодействии 30% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (раствор № 1) и 30% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (раствор № 2) кристаллы брушита (CaHPO<sub>4</sub>) на поверхности дентина, блокирующих движение жидкости в дентинных трубочках. Этот осадок сходен по природе с гидроксиапатитом, из которого главным образом состоит минеральная часть дентина и поэтому хорошо реминерализует поврежденные участки ткани зуба.

Как правило, при выборе методов лечения гиперстензии основываются на статистической обработке результатов применения выбранного препарата для различных групп пациентов с ее проявлениями. Однако, в конкретном случае исследуемого препарата "БВ", формирующего блокирующие осадки брушита в устьях дентинных канальцев, имеется возможность применить физико-химические методики исследования структуры и свойств микропористых объектов, к которым можно отнести дентин. пронизанный канальцами с различной проницаемостью. Среди этих методов были выбраны измерения электрического импеданса и сканирующая электронная микроскопия (РСМА) с возможностью определения локального состава выбранных участков объекта исследования in vitro.

Очевидно, что импеданс (комплексное электрическое сопротивление) пористого объекта, образованного плохо проводящей основой зуба (состоящей преимущественно из гидроксиапатита) и заполняющим его пористую структуру водным электролитом, будет зависеть от степени проницаемости канальцев и может служить количественным макро критерием при оценке эффективности блокировки микропор малорастворимым осадком. Напротив, сканирующая микроскопия может дать точную локальную информацию о пространственном распределении наносимого осадка, его структуре и элементном составе. Кроме того, с ее помощью можно исследовать особенности строения объекта, как в поверхностном слое, так и по глубине.

#### Объекты и методики исследования

Объектами лабораторного исследования *in vitro* служили образцы зубов, удаленные по пародонтологическим показаниям. Чтобы предотвратить вымывание гидроксиапатита из тканей зуба и стандартизировать их состояния, перед проведением исследований препарированные зубы предварительно замачивали на 30 мин в минеральной воде (Новотерская целебная, минерализация, 3.2–5.8 г/л). В экспериментах по измерению импеданса использовали зубы целиком. При исследовании с помощью PCMA применяли поперечные шлифы и сколы фрагментов зубов.

В данной работе исследовали эффективность применения препарата "БВ" при использовании его в сочетании с электро- ионофорезом. Для проведения электрофореза была разработана и изготовлена экспериментальная модель прибора, представляющего собой биполярный гальваностат с регулируемым уровнем тока (±10 мкА) и встроенным таймером [12].

Для локального подведения электрического тока в зоны обрабатываемого зуба использовали временную пластмассовую коронку, снабженную встроенным электродом и полостью, куда помещался тампон с пропиткой активным компонентом [13]. Активный электрод гальваностата в виде углового зонда контактировали с металлическим стержнем временной коронки. В клинике пассивный электрод в виде пластины удерживался в ладони правой руки или фиксировался на губе пациента, а в лабораторных опытах контактировал с электропроводящей средой модельной ячейки. Подавали постоянный электрический ток от 2 до 5 мкА в течение 2 мин.

Лабораторная ячейка для моделирования процессов электро-ионофореза и импедансометрии на удаленном зубе должна была обеспечить надежную фиксацию объекта на уровне корневой шейки (как в полости рта) и контакт с пассивным (вспомогательным) электродом через ионный проводник. В качестве последнего использовали прямоугольный брусок нейтрального мыла. При определенной влажности мыла обеспечивались, как плотное прилегание вспомогательного электрода, так и прочное крепление исследуемого образца зуба с надетой на него коронкой.

При лабораторных опытах для проведения поляризации импедансометрии использовали электрохимический комплекс IPC-Pro – FRA (Россия) [14, 15]. Прибор коммутировали по двухэлектродной схеме: рабочий электрод контактировал с временной коронкой, а вспомогательный вместе с электродом сравнения с "пассивным электродом". Использовали электроды из титана BT1-0, что обусловлено его высокой химической инертностью в условиях эксперимента при любой полярности подводимого тока. Исследуемыми компонентами препарата "БВ" насыщали ватный тампон, помещенный в полость временной коронки.

При моделировании процесса ионо-электрофореза электрохимический комплекс работал в режиме гальваностата. Для исследования импеданса системы применялся потенциостатический режим. Частотную зависимость импеданса снимали в диапазоне от 10 кГц до 10 Гц при наложении гармонического сигнала 100 мВ.

	<i>R</i> 0, Ом	<i>R</i> 1, Ом	<i>С</i> 1, мкФ	Погрешность модели
Без зуба (холостая проба)	170	275956	3.90	2.75%
Зуб 1	123	79554	0.0111	10.39%
Зуб 1+	125	64614	0.0113	8.18%
Зуб 2	359	63624	0.0119	6.57%

Таблица 1. Номиналы элементов импеданса измерительной ячейки

Для исследования глубины минерализации растворами препарата "БВ" готовили поперечные шлифы зубов. Для этого зубы разрезали вдоль алмазным диском и фиксировали половинки в протакриловой самотвердеющей пластмассе плоскостью разреза вверх. Подготовку шлифов к микроскопическим исследованиям проводили с помошью механической обработки абразивными кругами в несколько переходов и ручного полирования с применением тонкой алмазной пасты. Исследования поверхности поперечных шлифов проводили на оптическом микроскопе Neophot 2 (Германия) при увеличении х 30 и на сканирующем электронном микроскопе САМЕВАХ (Франция). В отличие от оптической микроскопии при использовании РСЭМ обеспечивается значительно более высокое пространственное разрешение объекта и возможность получить информацию о локальном химическом составе участка фокусировки электронного луча или по трассе его сканирования с глубины порядка одного микрона. Поскольку исследуемые образцы не обладали металлической проводимостью, проводили поверхностное напыление молибденом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Импедансометрия

В предварительных экспериментах сравнивали частотные зависимости импеданса, полученные на электрохимической ячейке с закрепленным образцом зуба и без него, когда рабочий титановый электрод контактировал непосредственно с мылом. В обоих случаях годографы представляют собой фрагменты полуокружностей и соответствуют эквивалентной схеме вида R0(C1/R1), где R0моделирует омическое сопротивление электолита (мыла), C1 - характеристика емкости даннойсистемы электродов, <math>R1 - сопротивление саморазряда емкости. Расчеты, выполненные по специально разработанной программt  $DCS^1$  [14] позволили определить номиналы этих элементов табл. 1.

Из результатов видно, что сопротивление "мыла-электролита" R0 несколько меняется от измерения к измерению, поскольку зависит от условий контакта электродов с электропроводной средой, но отличается в этой серии не более, чем вдвое. И не видно существенной разницы между "холостой пробой" и измерениями с зубами. Напротив, сопротивление саморазряда R1 в "холостой пробе" оказалось в 5 раз выше, чем в опытах с образцами зубов. Еще более сильное различие наблюдается для межэлектродной емкости – почти в 400 раз! Можно заключить, что "холостая проба" обладает преимущественно реактивным сопротивлением, обусловленным относительно высокой емкостью (3.9 мкФ) и малой утечкой (276 кОм). Включение в межэлектродную цепь образцов зуба радикально изменяет ситуацию: емкость системы снижается до 0.01 мкФ и одновременно ухудшаются изолирующие свойства межэлектродного пространства (сопротивление утечки R2 снижается до 32–40 кОм). Годографы таких систем принимают вид правильных полуокружностей.

Резкое снижение емкости по сравнению с "холостой пробой" вызвано повышением расстояния между электродами системы и изменением диэлектрических характеристик ячейки из-за включения в ее межэлектродное пространство зуба. На вариации емкости могут сильно влиять и взаимоположение электродов (также как и размер и форма зуба) и это препятствует использованию этого параметра в качестве критерия эффективности обработки.

При анализе характера изменения R2 следует принять, что собственное электросопротивление твердых тканей зуба достаточно высоко, и ток в основном проходит через систему капилляров дентинных канальцев, наполненных жидкостью. Поэтому, возрастание номинала R2 может служить критерием эффективности блокировки дентинных канальцев осадком наносимого брушита.

Для объективного сравнения эффективности реминерализующего действия препарата "БВ" в зависимости от способа его применения мы рассчитали номиналы эквивалентной схемы для частотных зависимостей импеданса, полученных на образцах зубов, предварительно обточенных под коронки, при нанесении препарата аппликаци-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dummy Circuits Solver © Программа разработана В.Э. Касаткиным.

Условия	Зуб № 1 химическое нанесение			Зуб № 2 нанесение электрофорезом		
измерения	R1, кОм	R1 <sub>cp</sub> , кОм	С1, мкФ	R1, кОм	R1 <sub>ср</sub> , кОм	С1, мкФ
Исходное состояние	87.36 57.40	77.45 ± 15	0.0104 0.0144	26.51 32.00	$29.25\pm2.8$	0.0144 0.0113
После обработки Препаратом "БВ"	67.45 64.57	$66.01 \pm 1.5$	0.0144 0.0159	60.42 49.70	54.41 ± 5.4	0.0133 0.0109

Таблица 2. Расчетные номиналы эквивалентной схемы для образцов зубов, обработанных *in vito* реминерализующим препаратом "БВ"

онным способом (зуб № 1) и с использованием электрофореза (зуб № 2).

При аппликационном нанесении компоненты препарата (растворы № 1 и 2) наносили на поверхность зуба последовательно с выдержкой по 10 мин для обеспечения пропитки и взаимодействия. В случае использования электрофореза время обработки каждым раствором также составило 10мин при токе 5 мкА. При этом для раствора № 1 (нитрат кальция) применяли анодную полярность рабочего электрода, а для раствора № 2 (гидрофосфат аммония) – катодную, чтобы обеспечить электромиграцию, соответственно, катионов Ca<sup>2+</sup> и анионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> вглубь пористой структуры дентина. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 2. Из полученных данных видно, что при химическом нанесении реминерализующего препарата сопротивление изменяется незначительно. Наблюдается даже некоторое его снижение (на 15%), хотя оно оказалось в пределах разброса исходного значения. При этом величина разброса измерений после химической обработки существенно снижается. После нанесения компонентов препарата в режиме электрофореза сопротивление возросло почти вдвое и разброс значений усилился пропорционально.

Вероятно, эти результаты можно объяснить тем, что при химическом нанесении слой осадка брушита формируется, вероятно, лишь на поверхности и эффективной блокировки каналов не достигается, а насыщающие поры ионы аммо-



**Рис. 1.** Годографы импеданса измерительной ячейки в частотном диапазоне 10 кГц–15 гЦ : *1* – без образца; *2* – с образцом зуба в исходном состоянии. Сплошная линия – результат расчета по эквивалентной схеме в указанном частотном диапазоне. Пунктир – расчет по эквивалентной схеме для холостой пробы в диапазоне 10 кГц–1 Гц.



Рис. 2. Кинетика изменения сопротивления образца в ходе выполнения электрофореза (5 мкА). В интервалах между отдельными секциями графика происходила замена растворов.

ния и нитрата повышают электропроводность внутридентинного электролита.

При электро- ионофорезе с учетом полярности тока для каждого компонента препарата стимулируется проникновение активных веществ вглубь пор и брушит более эффективно блокирует канальцы и одновременно создаются затрудне-

ния проникновению вглубь иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Для оптимизации продолжительности электрофореза зуба препаратом "БВ" выполнена серия измерений на образах удаленных однокорневых зубов с предварительно удаленной эмалью. Приборный комплекс IPC-FRA позволяет проводить измерения на определенной частоте (в данном случае 1 кГц) и вести непрерывную запись результатов не в виде компонентов вектора импеданса, а как номиналы выбранной схемы замещения. Этот режим был использован для отслеживания изменения номинала сопротивления в входе всего эксперимента, включая и стадии электрофореза. Пример такой временной зависимости номинала сопротивления R1 для параллельной схемы замещения (при R0 =170 Ом) показан на рис. 2.

Во время предварительной выдержки в минеральной воде (секция 1) сопротивление возрастает с 75 до 120 кОм, вероятно за счет отмывки. Затем в ходе электрофореза раствором № 1 резко снижается (секция 2), поскольку его электропроводность существенно выше, чем для воды. Секция 3 относится к стадии электрофореза раствором № 2. Видно, что происходит заметное увеличение, как номинала сопротивления, так и скорости его изменения в ходе электрофореза. Это свидетельствует о том, что несмотря на понижающее сопротивление поступление в систему ионов аммония, превалирует увеличивающий сопротивление процесс блокировки канальцев формирующимся в них осадком брушита.

Во время секции 4 электрофорез был выключен и проводили отмывку обработанного зуба (минеральной водой). Сопротивление сначала снизилось, вероятно, из-за влияния накопленных в системе ионов аммония и нитрата (которые во время электрофореза "сдерживали"), но по мере отмывки сопротивление все более повышалось (до 140 кОм) и на финальной стадии (секция 5) стабилизировалось на уровне 150—160 кОм, т.е. на 30% выше, чем до обработки.

О влиянии длительности стадий электрофореза можно судить из данных табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в исходном состоянии зубы имели относительно высокое сопротивление. Отметим, что образец, подвергнутый электрофорезу в течение 2 мин, имел более высокое сопротивление за счет меньшего поперечного сечения зуба по сравнению с образцов зуба использованного для 5-ти минутной обработки. После суточной выдержки в минеральной воде сопротивление образцов снизилось соответственно в 2 и 3.5 раз, и эти величины были стабильны в течение 10 мин до начала электрофореза. По окончании электрофореза препаратом "БВ" во всех опытах сопротивление выросло, однако темп прироста снижался с ростом продолжительности воздействия, хотя абсолютная эффективность блокировки канальцев увеличивалась.

Длительность стадий электрофореза, мин	Начальное R1, кОм	После замачивания 24 час R1 <sub>исх</sub> , кОм	После электрофореза R1 <sub>фин</sub> , кОм	Прирост сопротивления, ΔR, %
2	196 ± 14	$107 \pm 7.8$	$142 \pm 10$	35.5
5	$130 \pm 8.6$	$54 \pm 7.1$	$94.5\pm37$	74.1
10	—	$29 \pm 2.8$	$54.4 \pm 5.4$	86.2

**Таблица 3.** Влияние продолжительности электрофореза на абсолютное и относительное изменение сопротивления зуба

Таким образом, на основании данных результатов было выбрано оптимальное и достаточное для эффективной обработки препаратом "БВ" продолжительность электрофореза  $2 \times 2$  мин вместо "штатной"  $2 \times 10$  мин при химическом методе нанесения.

#### Сканирующая микроскопия

Импедасометрические исследования подтвердили эффективность блокирующего действия при реминерализующей обработке дентина препаратом "БВ", причем она выше с использованием электрофореза компонентов препарата. Однако, эти исследования не дают информации о структуре и локальном распределении наносимого осадка по поверхности и глубине обрабатываемого зуба. Изучение поверхности и поперечных шлифов с помощью оптического микроскопа не выявило видимых изменений в результате реминерализующих обработок, вероятно из-за малоконтрастного (белого) цвета тонких слоев брушита на фоне тканей зуба.

Сканирующая растровая электронная микроскопия обладает высоким пространственным разрешением по сравнению с оптическим микроскопом и позволяет для выбранных локальных участков получить данные о содержании отдельных элементов. На рис. 3 сопоставлены изображения приблизительно одного и того же участка поперечного шлифа зуба, без предварительной обработки, полученные на электроном и оптическом микроскопах. Темные участки слева относятся к армирующей смоле, в которую был залит образец. Вертикальная граница разделяет различные ткани зуба: эмаль (светлая на оптическом микроскопе) и дентин. В точках А и В выполнен анализ поверхностного слоя шлифа на глубину около 1 мкм. На полученных спектрах видны пики, относящиеся к отдельным элементам, по амплитуде которых, можно качественно судить о концентрации элемента в поверхностном слое. Основные пики на спектрах соответствуют углеро-

ду, кислороду, кальцию, фосфору и молибдену<sup>2</sup>. Для количественного определения элементного

состава необходимо иметь набор эталонных образцов. Однако можно оценить относительное изменение состава по определенным элементам, рассчитав отношение сигналов этих элементов.

Основным минералом твердых тканей зуба является гидроксиапатит, который состоит из фосфата кальция, поэтому исследовали отношение интенсивностей сигналов спектра Са/Р. В твердых тканях зуба это соотношение различное. Проследив изменения состава в зависимости от обработки, можно оценить обогащение или обеднение состава тканей по этим элементам. Для необработанного зуба соотношение кальция к фосфору в точке А (эмаль) составляет 1.449, в точке В (дентин) — 1.283. Для образца фосфата кальция это стехиометрическое соотношение 1.5. Таким образом, видно, что эмаль обогащена кальцием по сравнению с дентином.

Были исследованы различные режимы нанесения реминерализующего состава "БВ" на поперечных шлифах образцов зубов, обработанных *in vitro* (табл. 3). На этих шлифах проводили измерение сигналов спектра по кальцию и фосфору вдоль линии от поверхности вглубь образца. Для участков, отвечающих эмали, дентину и рыхлому слою осадка брушита<sup>3</sup>, определяли усредненный сигнал по каждому компоненту и рассчитывали их отношение. Эти результаты приведены в табл. 4, а РСЭМ изображения на рис. 4.

Применение препарата "БВ" методом аппликации (пропитки) приводит к образованию на поверхности обточенной эмали участков, рыхлого осадка брушита (рис. 4б). Этот слой толщиной от 100 до 200 мкм плохо сцеплен с поверхностью зуба. Отношение усредненного сигнала Са/Р для этого участка вместе с эмалью составляет 1.127, а для дентина Ca/P = 1.198. Поскольку, для брушита теоретическое отношение Ca/P = 1, внешний слой весьма близок к ожидаемому. На границе с дентином наблюдается "провал" в уровне сигналов, что объясняется неплотным сцеплением осадка с основой и его отслоением.

Для образца II № 1 с обточенной эмалью, также приготовленного методом аппликации, в зону

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> В результате металлизации.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> На поверхности образца I.





Рис 3. РСЭМ изображение поперечного шлифа зуба без обработки. На врезке тот же участок на оптическом микроскопе. В точках А и В получены спектры.

			Относителный сигнал Са/Р			
Образец Режим обработки <i>in vitro</i>		слой брушита	эмаль	дентин		
0	Без обработки	wd	1.449	1.283		
I № 3	Аппликация 5 раз 2 × 3 мин	1.127	—	1.198		
II № 1	Аппликация 7 раз 2 × 10 мин			1.272		
III № 2	Электрофорез 5 мкА 2 × 10 мин с учетом полярности по компонентам		1.430	1.348; 1.319		
IV № 4	Электрофорез 5 мк А 2 $\times$ 5 мин с учетом полярности по компонентам		1.432	1.394; 1.391		
V № 5	Электрофорез 5 мк А 2 $\times$ 2 мин с учетом полярности по компонентам			1.360		

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 58 № 5 2022

Таблица 4

## ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Группы пациентов	Всего пациентов	Отсутствие гиперестезии через 4—5 дней	Сохранение гиперестезии через 4—5 дней	Сохранение гиперестезии через 8—10 дней	Сохранение гиперестезии через 1 месяц
Опытная группа (после электрофореза)	42 пациента (68 зубов)	36 пациентов (85.7%) 56 зубов (82.4%)	6 пациентов (14.3%) 12 зубов (17.6%)	_	_
Контрольная группа	20 пациентов (45 зубов)	5 пациентов (25%) 15 зубов (33.3%)	15 пациентов (75%) 30 зубов (66.6%)	10 пациентов (5%) 25 зубов (55.5%)	У 2-х пациентов 3 зуба (6.60%) депульпировано

Таблица 5. Гиперестезия зубов в опытной (после проведения электрофореза) и контрольной группах



**Рис. 4.** РСМЭ изображения поперечных шлифов образцов зубов с различной методикой реминерализующей обработки и профили сигналов Са (белый (зеленый в малоконтрастной области осадка брушита)) и Р (оранжевый) по линии сканирования (голубая) от поверхности (слева) вглубь образца (направо).



Рис. 5. Микрофото поперечного шлифа зуба с повреждениями эмали и участками реминерализации дентина после электрофореза.



Рис. 6. РСМЭ изображение хрупких изломов зуба с осадком брушита на стенках и устьях дентинных канальцев.

шлифа не попали участки с рыхлым слоем брушита, видны его отдельные фрагменты. По результатам для слоя дентина, видно, что отношение Ca/P = 1.272 и практически не отличается от отношения, как для предыдущего, так и необработанного образца. Характер распределения сигналов по линии сканирования не выявляет каких-либо областей измененной минерализации, что свидетельствует об однородном составе дентина без видимого обогащения поверхности. Другими словами, метод аппликации не обеспечивает изменения минерализации дентина даже при длительной и многократной пропитке.

Образец III № 2 обработан по методике электрофореза препаратом "БВ". На фото 4г виден слой эмали со сквозными микротрещинами. На его внешней поверхности нет следов осадка брушита, как при обработке аппликацией. Для участка эмали отношение Ca/P = 1.430, т.е. как для исходного состояния. Напротив, во внешнем слое дентина зафиксировано заметно более высокое относительное содержание кальция по сравнению с необработанным образцом и образцами после аппликаций препарата "БВ" (в среднем на 6.6%), а в более глубоком слое отношение элементов близко к необработанному образцу.

Таким образом, при электрофорезе реакция между компонентами препарата "БВ" происходит не на поверхности твердых тканей, а преимущественно в глубоких слоях пористой структуры дентина. Минерализация насыщенной кальцием эмали не меняется, а внешний слой дентина обогащается этим элементом. Этот эффект сохраняется и при сокращении времени электрофореза (образцы IV № 4 и IV № 5), и реминерализация заметна в поверхностном слое толщиной по крайней мере в 300 мкм.

На рис. 5а показан поперечный шлиф образца зуба с сохранившейся эмалью, в которой были сквозные дефекты, возникшие при обточке. В результате обработки электрофорезом произошла преимущественная реминерализация в слое дентина, прилегающего к этим повреждениям эмали, что видно, как более светлые участки на фото с оптического микроскопа.

На хрупком изломе образца IV № 4 видны дентинные канальцы, просвет которых блокируется осадком бруишта (светлые отложения), сформированном в глубине слоя дентина под действием электрофореза.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение электрофореза, как метода реминерализации дентина препаратом "БВ", обеспечивает преимущество перед аппликационным методом, как по повышению электрического сопротивления (снижению пористости), так и по глубине воздействия на слои дентина. Сравнительные испытания этих методов в клинических условиях полностью подтвердили результаты лабораторных физико-химических исследований *in vitro*.

Пациентам опытной группы (42 человека//68 зубов) и контрольной группы (20 человек//45 зубов) проводили препарирование витальных зубов для изготовления ортопедических конструкций<sup>4</sup>. После препарирования в опытной группе на зубы с витальной пульпой воздействовали электрофорезом в течение 2 мин каждым раствором материала "БВ", с использованием новой методики [13] На период изготовления металлокерамических протезов опорные зубы в опытной и контрольной группах покрывали временными коронками из композита и фиксировали на временный цемент "Темп-Бонд".

Из табл. 4 очевидно преимущество и эффективность разработанного метода реминерализации с применением электрофореза. Этот метод не только более эффективен и обеспечивает более долговременный эффект снижения гиперстензии, но и требует значительно меньшего времени для обработки ( $2 \times 2$  мин) в отличие от аппликационного ( $2 \times 10$  мин). Пациенты, которым проводилась защита витальных зубов методом электрофореза с помощью материала "БВ", не предъявляли жалоб на температурные, тактильные и химические раздражители. При осмотре рентгеновских снимков патологических изменений пародонта опорных зубов с витальной пульпой не обнаружили.

Таким образом, сочетание лабораторных *in vitro* и клинических *in vivo* методов исследования процессов реминерализации дентина позволило установить механизмы процессов и сократить время разработки эффективной методики снижения гиперчувствительности витальных зубов [16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mehta D., Venkata S. Clinical trial of tooth desensitization prior to in-office bleaching // Pubmed, 2013. http://onlinelibrary.wiley.com/ doi/10.1111/eos.12067/abstract (дата обращения 20.09.2015).
- 2. West N.X. // Periodontol. 2008. V. 2000. № 48. P. 31-41.
- 3. *Trowbridge H.O., Silver D.R.* // Source Dent. Clin. North. Am. 1990. V. 34. № 3. P. 561.
- Bipin Kumar Yadav, Anurag Jain, Ambesh Rai, Meetu Jain // J. International Oral Health. 2015. V. 7(10). P. 137–143.
- Tal M., Oron M., Gedalia I., Ehrlich J. // Arch Oral Biol. 1976. V. 21(5). P. 285–290.
- Levin M.P., Yearwood L.L., Corpenter W.N. // Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. 1973. V. 35. P. 741–746.
- Беленова И.А., Сущенко А.В., Кудрявцев О.А., Корецкая И.В., Рожкова Е.Н. // Профилактика осложнений после профессионального осветления зубов. 2018.
- Hiatt W.H., Johansen E. // J. Periodontol. 1972. V. 43(6). P. 373–380.
- Вишнякова М.А. Гиперестезия зубов и способы ее коррекции в клинической практике // PROTECO. 2018.
- 10. *Самарина Я.П.* Повышенная чувствительность зубов // Научное обозрение. 2017. № 4. С. 88–91.
- 11. Боровский Е.В., Волков Е.А. Материал для обработки очагов деминерализации твердых тканей зубов. Рег. удостоверение № 29/13111201/6011-03.
- Аджиева А.К., Аджиев К.С., Макеева И.М. и др. Патент на полезную модель "Устройство для проведения электрофореза твердых тканей" // Номер патента: RU 58041 U1. Год публикации: 2006. Номер заявки: 2006118037/22 Дата регистрации: 25.05.2006. Дата публикации: 10.11.2006.
- Аджиева А.К., Тер-Асатуров Г.П., Абакаров С.И., Абакарова Д.С. "Способ защиты препарированного зуба с витальной пульпой". Патент на изобретение №2236828 А 61 СЮ/06. Заявка 06 июня 2003 г.
- Щербаков А.И., Коростелева И.Г., Касаткина И.В., Касаткин В.Э. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 396–401.
- Щербаков А.И., Коростелева И.Г., Касаткина И.В., Касаткин В.Э. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 158–164.
- Гажва С.И., Касумов С.А., Шурова Н.Н. // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 4. С. 2017. Т. 19. № 11. С. 222–229.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Как в опытной группе, так и в контрольной группах одонтопрепарирование проводили под инфильтрационным или проводниковым обезболиванием. Витальные зубы препарировали с учетом зон безопасности и соблюдением всех общепринятых мер предосторожности сошлифовывания твердых тканей зубов.

# МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК:541.138:540+541.13

# КАВИТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГРАНИЦЕ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ НАВОДОРОЖЕННЫМ ПАЛЛАДИЕМ

© 2022 г. Б. Ф. Ляхов<sup>1, \*</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: lyakhov.b@yandex.ru Поступила в редакцию 09.10.2021 г. После доработки 22.03.2022 г. Принята к публикации 29.03.2022 г.

Изучен процесс самопроизвольного газовыделения (кавитация) на границе с Pd-электродом, предельно катодно насыщенным водородом в 1 M NaOH и погруженным после этого в одну из следующих жидкостей: дистиллированная вода (выдержанная более 20 суток после дистилляции), такая же вода после продувки аргоном, этиловый спирт, этиловый спирт после продувки аргоном, 1 M NaOH, 3 M NaCl, а также в следующие технические жидкости: глицерин (99%), глицерин (50%-ный раствор в воде), бензин ZIPPO, керосин марки TC1 и силиконовое масло марки ПМС-200, используемое в диффузионных вакуумных насосах. Измерялось не только количество выделяемого газа в процессе кавитации в разных жидкостях, но и количество оставшегося водорода в Pd. Установлено, что интенсивность кавитации во всех случаях различна. В водных растворах, спиртах и силиконовом масле наблюдается интенсивное "холодное кипение", а количество водорода в Pd при этом не меняется. В то же время в бензине и керосине кавитационный газ не выделяется. В этом случае резко снижается содержание водорода в Pd. Вероятно, процесс гидрирования бензина и керосина идет с более высокой скоростью, чем кавитация.

*Ключевые слова:* система палладий-водород, электролитическое наводораживание, газовыделение, кавитация, растворы

DOI: 10.31857/S0044185622050151

## введение

Существует постоянный интерес к изучению кавитационных процессов, возникающих в жидких средах при давлениях ниже значения давления для насыщенных паров исследуемой жидкости [1–11]. Интерес к подобным кавитационным явлениям охватывает широкий диапазон от чисто научных до сугубо прикладных проблем [3], например, для очистки различных технических жидкостей от газовых примесей [5]. В настоящее время наиболее употребляемыми для дегазации воды и других технических жидкостей являются либо вакуумные насосы соответствующих конструкций [8], либо облучение ультразвуком [11].

Ранее в работе [1] был разработан новый метод искусственного создания гидростатической кавитации с целью дегазации технических жидкостей (вода, водные растворы, спирты, альдегиды и другие типы жидкостей) с помощью электрохимически наводороженного палладия, который более удобен в эксплуатации. Было показано, что кавитационный процесс в очищаемых жидкостях на наводороженном электрохимическим путем палладии возникает в результате реализации уникального свойства Pd: увеличивать свои линейные и объемные размеры в процессе электролиза по мере увеличения концентрации водорода в палладии вплоть до насыщения H : Pd = 0.72–0.75 [1–3].

В работе [2] была установлена взаимосвязь между количеством электрохимически внедренного в Pd водорода, объемными и линейными размерами возникающей системы PdH, а также интенсивностью процесса кавитации, возникающего после насыщения Pd водородом. Представленные результаты исследований позволили описать механизм появления кавитации на PdH, несмотря на отсутствие возможности выяснить состав атмосферы в объемных дефектах (микропустоты, микротрещины, дислокации), образуемые в процессе наводораживания Pd. Была использована модель Гарвея—Кнеппа, которая лучше всего описывает возникновение кавитации на несмачиваемых поверхностях с мелкими трещи-
нами. Модель основана на предположении о наличии в воде кавитационных ядер в виде очень мелких воздушных пузырей.

Увеличение линейных размеров Pd приводит либо к уменьшению толщины промежуточного слоя между Pd и исследуемой жидкостью (гидростатическая кавитация), либо к созданию канальчатой структуры на поверхности Pd, по которой с большой скоростью движется исследуемая жидкость (гидродинамическая кавитация). В обоих случаях происходит снижение давления в промежуточном слое, вплоть до значений меньших значения давления насыщенных паров исследуемой жидкости. Так, для дистиллированной воды это давление – 2.34 кПа, что соответствует 17.5 мм рт. ст. [4]. В результате возникают кавитационные полости, заполняемые паром, образующимся от процесса испарения жидкости с внутренней поверхности полости, либо газом, растворенным в результате диффузии в исследуемой жидкости, либо парогазовой смесью. При этом образуются пузыри, которые заменяют заполненные водородом пузыри, выделяющиеся на катоде при электролизе в режиме насыщения Pd водородом. Газовыделение продолжается с практически той же интенсивностью и после отключения тока, создавая иллюзию нарушения закона сохранения энергии. Однако в момент отключения тока меняется химический состав газов в пузырьках и движущая сила их выделения.

Возникающий кавитационный процесс по своим признакам соответствует определению "гидростатическая кавитация" ("холодное кипение") [5]. При объеме подвергаемой кавитации воды менее 100 см<sup>3</sup> и площади наводороженного Pd-электрода более 10 см<sup>2</sup> процесс кавитации сопровождается умеренным газовыделением по сравнению гидродинамической или акустической кавитацией, полученной с помощью ультразвукового облучения. Появляется белесоватая мутность в воде, большие размеры пузырьков (0.5–1.0 см в диаметре) и характерный звук ("холодное кипение") воды.

Целью настоящей работы является изучение поведения наводороженного Pd в различных жидкостях с целью определения в них интенсивности самопроизвольной кавитации без использования ультразвукового облучения, создающего гидродинамическую кавитацию.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В исследованиях использовали образцы, изготовленные из отожженной холоднокатаной Pd-фольги (99.99%, Nilaco Corp.) толщиной 50 мкм с рабочей поверхностью 5–10 см<sup>2</sup> (с двух сторон). Образец Pd при электролитическом наводораживании подвешивался на Pd-проволочке через отверстие в образце и был полностью погружен в электролит. Перед наводораживанием Рd и исследованием свойств наводороженных образцов они подвергались травлению в концентрированной HNO<sub>3</sub> в течение 2 мин.

Электрохимическое наводораживание проводилось в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством в 1 М растворе NaOH при плотности тока 10–30 мA/см<sup>2</sup> в течение времени, необходимом до достижения нужной концентрации водорода в Pd. В настоящей работе концентрация водорода в Pd выражалась атомным соотношением H : Pd, что для Pd, включающего в себя большие количества водорода, более удобно.

Количество водорода в образцах Pd после необходимых процедур определяли вакуумным термодесорбционным методом при температуре нагрева образца 400°С [6]. В тех случаях, когда водород необходимо было определять in situ (то есть непосредственно сразу после электролиза) использовался электрохимический метод, основанный на снятии хронамперограмм при потенциале окисления водорода на Pd – 0.55 В относительно хлорсеребряного электрода. Потенциал предварительно установлен из вольтамперограмм, снятых в 1 М NaOH [7]. Специально проведенные исследования показали, что при комнатной температуре можно достичь концентрации H : Pd = = 0.73-0.74 в широком диапазоне плотностей тока и соответствующем времени электролиза. Расчет зависимостей количества водорода, проникшего в образец Pd (H : Pd) от времени электролиза, массы Pd-образца, тока электролитического наводораживания проводился по формуле, согласно закону Фарадея [6].

Контроль водорода в газовой фазе, выделяемой с поверхности PdH в исследуемую жидкость, определялось с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (фирма "Bruker").

Для исследования кавитации привлекались следующие жидкости: дистиллированная вода (выдержанная более 20 сут после дистилляции), такая же вода после продувки аргоном, этиловый спирт, этиловый спирт после продувки аргоном, 1 M NaOH, 3 M NaCl, а также в следующие технические жидкости: глицерин (99%), глицерин (50%-ный раствор в воде), бензин ZIPPO, керосин марки TC1 и силиконовое масло марки ПМС-200, используемое в диффузионных вакуумных насосах.

Объем кавитационных газов, выделяемых самопроизвольно с поверхности наводороженного Pd в исследуемую жидкость, определялся в специальной бюретке, представляющей из себя градуированную стеклянную трубку, имеющую с обоих концов расширение в виде конуса под 2-е уплотняющих пробки из пластмассы. Через верхнее отверстие в бюретку, наполненную исследуе-

Исследуемая жидкость	Выделившийся газ, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> час	Оставшийся в Pd водород, H : Pd	Особенность в кавитации (газовыделения)
Дистиллированная вода	0.41	0.74	Большие пузыри диам. 0.5 см
Дистиллированная вода,	0.52	0.74	Крупные пузыри
насыщенная аргоном			
1 M NaOH	0.22	0.74	Мелкие пузыри
3 M NaCl	0.27	0.74	Мелкие пузыри
Спирт	0.42	0.73	Мелкие пузыри
Спирт, насыщенный аргоном	0.54	0.74	Мелкие пузырьки, прижатые к поверхности образца
Глицерин	0.24	0.74	Мелкие пузырьки
Водный раствор глицерина (50%)	0.34	0.74	Мелкие пузырьки по всему объему
Бензин ZIPPO	0	0.44 (через 5 ч) 0.11 (через 20 ч)	Нет газовыделения
Керосин ТС1 ГОСТ10227-86	0	0.02 (через 2 ч)	Нет газовыделения
Силиконовое масло ПМС-200	0.71	0.74	Пузырьки диам. 1 мм

Таблица 1. Кавитационные свойства исследованных жидкостей

мой жидкостью, вносился наводороженный образец Pd, предварительно промытый в исследуемой жидкости в течение 2–3 с, после чего отверстие плотно закрывалось газонепроницаемой пластмассовой пробкой. Нижняя пробка имела в середине отверстие, в которое вставлялась пластмассовая трубочка диаметром 2 мм, через которую вытекала исследуемая жидкость под давлением кавитационного газа, выделяющегося с поверхности образца внутрь трубки. Предельный объем бюретки для измерения кавитационных газов составлял 35 см<sup>3</sup>. Расчеты и измерения осуществлялись при 20°С.

Такая конструкция бюретки позволяла практически исключить контакт исследуемой жидкости с атмосферным воздухом, что привело бы к искажению результатов. К тому же в бюретке такой конструкции объем выделенного газа можно контролировать, как по объему выделенного газа в верхней части бюретки, так и по объему вытесненной жидкости, протекающей через пластмассовую трубочку в нижней части бюретки.

Давление выделяющегося кавитационного газа, растворенного в жидкости близко по составу к атмосферному. При необходимости приведения объема выделившегося кавитационного газа к нормальным условиям учитывалось то обстоятельство, что выделение газа осуществлялось над исследуемой жидкостью. В этом случае при приведении газа к нормальным условиям давление насыщенных паров исследуемой жидкости вычиталось из измеряемого атмосферного давления [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [1] был предложен новый метод искусственного создания кавитационного процесса с помощью электрохимически наводороженного Pd. В данной работе было изучено влияние различных жидкостей на интенсивность кавитации, созданной электрохимически наводороженным палладием. С аналогичной целью в [5] использовался вакуумный насос, а в [8–11] облучение акустическими волнами в ультразвуковом диапазоне.

Проведены измерения количества водорода в образце PdH после окончания электролиза до перенесения образца в бюретку с дистиллированной водой и после окончания процесса самопроизвольного выделения газа на образце. Установлено, что количество водорода в образце PdH не изменилось в период от начала самопроизвольного выделения газа до его прекращения. Методом ИК-спектроскопии в самопроизвольно выделяющемся газе водород не был обнаружен за пределами электрохимической ячейки [1].

В табл. 1 приведены результаты исследований кавитации в различных растворах после погружения в них предельно наводороженного Pd (H : Pd = 0.74). В дистиллированной воде после 1 ч экспозиции с поверхности PdH выделилось 0.41 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> час, а из 1 М NaOH только 0.22 и 0.27 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> час из 3 М NaCl, что объясняется, вероятно, меньшей растворимостью атмосферных газов в щелочных и солевых растворах. При этом количество водорода в PdH не изменилось ни в том, ни в другом случае. Следует отметить, что кавитационный газ выделялся в дистиллированную воду в виде больших пузырей диаметром 0.5–1.0 см и больше, а в некоторых случаях пузырь охватывает

весь образец. Выделяющиеся пузырьки газа сильно прилипают к стенкам бюретки. В растворах 1 М NaOH и 3 М NaCl картина выделения кавитационного газа такая же, но замедленная.

Согласно [4], рассчитанное по закону Генри количество растворенных газов в дистиллированной воде, выдержанной несколько суток в атмосфере воздуха (суммарно водород, кислород и азот), при 20°С составляет 6.47 на 100 см<sup>3</sup> воды (водород 1.82; кислород – 3.10; азот – 1.55), а нами было измерено количество газов 5.9 см<sup>3</sup>/100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, выдержанной в атмосфере воздуха. Такое расхождение результатов наших измерений и теоретических расчетов по закону Генри вполне приемлемо. В научной литературе отсутствуют эталонные измерения растворимости атмосферных газов в воде в зависимости от состава газов в окружающей атмосфере. К тому же нет уверенности в том, что нами измерен был весь растворенный в воде газ.

В случае использования в качестве исследуемых жидкостей 1 М NaOH или 3 М NaCl общее количество измеренных выделившихся газов составило, соответственно, 2.81 и 3.45 см<sup>3</sup>/100 см<sup>3</sup> час. Следует заметить, что плотность тока наводораживания Pd в пределах 10–30 мA/см<sup>2</sup> не влияет на количество и скорость выделения кавитационного газа при выдерживании PdH в любой исследуемой нами среде.

Если же в качестве исследуемой жидкости использовать не водные растворы, а, например, этиловый спирт, то картина газовыделения будет несколько другой (табл. 1). Хотя количество выделяющегося кавитационного газа будет то же, что и в случае использования дистиллированной воды (0.41–0.42 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> час), однако выделение самого газа с поверхности PdH осуществляется в виде очень мелких пузырьков, прижатых к поверхности PdH и не прилипающих к поверхности бюретки.

Аналогичные измерения были проведены в воде и спирте, насыщенных аргоном (50 см<sup>3</sup> Ar медленно пробулькивалось через 50 см<sup>3</sup> исследуемой жидкости). Затем измерялся выделенный в течение часа объем кавитационного газа. В пузырьках этого газа присутствовало значительное количество Ar: в воде из общего объема выделенного газа в  $0.52 \text{ см}^3/\text{см}^2$  час только  $0.41 \text{ см}^3/\text{см}^2$  час выделилось бы в отсутствие Ar, а в спирте, соответственно,  $0.54 \text{ и} 0.42 \text{ см}^3/\text{см}^2$  час.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что PdH-метод можно использовать не только для оценки концентрации газовых примесей, но и для очистки различных жидкостей от газовых примесей при минимальном контакте с окружающей атмосферой. Известно, что жидкости могут довольно быстро восстановить исходную загрязненность. Первые 25% возможного первоначального объема загрязнений растворяются в течение нескольких секунд из-за активного насыщения поверхностных слоев жидкости, а остальные 75% заполняют межмолекулярное пространство в процессе медленной диффузии [12].

В качестве жидкостей, исследуемых нами на склонность к кавитации и дегазации, нами были выбраны широко применяемые в промышленности и быту технические жидкости. Данные по кавитации и особенностях ее протекания в них сведены в таблицу. Так, в бензине и керосине кавитационный газ не выделяется. В этом случае резко снижается содержание водорода в Pd. Вероятно, процесс гидрирования бензина и керосина идет с более высокой скоростью, чем кавитация [13, 14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено количественное измерение газовыделения с поверхности насыщенной водородом системы PdH в различных жидкостях с целью определения кавитационной активности и дегазационных возможностей системы PdH.

Показано, что кавитационно-активный PdH, который содержит внутри себя большое количество подвижного водорода (к тому же Pd сам является катализатором горения водорода) может вести себя в разных жилкостях по разному, в частности, участвуя в реакциях гидрирования (как, например, в бензине или керосине). Однако в большинстве жидкостей, особенно не горючих, водород никак не проявляет себя в кавитационных и дегазационных процессах и не участвует в них. Установлено, что количество водорода в образце PdH не изменилось в период от начала самопроизвольного выделения газа до его прекращения. Методом ИК-спектроскопии в самопроизвольно выделяющемся газе водород не был обнаружен за пределами электрохимической ячейки.

Дегазация жидкостей с помощью PdH является очень удобным методом очистки жидкостей от газовых включений, поскольку нет необходимости создавать локальные разряжения в жидкости с помощью трудоемких методов (вакуумные насосы или ультразвуковое облучение).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 108.
- Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ануфриев Н.Г., Ващенко Л.Н., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 492.

- 3. *Alefeld G., Volkl J.* Hydroqen in Metals 1, Sprinqer-Verlag. Berlin Heidelberq. New York . 1978. s. 88.
- Краткий справочник химика / Под ред. Некрасова Б.В. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1955. С. 242, 308.
- 5. *Ефремова К.Д., Пильгунов В.Н.* // Наука и образование. МГТУ им. Н.Е. Баумана, Электрон. журн. 2016. С. 22.
- Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В. и др. // ТОХТ. 2014. Т. 48. № 6. С. 645.
- 7. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. // ДАН. 2008. Т. 422. № 4. С. 506—509.
- Перник А.Д. // Проблемы кавитации. Л.: Судостроение, 1966. С. 235.

- 9. *Сиротюк М.Г.* Акустическая кавитация. М.: Наука, 2008. С. 271.
- Noltingk B.E., Neppiras E.A. // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63. P. 674.
- 11. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 65.
- 12. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф. //* ЖФХ. 1981. Т. 55. С. 159; 323.
- Каталитические свойства веществ. Справочник / Под ред. Ройтера. В.А. Киев: Наукова думка, 1968. С. 1463.
- 14. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 364.