

СОДЕРЖАНИЕ

Том 40, номер 6, 2021

XXXI Симпозиум “Современная химическая физика” (Туапсе, сентябрь, 2019)

Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Дохликова Н.В., Гришин М.В.

Морфология, электронное строение и адсорбционные свойства структурированного на наноровне медно-никелевого покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита 3

Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.

Окисление со на покрытии из наночастиц палладия при подаче на него электрического напряжения 10

Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Заваринский В.И.

Влияние графеновых наноразмерных пластин, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на твердость и теплопроводность алюминиевого композита 14

Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.

Влияние температуры синтеза и соотношения металлов на структурные характеристики нанокompозитов на основе пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe–Co 18

Зарипов Р.Б., Хайрутдинов И.Т., Салихов К.М.

Особенности изучения парамагнитной релаксации спинов методом Карра–Парселла–Мейбума–Гилла, связанные с наложением сигналов эха 27

Кулакова А.М., Хренова М.Г.

Взаимосвязь констант ингибирования матриксной металлопротеиназы-2 олигопептидом APP-IP и его мутантными формами и электронных дескрипторов связывания 33

Кутлугильдина К.Р., Чистякова П.А., Николаев С.А., Кротова И.Н., Эжжеленко Д.И., Чистяков А.В.

Селективное гидрирование фурфурола в присутствии платиносодержащих катализаторов 38

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Кольцов Н.И.

Решение обратной задачи химической кинетики по данным стационарных мультиэкспериментов 47

Горение, взрыв и ударные волны

Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В.

Кинетика разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7).
1. Природа первой стадии разложения 54

**Ежов В.М., Куликов С.В., Мягков Ю.П., Папанов О.А.,
Червонная Н.А., Яновский Л.С.**

Измерение времен задержки воспламенения метана в воздухе на установке
“Ударная труба” при низких начальных давлениях

66

Химическая физика биологических процессов

Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А.

Влияние температурно-влажностных условий на адгезионное взаимодействие
спор гриба *Aspergillus niger* с лакотканью

71

Химическая физика экологических процессов

**Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Скрыльников А.М.,
Панин Е.О., Эпинатьев И.Д., Рощин А.В.**

Замедление и предотвращение инфильтрации в грунт разлившихся
нефти и нефтепродуктов

76

МОРФОЛОГИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННОГО НА НАНОУРОВНЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2021 г. А. К. Гатин^{1*}, С. Ю. Сарвадий¹, Н. В. Дохликова¹, М. В. Гришин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: akgatin@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 12.06.2020;

принята в печать 22.06.2020

В работе представлены результаты исследований свойств медно-никелевого структурированного на наноуровне покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Методами сканирующей туннельной микроскопии в сочетании с туннельной спектроскопией установлены морфология и электронное строение покрытия, а также его адсорбционные свойства по отношению к водороду и монооксиду углерода.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия, никель, медь, адсорбция, десорбция, водород, монооксид углерода, сканирующий туннельный микроскоп.

DOI: 10.31857/S0207401X21060042

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические катализаторы проявляют высокую активность в различных химических реакциях. Биметаллические системы активно используются в процессах гидрирования СО [1, 2] и ароматических нитросоединений [3], синтеза метанола [4], низкотемпературного окисления СО [5], крекинговых процессах [6] и других реакций. Довольно часто биметаллические катализаторы по некоторым показателям значительно превосходят монометаллические [7–9].

Установлено, что катализаторы на основе медно-никелевых наночастиц, нанесенных на различные подложки, имеют большую каталитическую активность в реакциях гидрирования 4-нитрофенола [10], окисления бензилового спирта [11] и других реакциях по сравнению с монометаллическими системами. Настоящая работа посвящена определению морфологии, электронной структуры и некоторых адсорбционных свойств покрытия на основе медно-никелевых наночастиц, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов не

превышало $P = 1 \cdot 10^{-10}$ Торр), что позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава образцов за счет взаимодействия с остаточными газами и обеспечило достоверность получаемой информации.

Морфологию и электронное строение поверхности образцов на уровне единичных наночастиц определяли с помощью топографических и спектроскопических измерений в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Известно [12], что наноконтакту, образованному металлическим образцом и проводящей иглой микроскопа, соответствует S-образная зависимость туннельного тока СТМ от напряжения (вольт-амперная характеристика) (ВАХ). Изменение элементного состава образца, например за счет появления оксида на поверхности металлических наночастиц, может приводить к переходу его электронного строения из металлического в полупроводниковое, что ведет к появлению на S-образной кривой участка с нулевым током (запрещенной зоны) [13, 14]. Таким образом, форма ВАХ может являться индикатором, сигнализирующим об изменении химического состава поверхности наночастиц. Ниже под термином “ВАХ наночастиц” понимается ВАХ туннельного контакта СТМ, включающего наночастицу, а под термином “ВАХ графита” – ВАХ туннельного контакта без наночастицы.

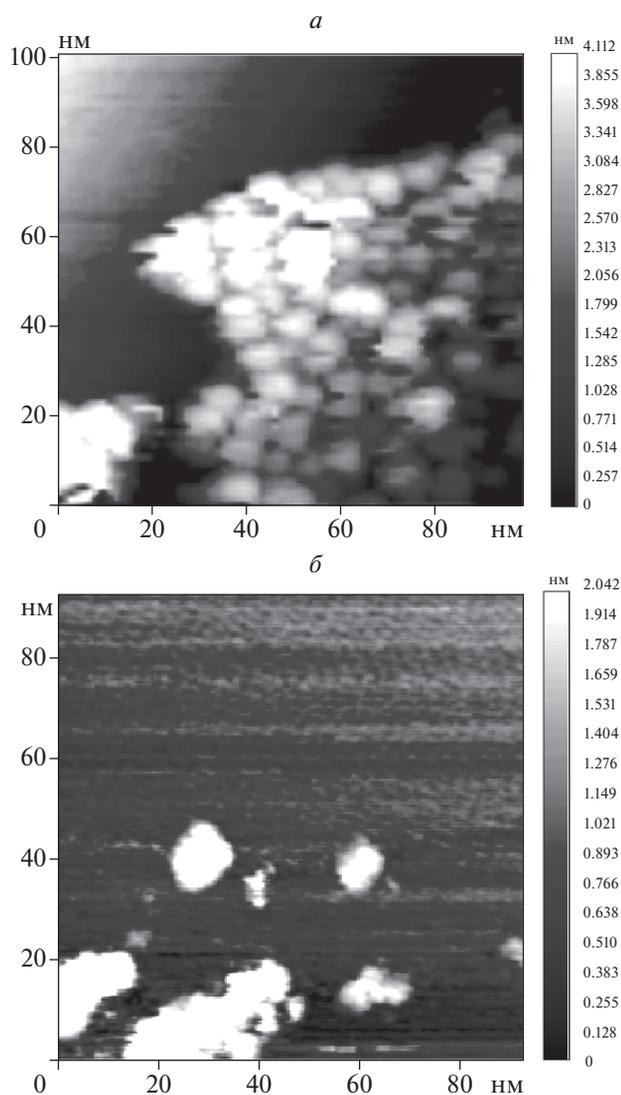


Рис. 1. Топографические изображения участков поверхности ВОПГ с нанесенным медно-никелевым покрытием: *a* – скопление наночастиц, *б* – скопления и отдельно расположенные наночастицы.

В качестве зондов СТМ применяли острия, изготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления в 0.1 н растворе КОН. В экспериментах использовали только те острия, которые позволяли получать при сканировании чистой поверхности ВОПГ атомное разрешение, а также характерную гладкую S-образную форму ВАХ графита.

Состав газовой среды в установке на всех этапах эксперимента контролировали по результатам масс-спектрометрических измерений. В описываемых ниже экспериментах давление напускаемых газов составляло $P = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр, величина экспозиции образца измерялась в Л (Ленгмюрах, $1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр · с). Длительность выдержки в газах определяла величину экспозиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наноструктурированного покрытия

Для синтеза структурированного на наноуровне медно-никелевого покрытия применили метод пропитки. Водные растворы прекурсоров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией металла $2.5 \cdot 10^{-5}$ г/мл наносились на ВОПГ, высушивались и прогревались в течение нескольких часов при $T \approx 950 \text{ К}$ в условиях сверхвысокого вакуума. В работе [15] установлено, что при совместном нанесении прекурсоров такой способ синтеза дает покрытие, состоящее из окисленных наночастиц сплава Cu–Ni. В нашей работе мы использовали как последовательное нанесение и просушивание прекурсоров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим совместным прокаливанием в вакууме, так и отдельное прокаливание образца с нанесенным $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в вакууме с последующим нанесением, просушиванием прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и повторным прокаливанием в вакууме. Результаты этих способов синтеза покрытий полностью совпали. Вследствие этого в остальных экспериментах мы использовали способ последовательного нанесения и сушки прекурсоров с последующим прокаливанием в вакууме.

Морфология и электронное строение наноструктурированного покрытия

Пример топографического изображения медно-никелевого покрытия приведен на рис. 1а. Покрытие состоит из наночастиц, группирующихся около дефектов поверхности.

Большая часть частиц входит в состав скоплений, однако встречаются и отдельно расположенные наночастицы (рис. 1б). Частицы имеют сферическую форму с характерными латеральными диаметрами в диапазоне 4–10 нм. Высота наночастиц несколько меньше латеральных размеров и составляет 2–4 нм.

По итогам спектроскопических измерений в СТМ установлено, что электронное строение наночастиц, составляющих покрытие, неоднородно. Среди вольт-амперных характеристик, измеренных на поверхности одних и тех же наночастиц присутствуют как ВАХ, соответствующие металлическому типу проводимости, так и ВАХ, имеющие запрещенную зону и соответствующие полупроводниковому типу проводимости. Пример кривых, соответствующих разным типам проводимости, измеренных на поверхности одной частицы, приведен на рис. 2а. ВАХ, усредненные по всей поверхности наночастицы, близки к ВАХ, усредненным по участку поверхности ВОПГ (рис. 2б).

Необходимо отметить, что такая картина ВАХ характерна для большинства наночастиц, составляющих покрытие. Разнородность ВАХ, измеряемых

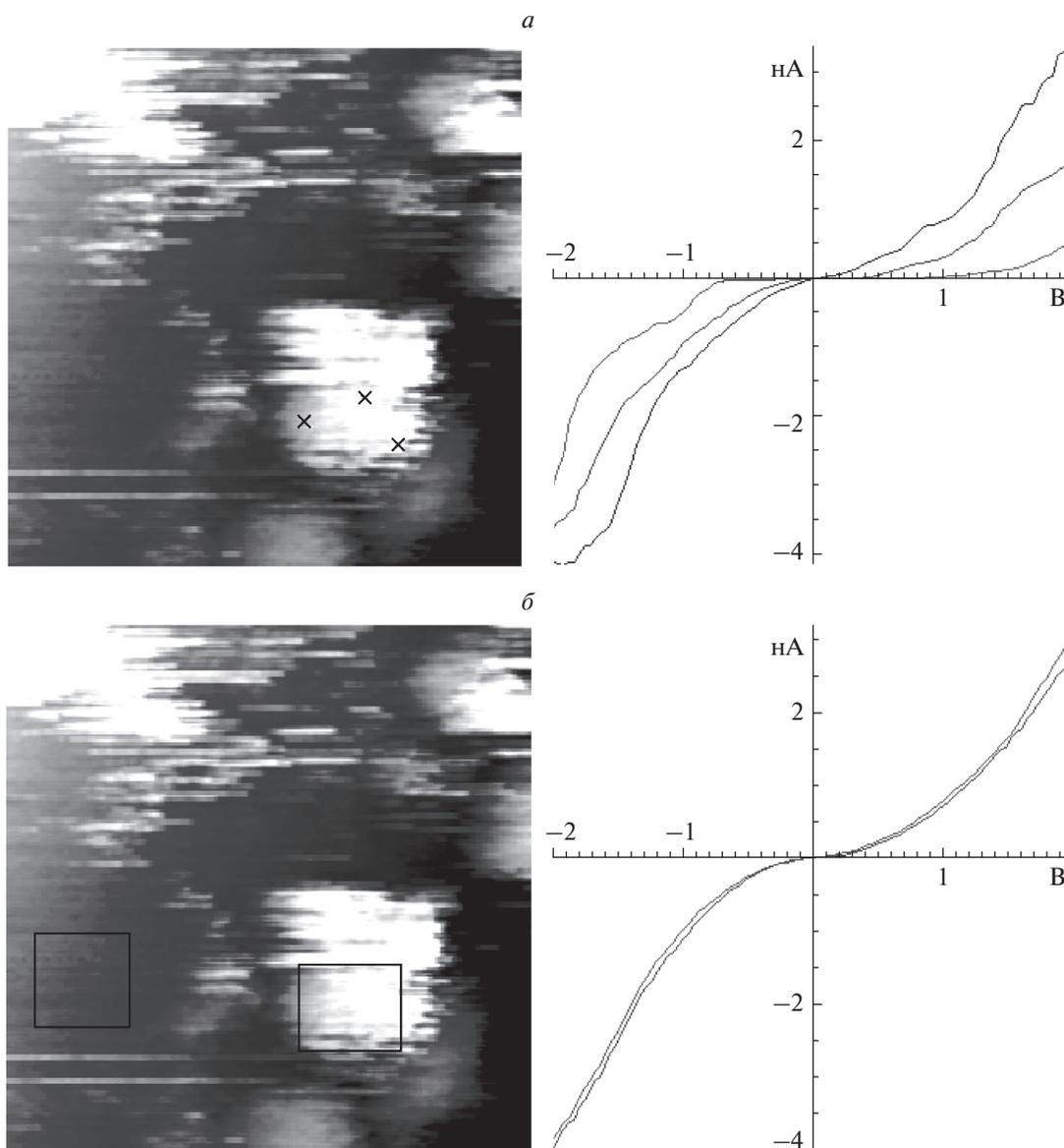


Рис. 2. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа): *а* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 23×23 нм.

в разных точках наночастиц, говорит о присутствии на их поверхности каких-либо адсорбатов либо о наличии пленки нестехиометрического оксида, обедненного кислородом. Ни по спектроскопическим измерениям, ни по анализу морфологии наночастиц не удастся разделить их на две или более групп. В аналогичных экспериментах для золото-никелевой системы [16] наночастицы в покрытии можно было разделить на две четко идентифицируемые группы – наночастицы золота и никеля как по размерам, так и по спектроскопическим измерениям. В настоящей работе подобного разделения не наблюдается. В работах [17, 18] показано, что при синтезе на поверхности ВОПГ

методом пропитки покрытий, состоящих только из медных или только из никелевых наночастиц, и никель, и медь после синтеза покрыты слоем оксида. Согласно результатам работы [15], при условиях синтеза, подобных используемым в настоящей работе, образуются окисленные наночастицы медно-никелевого сплава и небольшое количество более крупных наночастиц меди. Опираясь на результаты приведенных выше работ, а также на наши экспериментальные данные, можно заключить, что в настоящей работе получено покрытие, состоящее из окисленных медно-никелевых наночастиц. Более крупные медные частицы, в отличие от данных работы [15], не наблюдались,

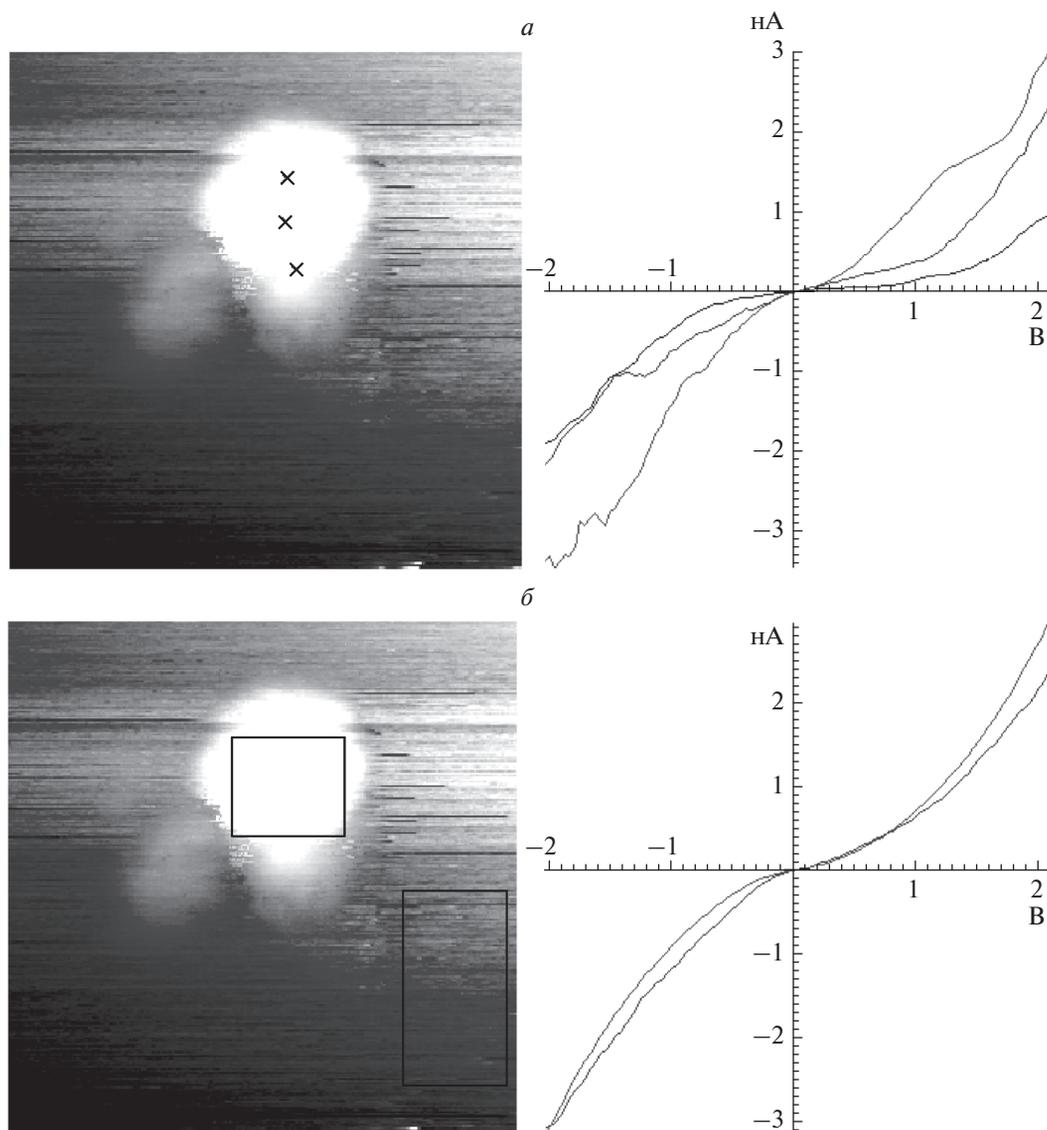


Рис. 3. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), полученные после экспозиции образца в водороде (2000 Л): *a* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 34×34 нм.

что, возможно, связано с другим мольным соотношением металлов и более высоким значением температуры прокаливания.

Взаимодействие с водородом и монооксидом углерода

Для восстановления полученного покрытия была проведена экспозиция образца в водороде (2000 Л). Через 15 ч после этого были выполнены спектроскопические измерения. Такая пауза была вызвана необходимостью заново протестировать состояние иглы СТМ, чтобы исключить возможность влияния адсорбции на поверхности иглы на

результаты измерений. На рис. 3 приведены примеры ВАХ, измеренных в разных точках наночастицы после экспозиции в H_2 , а также ВАХ, усредненные по всей поверхности наночастицы и по участку подложки ВОПГ. Из этого рисунка видно, что экспозиция в H_2 не привела к заметным изменениям электронной структуры наночастиц. Как и раньше на поверхности частицы имеются кривые, соответствующие разным типам проводимости, в то время как ВАХ, усредненная по всей поверхности наночастицы, практически совпадает с ВАХ, усредненной по участку поверхности графита. По всей видимости, водо-

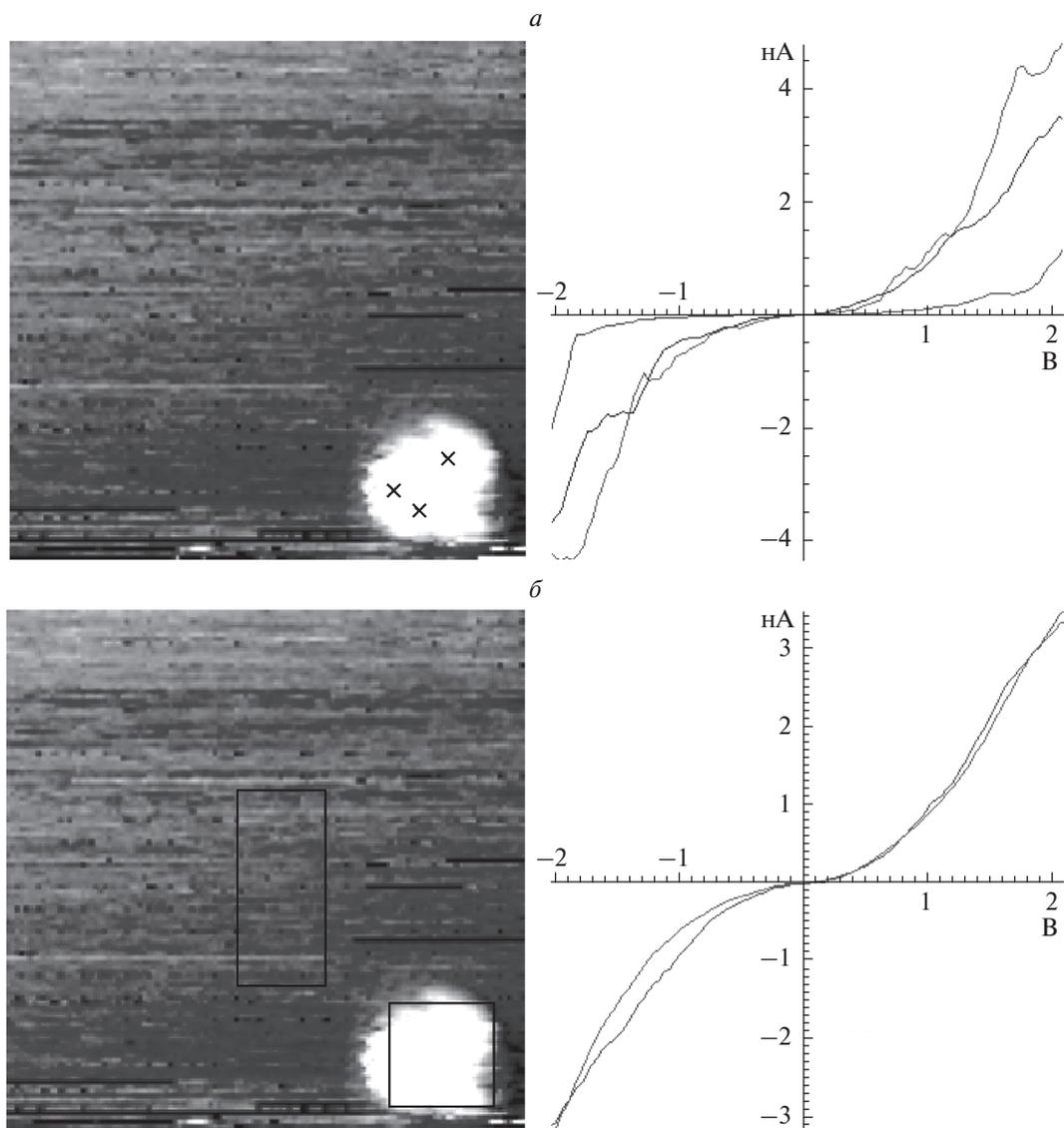


Рис. 4. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), полученные после экспозиции образца в водороде (1000 Л) при одновременном прогреве до 700 К: *a* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 25 × 25 нм.

род не хемосорбировался на поверхности наночастиц, и восстановления покрытия не произошло.

Согласно работе [15], прогрев медно-никелевого покрытия, синтезированного схожим образом, в потоке водорода, смешанного с азотом, при температуре порядка 600 К приводит к полному восстановлению наночастиц. Мы попытались провести восстановление нашего покрытия, экспонируя его дополнительно в водороде (1000 Л) при одновременном прогреве образца до 700 К. Эта процедура не привела к изменению электронного строения образца. Как и раньше в разных точках поверхности наночастиц фиксировались ВАХ, соответствующие разным типам проводимости.

ВАХ, усредненные по поверхности наночастиц, совпали с ВАХ, усредненными по участку поверхности графита (рис. 4), т.е. восстановления покрытия в водороде даже при условии прогрева образца до 700 К не происходит.

Для выяснения адсорбционных свойств покрытия по отношению к другому восстановителю – монооксиду углерода, образец при комнатной температуре экспонировали в СО (1000 Л). Так же как и в экспериментах с водородом, через 15 ч после выдержки в СО были проведены спектроскопические измерения в СТМ, которые показали, что электронное строение наночастиц, стало более однородным. ВАХ, измеренные в разных точ-

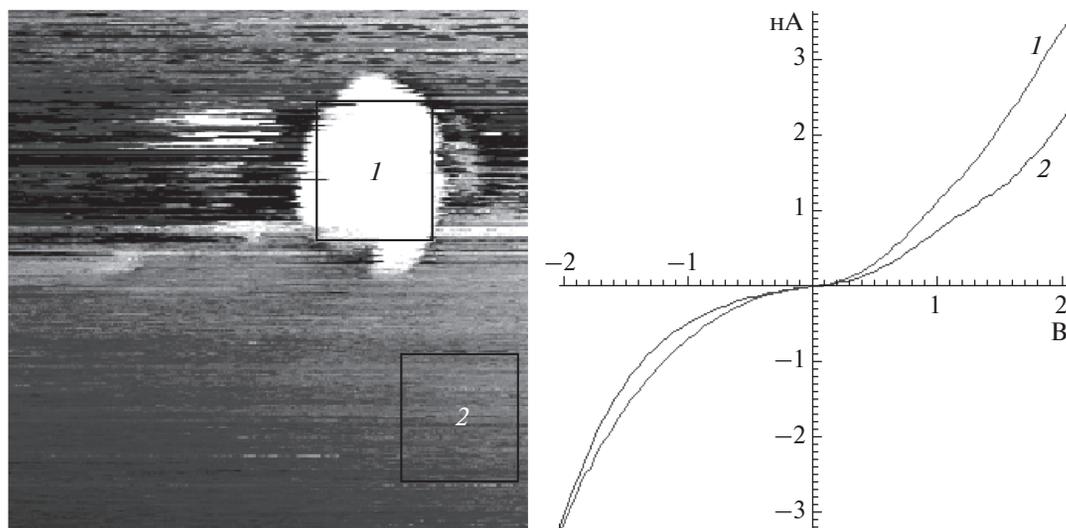


Рис. 5. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками, измеренные после экспозиции образца в СО (1000 Л). Нумерация кривых соответствует нумерации областей усреднения. Размер участка — 33×33 нм.

ках поверхности наночастиц, приобрели S-образную форму, характерную для контакта металл–металл. Кроме того, проводимость частиц стала превышать проводимость подложки. На рис. 5 приведены ВАХ, усредненные по поверхности наночастицы и участку подложки, после экспозиции в СО. Из рисунка видно, что для всего диапазона напряжений туннельный ток, соответствующий наночастице, по модулю превышает туннельный ток, соответствующий участку поверхности ВОПГ. Такое отличие ВАХ наночастицы от ВАХ графита свидетельствует о том, что наночастица состоит из металла, не покрытого слоем оксида. Действительно, плотность состояний около уровня Ферми у металла (в отличие от оксида, являющегося полупроводником) выше, чем у ВОПГ, который является полуметаллом, т.е. взаимодействие с СО привело к восстановлению поверхности медно-никелевого покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита методом пропитки синтезировано структурированное на наноуровне медно-никелевое покрытие. Методами сканирующей туннельной микроскопии в сочетании с туннельной спектроскопией установлено, что покрытие состоит из частично окисленных медно-никелевых наночастиц с характерными латеральными размерами 4–10 нм. Продемонстрировано, что взаимодействие с H_2 не приводит к восстановлению поверхности наночастиц как при комнатной температуре, так и при прогреве образца до 700 К. Экспозиция покрытия в СО (1000 Л) при комнат-

ной температуре в свою очередь приводит к полному восстановлению поверхности наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. и др. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 383.
2. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. С. 1.
3. Образцова И.И., Ерёмченко Н.К., Силенюк Г.Ю., Ерёмченко А.Н., Трясунов Б.Г. // ХТТ. 2012. № 6. С. 36.
4. Мерчински П., Чешельски Р., Кедзьора А., Манукевич В., Манецки Т. // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 6.
5. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 208. P. 116.
6. Караханов Э.А., Вутолкина А.В., Кардашев С.В., Кардашева Ю.С. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 6(598). С. 10.
7. Huang Y.Y., Sachtler W.M.H. // J. Catal. 1999. V. 188. P. 215.
8. Bonarowska M., Malinowski A., Karpinski Z. // Appl. Catal., Gen. 1999. V. 188. P. 145.
9. Diaz G., Gomezcortes A., Benaisa M. // Catal. Lett. 1996. V. 38. P. 63.
10. Seethapathy V., Sudarsan P., Pandey A.K. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 7. P. 3180.
11. Liu L., Zhou X. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. № 6. P. 538.

12. Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Eds. Güntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 280 p.
13. Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178.
14. Meyer E., Hug H. J., Bennowitz R. // Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004.
15. Wu Q., Eriksen W.L., Duchstein L.D.L. et al. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 2. P. 378.
16. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
17. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 48.
18. Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 79.

XXXI СИМПОЗИУМ “СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА”
(ТУАПСЕ, СЕНТЯБРЬ, 2019)

УДК 544.47+544.02

**ОКИСЛЕНИЕ СО НА ПОКРЫТИИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ПРИ
ПОДАЧЕ НА НЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ**

© 2021 г. М. В. Гришин¹, А. К. Гатин¹, В. Г. Слущкий^{1*}, А. С. Федотов²,
В. А. Харитонов¹, Б. Р. Шуб¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: slusky@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020;

после доработки 28.08.2020;

принята в печать 20.09.2020

Экспериментально установлена возможность увеличения каталитической активности покрытия из наночастиц палладия при окислении СО путем подачи на него положительного электрического напряжения. Подача на покрытие напряжения $U = +10$ В приводит к увеличению скорости окисления СО на 14% при 330 °С, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% O₂ + Ar.

Ключевые слова: каталитическое окисление СО, ускорение катализа, покрытие из наночастиц палладия, положительное электрическое напряжение.

DOI: 10.31857/S0207401X21040087

ВВЕДЕНИЕ

Палладий и платина (в виде покрытий из наночастиц) используются как катализаторы окисления СО в конверторах, которыми оснащаются современные автомобили для снижения вредных выбросов в выхлопных газах [1–4]. Увеличение активности указанных катализаторов является актуальной задачей, решение которой будет способствовать как увеличению экологической чистоты двигателей внутреннего сгорания, так и снижению стоимости конверторов за счет уменьшения требуемой для окисления СО массы дорогостоящих катализаторов из благородных металлов.

В настоящее время основным приемом, позволяющим влиять на активность каталитических нанопокрований, является изменение материала подложки, на которую наносится покрытие (см. обзоры [5, 6]). В общем случае подложка может оказывать следующие воздействия на состояние нанесенных на нее наночастиц: предотвращать слипание наночастиц либо способствовать их агрегации, изменять форму, состав и заряд наночастиц, стабилизировать промежуточные продукты реакции. В результате этих воздействий химические свойства наночастиц могут изменяться в широких пределах. В работах [7–13] рассмотрена взаимосвязь между каталитическими свойствами покрытий и такими их характеристиками, как элементный состав, форма, размеры и электрон-

ное строение наночастиц, а также среднее межчастичное расстояние и природа подложки.

Впервые возможность увеличения активности электропроводящих каталитических покрытий из наночастиц путем подачи на них электрического напряжения от внешнего источника установлена в нашей работе [14]. Примером катализируемой реакции было разложение аммиака, а примером нанопокрования – покрытие из электропроводящих борорганических наночастиц со средним размером 14.6 нм состава (C₂B₁₀H₄)_n. В наших ранних экспериментах [14] подача на покрытие из борорганических наночастиц положительного напряжения $U = +6$ В приводила к увеличению скорости разложения NH₃ на 26%.

Работоспособность указанного метода применительно к покрытиям из наночастиц платины продемонстрирована в наших опытах по каталитическому гидрированию этилена и окислению СО на таких покрытиях. Показано, что увеличение скорости гидрирования C₂H₄ составляло 40% при подаче на покрытие положительного напряжения $U = +10$ В [15], а при окислении СО подача на покрытие напряжения +10 или +30 В приводила к увеличению скорости реакции на 18 и 54% соответственно [16, 17]. В то же время эффект от подачи на покрытия из наночастиц платины отрицательного напряжения был существенно ниже.

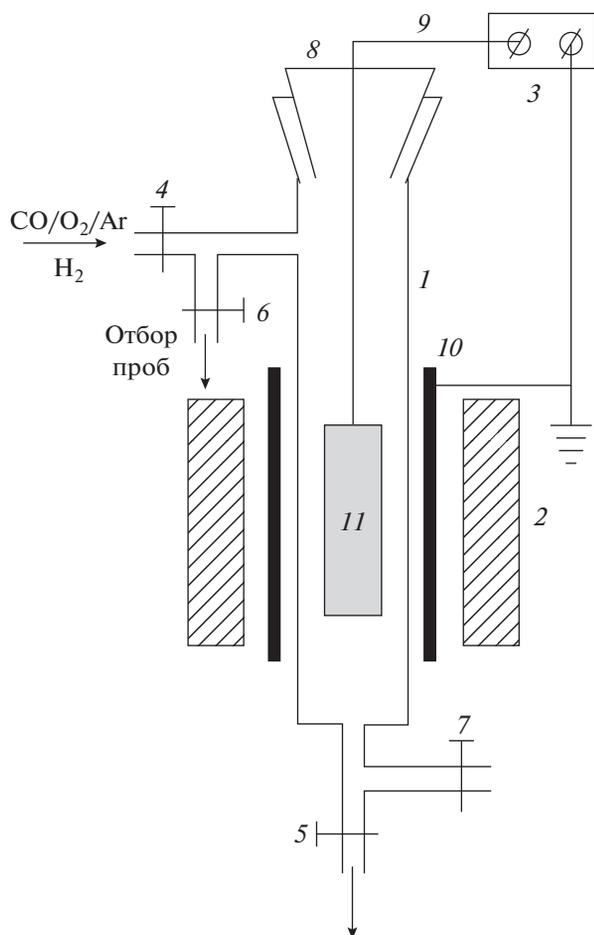


Рис. 1. Схема установки для каталитического окисления СО (описание см. в тексте).

Цель данной работы — экспериментальное доказательство возможности увеличения каталитической активности покрытий из наночастиц палладия при окислении СО разработанным нами методом — путем подачи на покрытия положительного электрического напряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Эксперименты по окислению СО в смеси начального состава 1.8% СО + 10.2% О₂ + Аг проводили при температуре 330 °С и атмосферном давлении в статической установке, состоящей из вертикального реактора 1, электронагреваемой печи 2 и источника напряжения 3 (рис. 1). Реактор состоял из стеклянной трубки высотой 250 мм с внутренним диаметром 5 мм, снабженной вентилями 4–7 и разъемным шлифом 8 с впаянным в него электродом 9 из молибденовой проволоки диаметром 0.25 мм. Электрод подсоединяли к незаземленной клемме источника напряжения 3. Заземленную клемму соединяли с металлической

фольгой 10, охватывающей стеклянную трубку реактора. К электроду крепили алюминиевую пластину 11 размером 100 × 3 мм с нанесенным на нее с двух сторон покрытием из наночастиц палладия. Нанесение покрытия осуществлялось следующим образом. Вначале на каждую из сторон пластины наносили и высушивали на воздухе 150 мкл водного раствора нитрата палладия Pd(NO₃)₂ с содержанием палладия 0.3 · 10⁻² мг/мл. Затем пластину подсоединяли к электроду 9 и с помощью шлифа 8 помещали в реактор, где в потоке водорода (30 мл/мин) ее прогревали с использованием печи 2 до 480 °С в течение 4 ч. При этом происходило разложение Pd(NO₃)₂ и на пластине образовывалось палладиевое покрытие. После этого печь выключали и приготовленный образец пластины с покрытием из наночастиц охлаждали до комнатной температуры в потоке водорода. Затем реактор продували смесью СО/О₂/Аг указанного состава (расход смеси — 30 мл/мин), вентили 4 и 5 закрывали, и в таком виде реактор оставляли на несколько часов до начала экспериментов.

Эксперименты начинали с прогрева реактора до 330 °С в потоке исходной смеси с расходом 30 мл/мин при открытых ventилях 4 и 5 (рис. 1). После этого проводили три серии экспериментов. В первой серии напряжение U от источника 3 на образец 11 с палладиевым покрытием не подавали ($U = 0$). Первый опыт этой серии начинали сразу после достижения реактором температуры в 330 °С. После этого реактор дополнительно продували исходной смесью с указанным расходом в течение 5 мин. Затем вентили 4 и 5 закрывали и заполнившую реактор смесь выдерживали в нем в течение 10 мин. По истечении этого времени вентили 6 и 7 открывали и с помощью подсоединенного к вентилю 6 шприца проводили отбор пробы из реактора для хроматографического анализа состава продуктов реакции. Затем реактор опять продували исходной смесью (время продувки — 5 мин, расход смеси — 30 мл/мин) и аналогично первому проводили второй, а затем и третий опыты с целью оценки воспроизводимости результатов.

После этого на палладиевое покрытие подавали положительное напряжение $U = +10$ В и начинали вторую серию экспериментов. Реактор снова продували исходной смесью в течение 5 мин с расходом смеси 30 мл/мин, закрывали реактор и выдерживали в нем смесь в течение 10 мин, осуществляли отбор пробы из реактора и хроматографически определяли содержание СО и СО₂ в отобранной пробе. Подобную процедуру проводили трижды. Затем напряжение отключали ($U = 0$) и по той же методике, что и в экспериментах с подачей напряжения на образец, определяли состав продуктов реакции при отсутствии напряжения

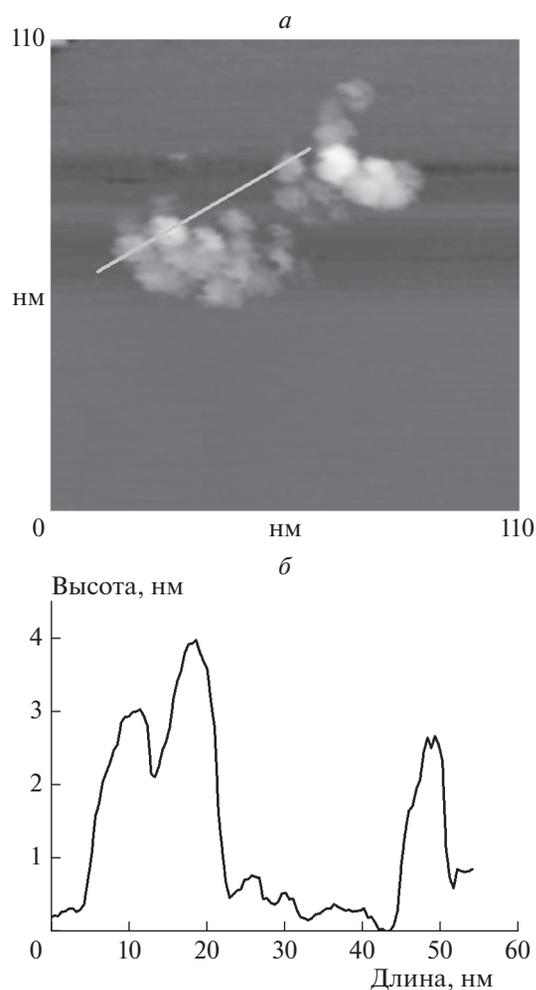


Рис. 2. Топографическое изображение палладиевого нанопокрывтия на поверхности алюминиевой пластины (*а*) и профиль покрытия (*б*) вдоль линии, указанной на фотографии.

на платиновом покрытии. Повторное проведение экспериментов при $U = 0$ связано с тем, что подача на образец напряжения могла приводить к частичному уносу с образца заряженных палладиевых наночастиц под действием электрического поля и последующему их уносу из реактора во время его продувки свежей смесью. Третья серия экспериментов полностью повторяла вторую серию для доказательства воспроизводимости результатов.

Для оценки влияния материала подложки на окисление СО проводили контрольные опыты, в которых использовали алюминиевую пластину без покрытия. Опыты проводили по той же методике, что и опыты с палладиевым покрытием.

Структуру палладиевого нанопокрывтия, созданного на алюминиевой подложке описанным выше методом, определяли по данным сканирующей туннельной микроскопии. Этот метод ис-

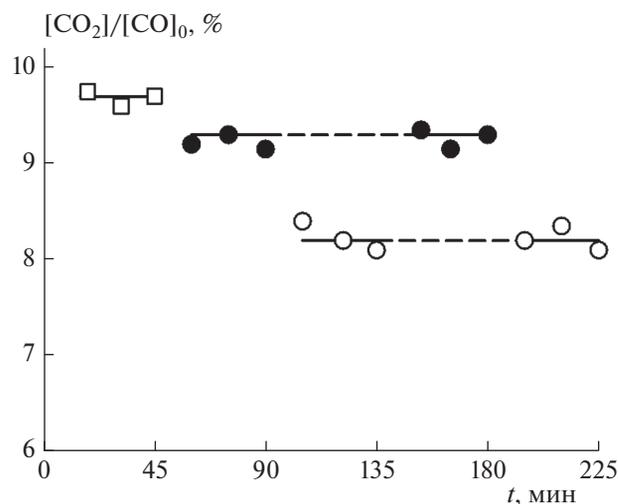


Рис. 3. Конверсия СО на палладиевом нанопокрывтии с последовательной подачей на него напряжения. Светлые точки – $U = 0$, черные точки – $U = +10$ В. Опыты проведены при 330°C , атмосферном давлении, начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% O_2 + Ar и времени экспозиции 10 мин.

пользовался нами ранее для определения физико-химических свойств структурированных на наноуровне покрытий, в том числе в условиях воздействия внешнего электрического поля [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 приведено топографическое изображение палладиевого покрытия на поверхности алюминиевой пластины (*а*) и его профиль (*б*). Как следует из этого рисунка, покрытие состоит из наночастиц с характерным размером 0.5–5 нм.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по степени превращения (конверсии) СО в CO_2 , которая определяется по формуле

$$[\text{CO}_2]/[\text{CO}]_0 = [\text{CO}_2]/([\text{CO}] + [\text{CO}_2]),$$

как без подачи на палладиевое покрытие электрического напряжения ($U = 0$) (светлые точки), так и при $U = +10$ В (черные точки). Из рис. 3 следует, что после подачи на покрытие положительного напряжения степень конверсии в последующих опытах с $U = 0$ уменьшается по сравнению с этим же параметром до подачи напряжения. В условиях эксперимента такое падение составляет 15%. Это означает, что при подаче напряжения на образец и возникновения заряда на палладиевых наночастицах часть из них уносится с поверхности образца под действием электрического поля с последующим уносом их из реактора во время его продувки. В результате количество наночастиц на образце уменьшается, что и объясняет падение

каталитической активности образца после подачи на него напряжения.

Обнаруженный эффект уноса означает, что для корректного определения влияния напряжения на каталитическую активность образца с покрытием из наночастиц палладия необходимо сравнивать степень конверсии СО при подаче напряжения со степенью конверсии СО при $U = 0$ после экспериментов с подачей напряжения. Сравнивая подобным образом данные рис. 3 при $U = +10$ В с данными при $U = 0$ после экспериментов с подачей напряжения заключаем, что в условиях эксперимента подача на палладиевое покрытие напряжения $U = +10$ В приводит к увеличению каталитической активности покрытия на 14%. Отметим, что в контрольных опытах с образцом без палладиевого покрытия конверсия СО не наблюдалась как при $U = 0$, так и при $U = +10$ В.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности увеличения каталитической активности покрытий из наночастиц палладия при окислении СО путем подачи на него положительного напряжения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально доказана возможность увеличения каталитической активности покрытия из наночастиц палладия при окислении СО путем подачи на него положительного электрического напряжения. В условиях эксперимента при 330 °С, атмосферном давлении и начальном составе смеси 1.8% СО + 10.2% О₂ + Ar скорость окисления СО возрастает на 14% при подаче на покрытие напряжения $U = +10$ В.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН (тема 45.9, 0082-2014-0011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Csere C. // Car and Driver. 1988. V. 33. № 7. P. 63.
2. Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M. // Catalysis Today. 1999. V. 50. № 2. P. 285.
3. Brandt E., Wang Y., Grizzle J. // IEEE Trans. Control Syst. Technol. 2000. V. 8. № 5. P. 767.
4. Алексахин А.В., Кириченко А.С. // Экономика в промышленности. 2013. № 4. С. 3.
5. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
6. Roldan Cuenya B. // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127.
7. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликowa Н.В., Курсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 532.
8. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
9. Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 396.
10. Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L. et al. // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 385. № 1–2. P. 136.
11. Roldan Cuenya B., Behafarid F. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. P. 135.
12. Ланин С.Н., Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф. и др. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 12. С. 2330.
13. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3.
14. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 85.
15. Корчак В.Н., Гришин М.В., Быховский М.Я., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Цыганов С.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 29.
16. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
17. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Федотов А.С., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
18. Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 81.
19. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2018. № 3. С. 48.

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛАСТИН, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА, НА ТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА

© 2021 г. А. А. Возняковский^{1*}, А. П. Возняковский², С. В. Кидалов¹, В. И. Заваринский¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Институт синтетического каучука им. акад. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: alexey_inform@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 14.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

Графеновые наноразмерные пластины (ГНП), полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, были впервые испытаны в качестве добавки к композиту на основе алюминия. Введение до 6 мас.% ГНП позволило повысить твердость исходной алюминиевой матрицы в 2 раза, а также снизить теплопроводность в 9 раз, сохранив низкую плотность, сравнимую с плотностью исходного алюминия.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, графеновые наноразмерные пластины, алюминий, твердость, теплопроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X21060169

ВВЕДЕНИЕ

Графеновые наноразмерные структуры, такие как графеновые наноразмерные пластины (ГНП, Graphene NanoPlatelets), активно используются исследователями при создании новых композиционных материалов (КМ) на основе алюминия. Несмотря на то, что в отличие от однослойного бездефектного графена ГНП представляют из себя пачки графеновых листов (до 60 штук) [1], они могут значительно улучшить механические, прочностные и теплофизические свойства исходных металлических матриц, в том числе и алюминия, при использовании в относительно небольших количествах (до 10 мас.%) [2, 3]. Эффективность применения ГНП в качестве наполнителей при создании композитов обусловлена высокими характеристиками самого графена. Так, теплопроводность однослойного графена составляет 5000 Вт/м · К [4], а модуль Юнга – 1 ТПа [5], в то время как его удельная поверхность оценивается в 2630 м²/г [6]. Исходя из свойств графена, исследователи по всему миру ведут работы по созданию на его основе новых металлокомпозитов. Например, в работе [7] с использованием 0.5 мас.% графена удалось повысить твердость по Бринеллю алюминиевого сплава АА2219 на 23%. Авторы работы [8] нашли способ повысить твердость композита по Виккерсу на 41% и снизить его теплопроводность на 39% (при тем-

пературе 100°С) по сравнению с исходным алюминием, используя 2 мас.% графена.

Однако, несмотря на то, что исследователями разработано множество методов синтеза ГНП, таких как жидкофазная эксфолиация графита в поле ультразвука, химическое окисление графита до оксида графита (метод Хаммерса) с последующим восстановлением [9–11], а также различные вариации процесса химического газофазного осаждения (Chemical vapor deposition (CVD)) [12], производительность данных методик остается недостаточной для внедрения ГНП в промышленность. Поэтому множество научных групп по всему миру ищут новые методики синтеза ГНП, которые позволят синтезировать ГНП в больших объемах и по низкой себестоимости.

Одной из таких методик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – экзотермический химический процесс типа горения, протекающий в автоволновом режиме в смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. При этом тепловыделение локализовано в узком слое (зоне синтеза) и передается от слоя к слою путем теплопередачи. Температура в зоне синтеза может достигать 2000°С. Основное достоинство технологии СВС заложено в самом ее принципе – в использовании выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева

реагентов от внешнего источника. Это позволяет процессам СВС успешно конкурировать с традиционными энергоемкими технологиями [13].

Для проведения процесса СВС исходную смесь помещают в реактор, где путем нагрева локальной области вещества проводится иницирование процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения, охватывающей последовательно всю смесь, и далее — завершение реакции и остывание синтезированного продукта.

В основном метод СВС используется для синтеза неорганических веществ, в частности твердоплавких материалов [14]. Отдельно стоит отметить возможность использования широкого спектра исходных веществ для синтеза новых материалов многокомпонентного состава [15], а также комбинирования метода СВС с другими методиками, например с методом механоактивации [16].

Подобная “гибкость” метода СВС позволила использовать его для синтеза графеновых материалов. Так, в работе [17] авторам удалось синтезировать малослойный графен, пропуская диоксид углерода через реактор со смесью порошков магния и оксида магния, которые выступали в роли восстановителей. В работе [18] для получения малослойного графена в качестве исходных реагентов использовали оксид графена и фторированный графит, которые смешивались с восстановителями (кремний, магний, нитрид натрия, нитрид лития) до получения смеси стехиометрического состава. Процесс СВС проводили в атмосфере аргона при давлении 10 атм. В работе [19] для синтеза малослойного графена в качестве источников углерода использовались порошок поливинилового спирта, CaCO_3 , MgCO_3 и глюкоза, которые смешивались с порошком магния до получения стехиометрической смеси. Процесс СВС проводили в атмосфере диоксида углерода при расходе газа 0.5 л/с.

Однако используемые в работах [17–19] вариации метода СВС не позволяют получать большие объемы графеновых материалов, что приводит к невозможности испытания этих материалов на практике, особенно в областях, где требуются большие объемы материалов, например при создании композиционных материалов. В наших предыдущих работах мы показали возможность синтеза больших объемов ГНП методом СВС из циклических биополимеров в атмосфере воздуха, а также показали эффективность использования полученных структур в качестве сорбентов радионуклидов [20], а также в качестве активного компонента катода для полевой электронной эмиссии [21].

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследования влияния графеновых структур, синтезированных методом

СВС из циклических биополимеров, на твердость и теплопроводность алюминиевого композита на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для синтеза ГНП использовалась целлюлоза микрокристаллическая марки ч.д.а, а также нитрат аммония той же марки. В качестве исходной матрицы для синтеза композита использовался алюминиевый порошок марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73, размер частиц по паспорту — не более 63 мкм). Средний размер частиц порошка алюминия, определенный авторами методом лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000, составил 34 мкм.

При синтезе ГНП методом СВС исходный биополимер (целлюлоза) смешивали с нитратом аммония в гравитационном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 30 мин в соотношении по массе 4 : 6. Полученную смесь помещали в реактор, где она нагревалась до температуры 300°C, под воздействием которой спонтанно запускался процесс СВС. Подробно методика СВС изложена в работе [20].

Для синтеза композита исходный порошок алюминия смешивали с ГНП в гравитационном смесителе типа “пьяная бочка” в течение 30 мин до получения гомогенной смеси. Концентрации ГНП составляли 0.5, 1, 2.4 и 6 мас.%. Полученные смеси для удаления остаточной воды дополнительно выдерживали при 300°C в течение 2 ч в сушильном шкафу, после чего их прессовали на ручном прессе при давлении 400 МПа в таблетки диаметром 10 мм и помещали в контейнер высокого давления для дальнейшей обработки методом горячего прессования.

Горячее прессование проводилось на гидравлическом прессе ДА0040 усилием в 9.8 МН в камере высокого давления типа “усеченная полусфера” при давлении 1 ГПа и варьировании температуры (550, 750, 850 и 1050°C) с выдержкой в течение 10 с. При указанных температурах были спечены по три образца композита при всех указанных выше концентрациях ГНП. Спекание проводилось в атмосфере воздуха. Нагрев контейнера высокого давления осуществлялся за счет пропуска переменного электрического тока (0.3–0.8 кА) при напряжении 1–5 В в режиме стабилизации электрической мощности. Точность стабилизации последней составляла $\pm 5\%$. Погрешность определения температуры составляла $\pm 50^\circ\text{C}$.

Плотность образцов композиционного материала измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием весов AND GR-200 (Япония), а твердость — на твердомере Бринелля ИТБ-3000-АМ (Россия). Погрешность измерения твердости не превышала 5%. Теплопровод-

ность образцов измеряли методом вспышки при комнатной температуре 25°C на установке DXF200 (США). Погрешность измерения теплопроводности не превышала 7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы композита алюминий–ГНП представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 4 мм. Плотность образцов, измеренная гидростатическим методом, составила (2.7 ± 0.05) г/см³ при плотности той же чистого алюминия, что свидетельствует о получении высокоплотных композитов.

На рис. 1 представлены результаты измерения соответственно твердости и теплопроводности образцов композита состава алюминий–ГНП в зависимости от условий спекания. Как видно из рис. 1а, введение ГНП позволило получить практически двукратный (с 28 до 57 НВ) рост твердости композита по сравнению с чистым алюминием. Рост твердости алюминиевого композита при добавлении ГНП объясняется армированием последнего частицами ГНП, которые сами по себе обладают высокими прочностными характеристиками [22]. Необходимо отметить, что при увеличении температуры спекания с 550 до 1050°C происходит резкое падение твердости композита, что может быть связано с деструкцией ГНП в первую очередь за счет протекания реакций между алюминием и ГНП. Интенсивность деструкции ГНП определяется прикладываемой электрической мощностью и продолжительностью температурного воздействия на композит, в данном случае – под воздействием температуры синтеза. Также при увеличении массовой доли ГНП наблюдается тенденция падения твердости композита.

Как видно из рис. 1б, введение ГНП позволило снизить теплопроводность алюминиевого композита в 8–9 раз по сравнению с чистым алюминием. Несмотря на то, что теплопроводность графена, измеренная вдоль плоскости, оценивается величиной, составляющей до 5000 Вт/м · К [4], теплопроводность, измеренная перпендикулярно плоскости графеновых слоев, является довольно низкой и составляет 0.67 Вт/м · К [23]. В результате хаотичного распределения частиц графена по объему алюминиевой матрицы теплопроводность конечного композита резко снижается. При увеличении температуры спекания композита с 550 до 1050°C наблюдается незначительный рост теплопроводности композита, что может быть обусловлено деструкцией ГНП.

Аналогичный эффект наблюдался в нашей работе [24], где было показано, что твердость композита состава алюминий – углеродные нанотрубки с увеличением мощности и продолжительности темпе-

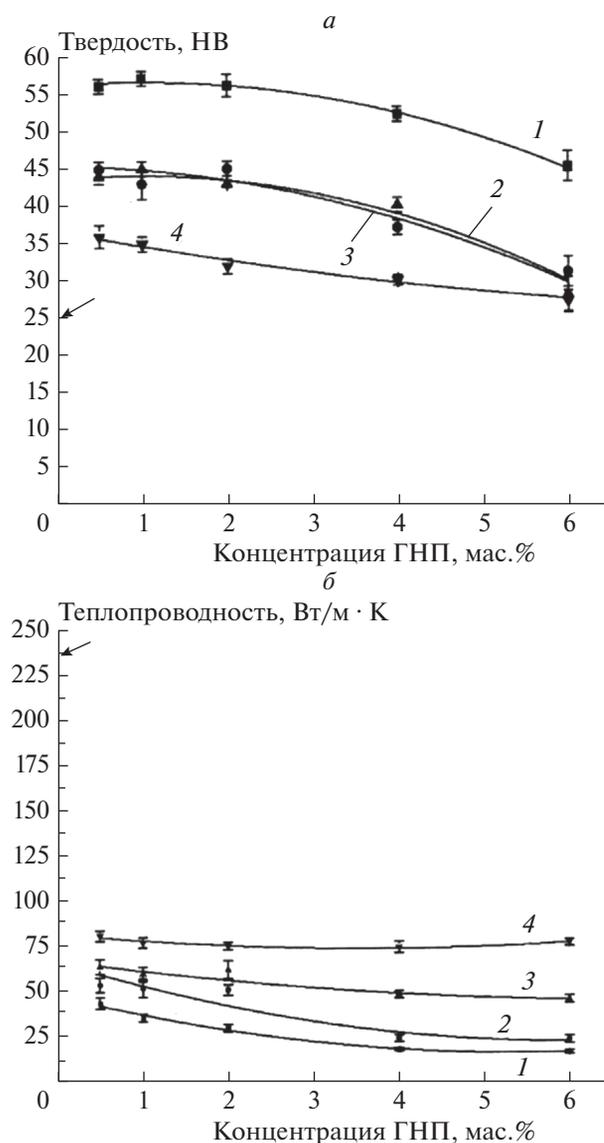


Рис. 1. Зависимость твердости (а) и теплопроводности (б) композита состава алюминий–ГНП от концентрации ГНП, спекенного при давлении 1 ГПа, времени выдержки 10 с и следующих температурах: 1 – 550°C, 2 – 750°C, 3 – 850°C, 4 – 1050°C. Линиями показаны усредненные кривые изменения свойств. Стрелками показаны значения твердости и теплопроводности чистого алюминия.

ратурного воздействия уменьшалась, в то время как теплопроводность композита увеличивалась. Зависимости твердости и теплопроводности композита алюминий–ГНП от температуры спекания обуславливались термической деструкцией углеродных нанотрубок и образованием новой фазы – карбида алюминия (Al_4C_3). Аналогичные химические реакции, видимо, происходят и при использовании ГНП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые было показано, что ГНП, полученные методом СВС, могут успешно применяться в качестве модифицирующих добавок при создании металлокомпозитов на основе алюминия. Экспериментально показано, что введение хаотически распределенных ГНП в концентрации до 4 мас.% приводит к росту твердости в 2 раза и снижению теплопроводности в 9 раз по сравнению с исходным алюминием. Установлено, что ключевое влияние на конечные свойства композита оказывает интенсивность температурного воздействия во время компактирования методом горячего прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24129мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Um J.G., Jun Y., Alhumade H. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 31. P. 17091.
2. *Nieto A., Bisht A., Lahiri D. et al.* // Intern. Mater. Rev. 2017. V. 62. № 5. P. 241.
3. *Bhoi N.K., Singh H., Pratap S.* // J. Compos. Mater. 2019. V. 54. № 6. P. 813.
4. *Balandin A.A., Ghosh S., Bao W. et al.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 902.
5. *Lee C., Wei X., Kysar J.W. et al.* // Science. 2008. V. 321. № 5887. P. 385.
6. *Zhu Y., Murali S., Cai W. et al.* // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 35. P. 3906.
7. *Pillari L.K., Shukla A.K., Umasankar V.* // Metallogr. Microstruct. Anal. 2010. V. 6. P. 289.
8. *Saboori A., Novara C., Pavese M. et al.* // J. Mater. Eng. Perform. 2017. V. 26. № 3. P. 993.
9. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 233.
10. *Гудков М.В., Баженов С.Л., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 33.
11. *Гриднев А.А., Гудков М.В., Бехли Л.С., Мельников В.П.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 12. С. 33.
12. *Volkova Ya.B., Rezhikova E.V., Shakhnov V.A.* // Eng. J. Sci. Innovation. 2013. V. 18. № 6. P. 11.
13. *Сычев А.Е., Мержанов А.Г.* // Успехи химии. 2004. Т. 73 № 2. С. 157.
14. *Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П. и др.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 11. С. 36.
15. *Мурадян Г.Н., Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Мнацаканян Н.Л.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 38.
16. *Кочетов Н.А., Студеникин И.А.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 43.
17. *Li C., Zhang X., Wang K. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 1604690.
18. *Huczko A., Łabędź O., Dąbrowska A. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 2015. V. 252. № 11. P. 2412.
19. *Wang L., Wei B., Dong P. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 92. P. 462.
20. *Vozniakovskii A.P., Kidalov S.V., Vozniakovskii A.A. et al.* // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostruct. 2019. V. 28. № 3. P. 238.
21. *Возняковский А.П., Фурсей Г.Н., Возняковский А.А. и др.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 9. С. 46.
22. *Kuang D., Xu L., Lei L. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 273. P. 484.
23. *Wejrzanowski T., Grybczuka M., Chmielewski M. et al.* // Mater. Des. 2016. V. 99. P. 163.
24. *Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V., Kol'tsova T.S.* // J. Compos. Mater. 2019. V. 53. № 21. P. 2959.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И СООТНОШЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe–Co

© 2021 г. А. А. Васильев^{1,2*}, Э. Л. Дзидзигури¹, М. Н. Ефимов²,
Д. Г. Муратов^{1,2}, Г. П. Карпачева²

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;
после доработки 17.06.2020;
принята в печать 22.06.2020

Металл-углеродные наноконпозиты, структура которых представляет собой углеродную матрицу с равномерно распределенными в ней наночастицами твердого раствора Fe–Co, синтезированы путем пиролиза прекурсора на основе хитозана и нитратов железа и кобальта под действием инфракрасного излучения в диапазоне температур 500–700 °С. Методом рентгеновской дифракции изучены особенности формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в зависимости от условий синтеза и соотношения металлов в системе. По экспериментально определенным значениям параметров решетки была проведена оценка состава формирующихся биметаллических наночастиц Fe–Co. Морфология и дисперсность металлических наночастиц исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен элементный анализ исследуемых образцов.

Ключевые слова: металл-углеродный наноконпозит, биметаллические наночастицы Fe–Co, хитозан, ИК-излучение.

DOI: 10.31857/S0207401X21060157

ВВЕДЕНИЕ

Наноконпозиты на основе углеродных материалов и металлических наночастиц привлекают все большее внимание исследователей в связи с многообразием и уникальностью проявляемых ими физико-химических свойств и, как следствие, широким разнообразием их практического применения. Металл-углеродные наноконпозиты, включающие в себя наночастицы Fe и Co, перспективны при использовании их в качестве катализаторов [1–4], сорбентов для очистки сточных вод [5, 6], при создании радиопоглощающих покрытий [7, 8], а также в медицине в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии и средств доставки терапевтических препаратов [9].

Наряду с широко используемыми синтетическими полимерами в качестве прекурсора углеродной матрицы большое внимание в последнее время уделяют природному полимеру хитозану (ХТ), представляющему собой частично дезацетилированное производное другого природного

полимера – хитина [10–14]. Это обусловлено тем, что хитин широко распространен в природе и является возобновляемым сырьевым ресурсом. Помимо этого, хитозан обладает рядом уникальных свойств, среди которых выделяются биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие токсичных продуктов разложения при пиролизе, а также образование в его структуре протяженных участков сопряженных связей, которые за счет делокализации π -электронов облегчают перенос заряда, что, в свою очередь, способствует взаимодействию каталитически активных центров с реагентами.

Ранее нами было показано, что биметаллические наночастицы Fe–Co, диспергированные в матрице карбонизованного хитозана под действием ИК-излучения (далее – ИК-ХТ), демонстрируют высокую каталитическую активность в синтезе Фишера–Тропша [15]. В связи с тем, что размерный фактор и состав наночастиц играют ключевую роль в катализе [16], крайне важной является задача определения параметров процесса синтеза, оперирование которыми обеспечивает

возможность контроля размеров наночастиц и их состава в металл-углеродных нанокompозитах. Таким образом, целью данной работы было изучение влияния соотношения металлов в прекурсорах нанокompозитов и температуры синтеза на фазообразование, морфологию и дисперсность биметаллических наночастиц Fe–Co, распределенных в углеродной матрице на основе хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-ХТ и биметаллических наночастиц Fe–Co (далее – ИК-ХТ/Fe–Co) синтезировали одностадийным методом, заключающимся в термической обработке прекурсора под действием ИК-излучения. Последний получен в результате сушки совместного раствора полимера и солей металлов. В работе использовался промышленный хитозан (500 кДа) производства ЗАО “Биопрогресс” (Россия), синтезированный путем щелочного дезацетилирования крабового хитина (степень дезацетилирования ~83%).

Совместный раствор ХТ и солей металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) получали в водном 2%-ном растворе уксусной кислоты. Высушенный остаток (прекурсор) подвергался предварительной температурной обработке под действием ИК-излучения на воздухе при температуре 150°C в течение 15 мин с последующим основным отжигом в инертной атмосфере (азот марки ОСЧ) до температур 500, 600 и 700°C с выдержкой при фиксированной температуре в течение 2 мин. Температурная обработка осуществлялась в лабораторной установке ИК-нагрева [17] в непрерывном режиме со скоростью нагрева 50°C/мин. Мольные соотношения металлов Fe : Co в прекурсорах составляли 9 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 9. Общее содержание металла составляло 20 мас.% от массы полимера.

Морфология металл-углеродных нанокompозитов исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 компании JEOL (Япония). По результатам измерения размеров металлических наночастиц по микрофотографиям построены гистограммы распределения частиц по размерам.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре “Дифрей-401” (Россия) с использованием $\text{Cr}(K_\alpha)$ -излучения с фокусировкой по Бреггу–Брентано при комнатной температуре. На основании рентгенодифракционных данных по методике Селиванова–Смылова [18] построены распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для наночастиц сплава Fe–Co и рассчитаны их средние размеры. Методом рентгенофлуоресцентного анализа был определен элементный состав и было проведено элементное картирова-

ние образцов на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ (Россия).

Исследование химического состава образцов и определение валентного состояния металлов осуществлялись на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РНІ 5500 VersaProbe II (Япония) с монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{Al}(K_\alpha)$. Для очистки поверхности порошков от адсорбированных примесей использовали кластерную пушку GCIB 2500Ag в стандартном рабочем режиме (энергия – 2 кэВ, растр – $2 \times 2 \text{ мм}^2$) со скоростью травления 0.25 нм/мин. Время травления составляло 5 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе синтеза металл-углеродных нанокompозитов путем термической обработки прекурсора под действием ИК-излучения в полимере происходят термические превращения, сопровождающиеся выделением различных продуктов разложения, в том числе водорода и монооксида углерода, которые способствуют восстановлению металлов [19]. Таким образом, в процессе ИК-пиролиза прекурсора на основе хитозана и солей металлов происходит одновременное восстановление металлов и формирование углеродного носителя.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия является одним из наиболее простых, точных и экономичных аналитических методов для определения химического состава (от натрия до урана) различных типов материалов. Это неразрушающий и надежный метод с достаточно простыми требованиями к пробоподготовке, который подходит для различных типов образцов, в том числе и порошкообразных.

Перед началом исследования была проведена съемка фонового спектра с целью исключения элементов, фиксируемых детектором от системы фокусировки прибора. В результате при расчете состава синтезированных образцов не учитывались энергии таких фоновых элементов, как Mo, Nb, Ni, Cr, Cu, Zn и Ar.

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр образца ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1), синтезированного при 500°C, а в табл. 1 приведены результаты элементного анализа всех исследуемых материалов. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что элементный состав синтезированных металл-углеродных нанокompозитов оказался близким к заданному.

Фазовый состав биметаллических наночастиц определялся по результатам рентгеновской дифракции. Для идентификации фаз использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных (ICDD) [20].

На рис. 2 представлены дифрактограммы исследуемых металл-углеродных нанокompозитов с

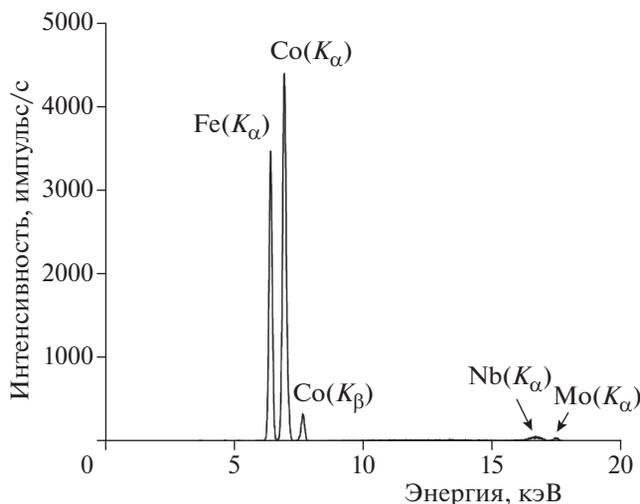


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектр образца ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1), синтезированного при 500 °С.

разным заданным соотношением Fe и Co в системе. Для лучшего визуального восприятия рентгенограммы смещены относительно друг друга по оси интенсивности. Из анализа дифрактограмм видно, что во всех образцах произошло полное восстановление металлов с формированием твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки α -Fe.

Начиная с температуры синтеза 600 °С, на рентгенограммах появляется пик отражения, соответствующий графиту ($2\theta \approx 39^\circ$), что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры. С ростом температуры синтеза относительная интенсивность пика растет, что указывает на более глубокую карбонизацию полимера и структурирование углеродной матрицы.

В работе [15], посвященной исследованию формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co с равным заданным соотношением металлов в зависимости от температуры синтеза (300–800 °С), полное восстановление металлов с формированием твердого раствора происходило при температуре синтеза 500 °С. Начиная с 700 °С, на рентгенограммах образцов появлялся интерференционный максимум, соответствующий фазе β -Co.

Для образцов нанокмозитов с соотношением металлов Fe : Co, равным 9 : 1 (рис. 2а), помимо твердого раствора присутствует небольшая доля фазы карбида железа Fe_3C . Данного количества кобальта в системе оказывается недостаточно для полного подавления карбидизации железа. Предполагается, что фаза Fe_3C формируется на внешних слоях биметаллических наночастиц Fe–Co.

В образцах с соотношением Fe : Co, равным 1 : 3 (рис. 2в), помимо твердого раствора Fe–Co с ОЦК-решеткой, формируется высокотемпературная фаза кобальта (β -Co), которая, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор железа в кобальте

на основе ГЦК-решетки кобальта. Необходимо отметить, что с ростом температуры синтеза доля ГЦК-фазы увеличивается. Данное заключение сделано на основании факта уменьшения разницы площадей относительных интерференционных максимумов отражения двух фаз с ростом температуры синтеза.

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Содержание элементов, ат.%	
		Fe	Co
9 : 1	500	90	10
	600	88	12
	700	88	12
3 : 1	500	77	23
	600	77	23
	700	75	25
1 : 1	500	51	49
	600	53	47
	700	53	47
1 : 3	500	22	78
	600	26	74
	700	22	78
1 : 9	500	8	92
	600	9	91
	700	8	92

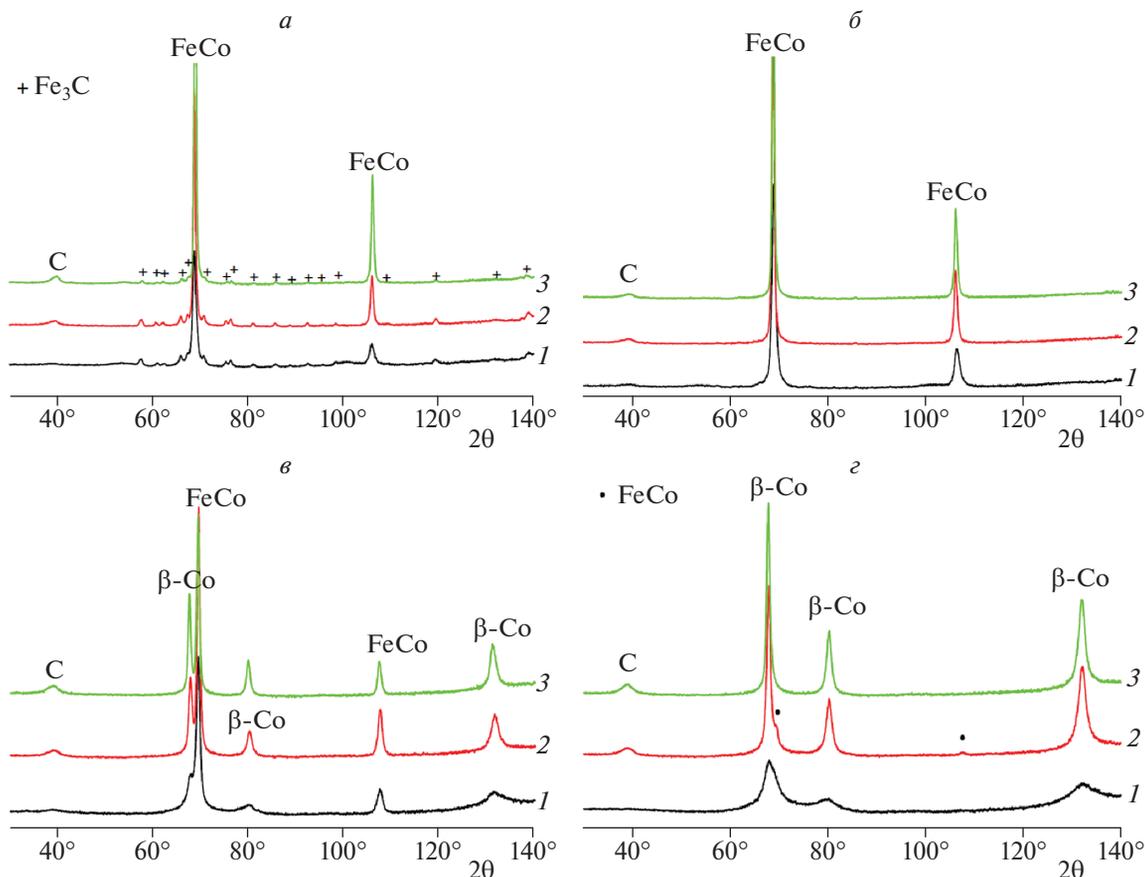


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов ИК-ХТ/Fe–Co, синтезированных при 500 °С (1), 600 °С (2) и 700 °С (3) со следующим соотношением металлов: Fe : Co: а – 9 : 1, б – 3 : 1, в – 1 : 3, г – 1 : 9.

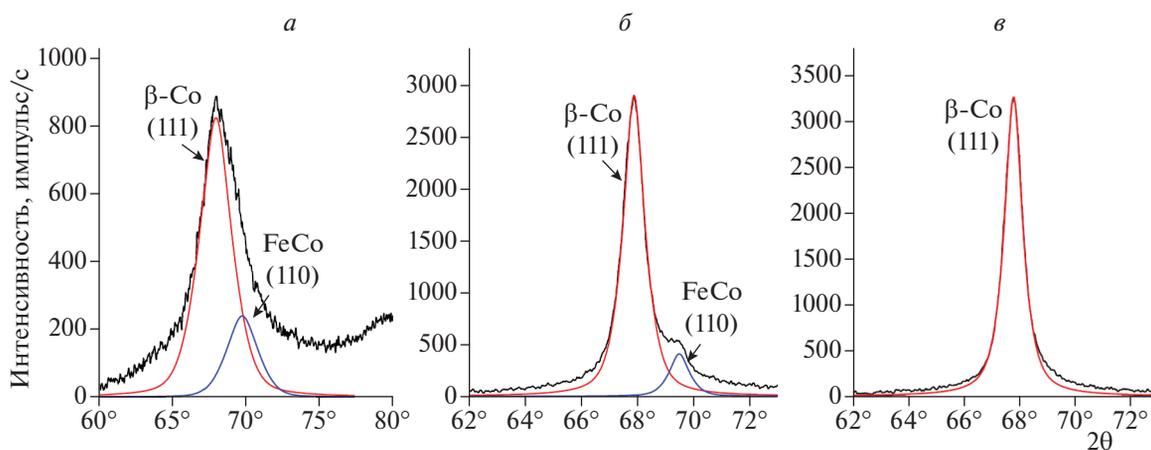


Рис. 3. Результаты деконволюции дифракционных максимумов образцов ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 9), синтезированных при 500 (а), 600 (б), 700 °С (в).

При соотношении Fe : Co, равном 1 : 9 (рис. 2г), основной металлической фазовой составляющей является β-Co с небольшим присутствием ОЦК-фазы Fe–Co в нанокompозитах, синтезированных

при 500 и 600 °С. Фаза с ОЦК-решеткой была обнаружена с помощью деконволюции дифракционных максимумов псевдофункцией Фойгта (рис. 3).

Таблица 2. Структурные характеристики образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Тип решетки	Период решетки <i>a</i> , нм	Состав Fe–Co, ат.%
9 : 1	500	ОЦК	0.2866	–
	600		0.2866	–
	700		0.2866	–
3 : 1	500	ОЦК	0.2865	71/29
	600		0.2864	70/30
	700		0.2866	74/26
1 : 1	500	ОЦК	0.2854	48/52
	600		0.2856	52/48
	700		0.2857	55/45
1 : 3	500	ОЦК	0.2841	27/73
	600	ОЦК	0.2839	24/76
		ГЦК	0.3561	17/83
	700	ОЦК	0.2842	29/71
ГЦК		0.3564	20/80	
1 : 9	500	ГЦК	0.3553	9/91
	600		0.3552	8/92
	700		0.3553	9/91

Как и в случае с соотношением Fe : Co, равным 1 : 3, доля ОЦК-фазы с ростом температуры синтеза уменьшается. Таким образом, при более высоких температурах синтеза происходит стабилизация фазы с более плотной упаковкой – ГЦК-фазы.

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний были рассчитаны параметры решетки твердого раствора Fe–Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора–Синклера [21], результаты которых представлены в табл. 2. По изменению значения периода решетки твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки α -Fe и ГЦК-решетки β -Co [22] был оценен состав наночастиц Fe–Co, формирующийся в образцах ИК-ХТ/Fe–Co [23].

Согласно полученным результатам, представленным в табл. 2, видно, что во всех образцах формируется твердый раствор Fe–Co, состав которого практически соответствует исходному соотношению металлов. Для нанокompозитов с соотношением Fe : Co, равным 9 : 1, оценка состава твердого раствора по рентгенодифракционным данным не представляется возможной. Это связано с тем, что период решетки железа при растворении в нем кобальта в диапазоне от 0 до 26 ат.% сначала увеличивается от 0.2866 до 0.2867 нм, а затем снова уменьшается до 0.2866 нм [22]. Учи-

тывая, что погрешность определения периода решетки составляет 0.0001 нм, точно определить состав твердого раствора невозможно. На основании результатов, полученных для других образцов нанокompозитов, мы считаем, что в данном случае состав наночастиц Fe и Co также соответствует заданному.

По уширению дифракционных пиков по методике Селиванова–Смыслова [18] был проведен расчет распределения ОКР по размерам фаз твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК- и ГЦК-решеток. В табл. 3 представлены результаты расчета среднего размера ОКР для полученных материалов.

Методом ПЭМ установлено, что в результате ИК-пиролиза прекурсора на основе ХТ и солей металлов формируются биметаллические наночастицы, равномерно распределенные в углеродной матрице. На рис. 4 представлены микрофотографии ПЭМ металл-углеродных нанокompозитов с разным заданным соотношением металлов Fe и Co, синтезированных при 600 °С. На фотографиях хорошо видны темные включения сферической или эллипсоидальной формы – металлические наночастицы, распределенные в полупрозрачной углеродной матрице.

По результатам электронно-микроскопических исследований с помощью компьютерного

Таблица 3. Размерные характеристики образцов ИК-ХТ/Fe–Co

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Тип решетки	Средний диаметр ПЭМ, нм	Средний диаметр ОКР, нм
9 : 1	500	ОЦК	–	11
	600		30	28
	700		–	52
3 : 1	500	ОЦК	–	8
	600		26	28
	700		–	41
1 : 1	500	ОЦК	13	14
	600		21	23
	700		39	37
1 : 3	500	ОЦК	–	13
		ГЦК		11
	600	ОЦК	16	22
		ГЦК		15
	700	ОЦК	–	24
		ГЦК		20
1 : 9	500	ГЦК	–	3
	600		9	9
	700		–	11

Таблица 4. Концентрации элементов в образцах после очистки поверхности

Образец*	Содержание элемента, ат.%						
	C	O	N	Fe	Co	Na	Ca
ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1)	73.1	9.0	1.7	7.5	7.3	0.8	0.6
ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1)	81.3	6.5	2.0	7.1	2.6	–	0.5

* Образцы синтезированы при 600 °С.

приложения “DEAM” [24] были рассчитаны размеры частиц и построены гистограммы распределения их по размерам, которые хорошо описываются логарифмически нормальным законом распределения. Для визуального сравнения характера распределения частиц и кристаллитов по размерам на гистограммы были наложены кривые распределения ОКР (вставки на рис. 4).

Сравнивая средние диаметры частиц и ОКР, представленные в табл. 3, можно заключить, что большинство наночастиц состоит из одного кристаллита. Во всем диапазоне температур синтеза наблюдается уменьшение размеров зерен с ро-

стом содержания кобальта в твердом растворе на основе как ОЦК-, так и ГЦК-решетки.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы наноконпозиции ИК-ХТ/Fe–Co с соотношениями Fe : Co, равными 1 : 1 и 3 : 1, синтезированные при 600 °С. Исследование проводилось с целью изучения элементного состава образцов, а также определения валентного состояния металлов для установления содержания оксидов и карбидов.

В табл. 4 представлены результаты элементного анализа для поверхностей, очищенных от адсорбированных примесей. Данные значения концентраций получены методом нескорректированных

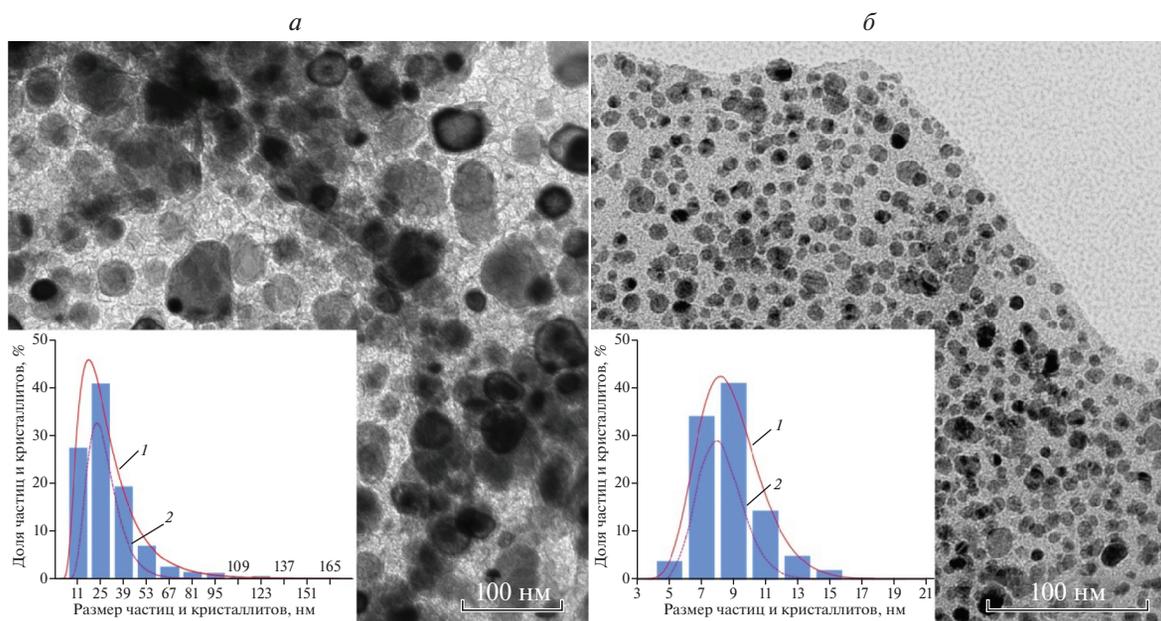


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ образцов, синтезированных при 600°C , со следующим соотношением металлов Fe : Co: *a* – 9 : 1, *б* – 1 : 9. На вставке представлены гистограммы распределения частиц по размерам: 1 и 2 – кривые распределения частиц и кристаллитов по размерам соответственно.

факторов относительной элементной чувствительности. Основным элементом на поверхности порошков является углерод, примесь азота остается в значительном количестве и после очистки. Азот и кислород являются составляющими элементами используемого полимера, что указывает на неполную деструкцию хитозана до чистого углеродного материала.

На рис. 5 представлены участки спектра $\text{Fe}(3p) + \text{Co}(3p)$ до и после очистки поверхности и спектр $\text{C}(1s)$ после очистки поверхности образца с соотношением Fe : Co, равным 3 : 1. Аппроксимация спектрального участка $\text{Fe}(3p) + \text{Co}(3p)$ выполнялась нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца. Погрешность определения энергий связи составляла ± 0.2 эВ. Энергия связи узкого пика 1 (52.7–52.9 эВ) соответствует металлическому железу, пик 2 (55.3–55.8 эВ) – окисленному железу (оксиды и гидроксиды). На рис. 5*a* и *б* хорошо видно, что после очистки доля пика 2 уменьшается, а доля пика от металлического железа, соответственно, увеличивается. Аналогичная картина наблюдалась и для образца с равным соотношением Fe и Co. Данный результат дает право предполагать, что металлические наночастицы, локализованные на поверхности углеродной матрицы, покрыты тонким оксидным слоем, образующимся в результате пассивации наночастиц при нахождении нанокompозитов на воздухе.

Доказательством наличия в образце FeC_x может быть только пик углерода в спектре $\text{C}(1s)$ в

области 283 эВ (рис. 5*в*). Формы спектров для образцов ИК-ХТ/Fe–Co(1 : 1) и ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1), синтезированных при 600°C , похожи, как и изменения в интенсивностях пиков после очистки поверхности. Асимметричные пики и π -сателлиты, расположенные на расстоянии 6 эВ от основного пика, характерны для углерода в sp^2 -гибридном состоянии, что соответствует графиту. После очистки спектры сужались и π -сателлиты становились более четкими. Это результат удаления адсорбированных форм углеводородов кластерным пучком. Однако очистка не выявила дополнительных пиков от карбидов, правый фронт спектров не расширился. Таким образом, результатами РФЭС формирования карбидных фаз железа не было подтверждено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что во всех образцах происходит формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co сферической или эллипсоидальной формы, состав которых близок к заданному. Суммарная концентрация металлов в нанокompозите по сравнению с исходной возрастает до 50 мас.% ($T = 600^\circ\text{C}$), что определяется снижением относительной доли полимера в процессе пиролиза прекурсоров.

Для всех температур, использовавшихся в процессе синтеза, при соотношении Fe : Co, равном 1 : 1, большинство образовавшихся биметаллических наночастиц Fe–Co состояло из одного кристаллита. То же самое можно предположить и для

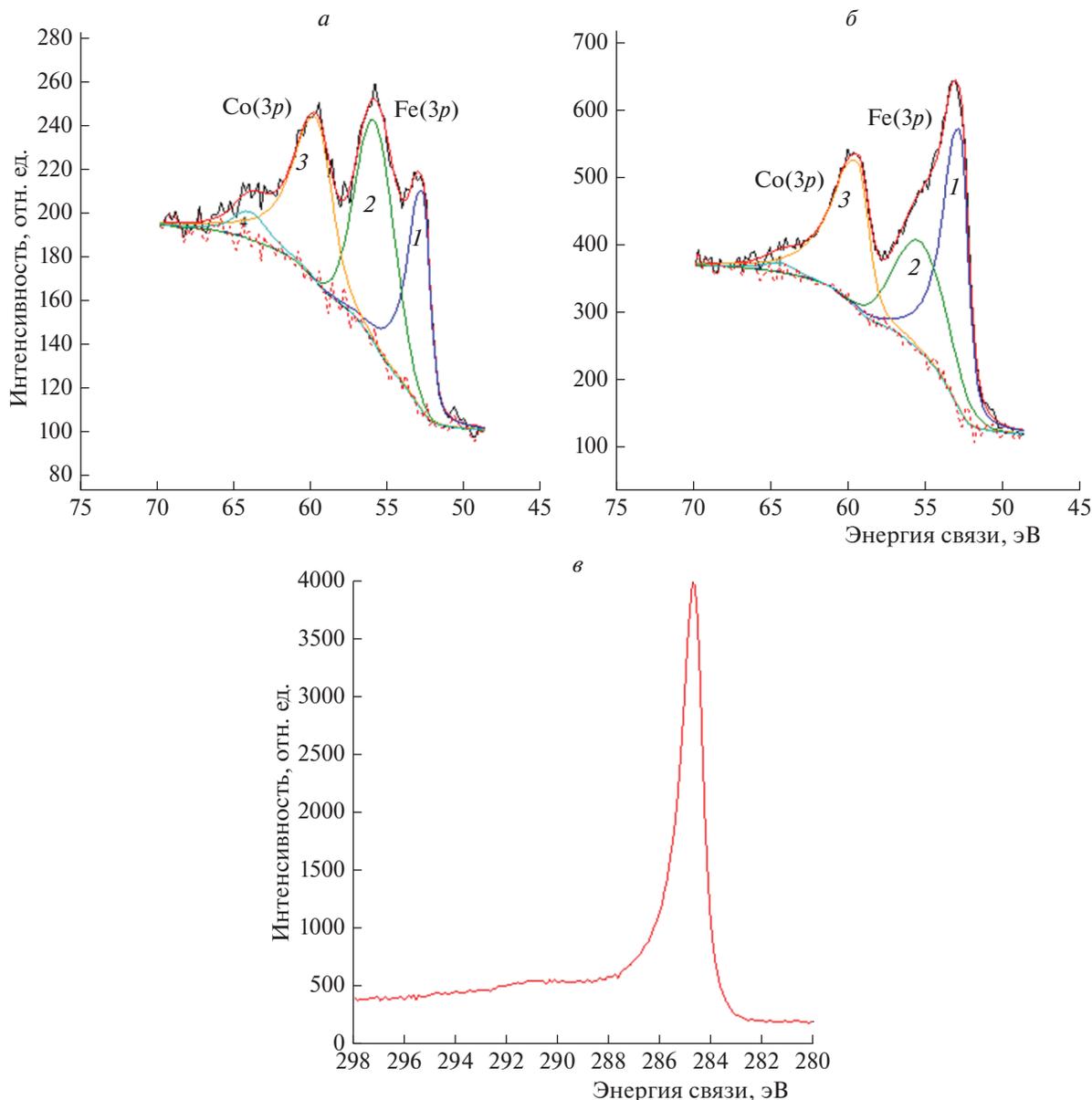


Рис. 5. Спектральные участки образца ИК-ХТ/Fe–Co(3 : 1), синтезированного при 600°C: участок Fe(3p) + Co(3p) до (а) и после (б) очистки поверхности; в – спектр C(1s) после очистки поверхности образца. Пики соответствуют: 1 – Fe, 2 – Fe–O, 3 – Co, 4 – π-спутник Co.

наночастиц, полученных при различном соотношении металлов. При равном соотношении металлов и преобладании в системе железа формируется твердый раствор на основе ОЦК-решетки, в то время как преобладание в системе кобальта приводит к появлению фазы твердого раствора на основе ГЦК-решетки. Доля наночастиц с ГЦК-решеткой увеличивается с ростом температуры синтеза и содержания кобальта. Обнаружено, что снижение относительного содержания кобальта в прекурсор и рост температуры синтеза приводят к росту размеров биметаллических наночастиц Fe–Co.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90062. Работа выполнена в рамках госзадания ИИХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khadzhiev S.N., Sagitov S.A., Lyadov A.S. et al. // *Pet. Chem.* 2014. V. 54. P. 88.
2. Ali S., Mohd Zabidi N.A., Subbarao D. // *Chem. Central J.* 2011. V. 5. P. 1.

3. *De La Peña O'Shea V.A., Álvarez-Galván M.C., Campos-Martin J.M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. P. 5057.
4. *Liu L., Concepcion P., Corma A.* // J. Catal. 2016. V. 340. P. 1.
5. *Malik H., Qureshi U.A., Muqet M. et al.* // Environm. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 25. P. 3557.
6. *Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W. et al.* // Colloids Surf., A. 2017. V. 529. P. 950.
7. *Zou T., Wu Y., Li H.* // Mater. Lett. 2018. V. 214. P. 280.
8. *Nie Y., He H.H., Gong R.Z. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. P. 13.
9. *Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 167.
10. *Soares P.I., Machado D., Laia C. et al.* // Carbohydr. Polym. 2016. V. 149. P. 382.
11. *Шурина А.С., Галина А.Р., Кулиш Е.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 68.
12. *Кулиш Е.И., Туктарова И.Ф., Чернова В.В. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 35.
13. *Kloster G.A., Marcovich N.E., Mosiewicki M.A.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 386.
14. *Shao L., Ren Y., Wang Z. et al.* // Polymer. 2015. V. 75. P. 168.
15. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 730. P. 8.
16. *Харитонов В.А., Гришин М.В., Уласевич С.А. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 10.
17. *Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. С. 977.
18. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
19. *Авилова М.М., Петров В.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 90.
20. PDF-2. The international centre for diffraction data; <http://www.icdd.com/translation/pdf2.html>
21. *Taylor A., Sinclair H.* // Proc. Phys. Soc. 1945. V. 45. P. 126.
22. *Ohnuta I., Enoki H., Ikeda O. et al.* // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 379.
23. *Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М. и др.* Способ определения состава твердого раствора: Патент 2597935. РФ // Официальный Бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Изобретения. Полезные модели". 2016. Бюл. № 26.
24. *Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л. и др.* Компьютерное приложение "DEAM" для определения размерных характеристик материалов и анализа данных: А.с. 2019660702. РФ // Официальный Бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Изобретения. Полезные модели". 2019. Бюл. № 8.

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ СПИНОВ МЕТОДОМ КАРРА–ПАРСЕЛЛА–МЕЙБУМА–ГИЛЛА, СВЯЗАННЫЕ С НАЛОЖЕНИЕМ СИГНАЛОВ ЭХА

© 2021 г. Р. Б. Зарипов^{1*}, И. Т. Хайрутдинов¹, К. М. Салихов¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: zaripovruslan@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 10.07.2020;

принята в печать 20.07.2020

Многоимпульсный протокол Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) активно применяется в магнитном резонансе для изучения процессов декогеренции. Однако нередко в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса его применение связано с проявлениями нежелательных вкладов от других сигналов. В работе в явном виде получены выражения для наблюдаемых сигналов эха в протоколе КПМГ с учетом наложения других сигналов в момент наблюдения. Экспериментально продемонстрировано разделение вкладов разных сигналов путем модификации протокола КПМГ.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, релаксация, электронное спиновое эхо, протокол КПМГ, стимулированное эхо, первичное эхо, рефокусированное эхо.

DOI: 10.31857/S0207401X21060170

ВВЕДЕНИЕ

Импульсная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет “избавиться” от эффектов неоднородного уширения спектров и дает возможность применять прямые методы измерения времен парамагнитной релаксации, коэффициента диффузии молекул, а также изучить весьма слабые спин-спиновые взаимодействия и т.д. [1–5]. Например, сигнал первичного электронного спинового эха (ПЭ) формируется двумя импульсами, разделенными интервалом времени τ , и наблюдается в момент времени 2τ . Уменьшение сигнала ПЭ с увеличением τ характеризует необратимую расфазировку прецессии спинов, т.е. декогеренцию спинов, и позволяет определять характерное время T_2 декогеренции спинов.

Последовательность из трех импульсов в моменты времени 0, τ , $T + \tau$ может сформировать несколько сигналов спинового эха. Например, в моменты времени 2τ и $2T$ могут сформироваться сигналы ПЭ и так называемого рефокусированного первичного эха (РПЭ) соответственно. В момент времени $T + 2\tau$ формируется так называемый сигнал стимулированного эха (СЭ). С ростом T сигнал СЭ уменьшается в результате спин-решеточной

релаксации с характерным временем T_1 [3]. Если $T = 2\tau$, то в момент времени 4τ РПЭ и СЭ могут проявляться одновременно в зависимости от характера возбуждения спинов микроволновыми импульсами. В эксперименте при $T = 2\tau$ измеряется сумма вкладов, которые имеют разные кинетики спада. Действительно, если парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха [2], то в рассматриваемом случае наложения двух сигналов эха наблюдаемый в эксперименте сигнал имеет вид

$$J(4\tau) = J(0)[p_1 \exp(-2\tau/T_2) \times \exp(-2\tau/T_1) + p_2 \exp(-4\tau/T_2)]. \quad (1)$$

Здесь коэффициенты p_1 и p_2 зависят от характера возбуждения спинов импульсами и задают вклад сигналов СЭ и РПЭ соответственно.

Различают неселективные и селективные импульсы. Неселективное возбуждение означает, что в момент действия импульсов в спин-гамильтониане во вращающейся системе координат можно учитывать только взаимодействие спинов с переменным магнитным полем и пренебречь всеми другими взаимодействиями. В результате неселективный импульс вращает все спины системы,

независимо от их резонансной частоты, на один и тот же угол. Например, в многоимпульсной последовательности Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ) $(\pi/2)_x\{-t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\}_n$ в идеале предполагается, что все спины поворачиваются вокруг осей x и y на угол $\varphi_0 = \pi/2$ и $\varphi = \pi$ соответственно. При этих углах поворота спинов в КПМГ-эксперименте не происходит наложения сигналов эха и наблюдается только последовательность сигналов РПЭ. Но если углы неселективного возбуждения произвольные, причем $\varphi_0 \neq \pi/2$ и $\varphi \neq \pi$, то произойдет наложение сигналов эха (1).

Импульс можно считать неселективным, если выполняются условия

$$\omega_1 \gg \Delta\Omega, \quad \Delta\Omega t_{\text{имп}} \ll 1. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\Omega$ задает неоднородное уширение спектра резонансных частот, ω_1 – частота Раби переменного магнитного поля и $t_{\text{имп}}$ – продолжительность импульса.

В спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нередко технически можно выполнить условия (2) и реализовать неселективное возбуждение спинов импульсами. В ЭПР-спектроскопии возбуждение спинов микроволновыми импульсами, как правило, является селективным по частоте [6]. В результате в многоимпульсной ЭПР-спектроскопии, как правило, следует ожидать проявления наложения разных сигналов эха.

В ряде работ [7–10] был проведен теоретический анализ эффекта наложения сигналов эха в КПМГ-эксперименте в предположении, что парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха. В приближении неселективного возбуждения спинов импульсами на произвольные углы φ_0 и φ была найдена общая формула для суммарного начального значения амплитуды $J(0)$ сигналов эха (см. уравнение (1)) для произвольного числа импульсов. Ими был также сформулирован оригинальный подход для расчета сигналов эха и их наложения в КПМГ-эксперименте с учетом релаксации в соответствии с уравнениями Блоха.

Наложение сигналов эха создает проблемы для нахождения времен релаксации с помощью КПМГ-протокола. Для решения данной проблемы предлагались разные подходы. Так, например, в работе [6] предлагалось использовать первый, слабый селективный импульс для создания начальной когерентности, а далее рефокусировать эту когерентность серией коротких и мощных импульсов. Однако в данном подходе значительно снижается чувствительность метода электронного спинового эха. Другим подходом может быть использование

модифицированной последовательности КПМГ $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi)_y - t_1 - \text{эхо}\{-t_2 - (\pi)_y - t_2 - \text{эхо}\}_{(n-1)}$ в комбинации с фазовым циклированием [11, 12]. В данном подходе благодаря разным межимпульсным интервалам можно отделить по времени моменты появления сигналов ПЭ от других.

В данной работе получены аналитические выражения для различных сигналов эха в последовательности КПМГ. Экспериментально показано разделение сигналов путем применения модифицированного протокола КПМГ.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИГНАЛОВ СПИНОВОГО ЭХА

Модель для расчетов

Рассмотрим систему спинов $S = 1/2$. Предположим, что имеется распределение резонансных частот, которое может быть вызвано линейным градиентом постоянного магнитного поля или сверхтонким взаимодействием электронного спина с магнитными ядрами. Для произвольно выбранного спина в интервалах времени между импульсами спин-гамильтониан имеет вид $H_0 = \hbar\omega S_z$. Для описания действия циркулярно поляризованного микроволнового импульса с частотой ω_0 удобно перейти во вращающуюся систему координат. Тогда в момент действия импульсов спин-гамильтониан равен

$$H_{x,y} = \hbar(\omega - \omega_0)S_z + \hbar\omega_1 S_{x,y}, \quad (3)$$

где ω_1 – частота Раби микроволнового поля. В этой же системе координат в промежутках между импульсами спин-гамильтониан принимает вид

$$H_0 = \hbar(\omega - \omega_0)S_z. \quad (4)$$

Для того чтобы в явной форме получить выражения для наблюдаемых в эксперименте величин в условиях наложения разных сигналов эха, предположим, что парамагнитная релаксация спинов описывается кинетическими уравнениями Блоха, в которых декогеренция спинов характеризуется временем T_2 .

Продолжительности импульсов считаем достаточно короткими, и поэтому в периоды включения микроволновых импульсов можно не учитывать парамагнитную релаксацию. Для такой модели сигналы эха можно легко рассчитать, последовательно решая уравнения Блоха для намагниченности изохроматических спинов и суммируя вклады всех изохроматов [3, 4].

Явные формулы в случае наложения разных сигналов эха*Неселективные импульсы*

В приближении неселективных импульсов в КПМГ-эксперименте предположим, что все спины поворачиваются на углы φ_0 (первый импульс) и φ (все последующие импульсы, $n = 1, 2, \dots$). Нами в явной форме были получены аналитические выражения для сумм амплитуд всех сигналов эха, которые ожидаются в моменты времени $2n\tau$.

Ниже приведены результаты для $n = 1-4$:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 1, \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 2, \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \\
 & -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_2}\right) \sin^6 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \times \quad (5) \\
 & \quad \times \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 3, \\
 & -\exp\left(-\frac{8\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{8\tau}{T_2}\right) \times \\
 & \quad \times \sin^8 \frac{\varphi}{2} \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \times \\
 & \quad \times \sin \varphi_0 - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \cos^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \cos^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{3}{4} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_1} - \frac{6\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 + \\
 & \quad + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{6\tau}{T_1} - \frac{2\tau}{T_2}\right) \sin^4 \frac{\varphi}{2} \sin^2 \varphi \sin \varphi_0 - \\
 & \quad - \frac{1}{8} \exp\left(-\frac{4\tau}{T_1} - \frac{4\tau}{T_2}\right) \sin^4 \varphi \sin \varphi_0 \quad \text{при } n = 4.
 \end{aligned}$$

Из уравнений (5) видно, что в каждый момент наблюдения эха $2n\tau$ (n – номер эха) при произвольном значении угла поворота φ спинов импульсами появляется несколько сигналов эха от разных сочетаний импульсов. Причем у каждого сигнала своя зависимость спада от времени. Появление одновременно разных сигналов эха объясняется следующим образом. Каждый импульс поворачивает спины на угол φ с вероятностью $\sin^2(\varphi/2)$ и не меняет их состояния с вероятностью $\cos^2(\varphi/2)$. Поэтому любой конкретно выбранной последовательности импульсов соответствует определенный набор возможных “исходов” действия каждого импульса последовательности. И, соответственно, в момент наблюдения одновременно могут появиться сигналы эха, отвечающие разным наборам “исходов” действия каждого импульса последовательности.

Ситуация сильно упрощается, если в эксперименте удастся реализовать “идеальный” угол поворота спина $\varphi \approx \pi$. В этом случае $\sin^2(\varphi/2) \approx 1$ и будут наблюдаться только сигналы РПЭ, которые описываются выражениями

$$J(2n\tau) = J(0) \exp(-2n\tau/T_2) \sin^{2n}(\varphi/2) \sin(\varphi_0), \quad (6)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

В случае $n = 1$ выражение (6) описывает спад сигнала ПЭ. Спад сигналов РПЭ вызван фазовой релаксацией. При выводе приведенных выше выражений предполагалось, что фазовая релаксация спинов может быть описана уравнениями Блоха, и поэтому в (6) спад сигналов эха задается экспоненциальной функцией с временем фазовой релаксации T_2 . Нередко, особенно в твердых телах, кинетика спада сигналов спинового эха за счет релаксации поперечных компонент намагниченности (фазовой релаксации) описывается более сложной функцией (см., например, [3]). Наряду с сигналами РПЭ наблюдаются также и другие сигналы, например сигналы СЭ [3]. В спад сигналов СЭ вносит вклад и релаксация продольной компоненты намагниченности спинов (спин-решеточная релаксация с характерным временем релаксации T_1).

Для иллюстрации рассмотрим детальнее случай $n = 3$. В этом случае возникает дополнительно сигнал ПЭ, созданный только вторым из повторяющихся импульсов в КПМГ-протоколе при условии, что первый и третий из повторяющихся импульсов не возбуждают спин. Вероятности возбуждения и невозбуждения спина импульсом равны $\sin^2(\varphi/2)$ и $\cos^2(\varphi/2)$ соответственно. Поэтому в момент времени 6τ формируется сигнал ПЭ, амплитуда которого отличается от амплитуды

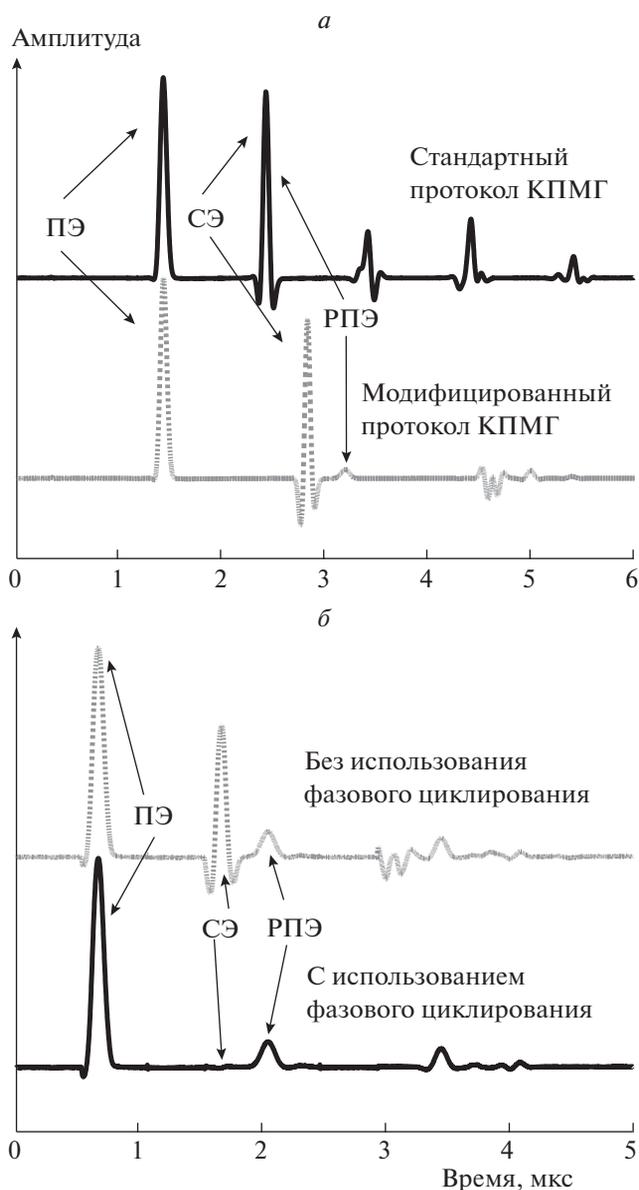


Рис. 1. *а* – Сравнение результатов действия стандартного и модифицированного протоколов КПМГ с $t = t_1 = 500$ нс, $t_2 = 900$ нс, $t(\pi/2) = 16$ нс, $t(\pi) = 32$ нс; *б* – последствия использования фазового циклирования на примере модифицированного протокола КПМГ с $t_1 = 300$ нс, $t_2 = 1000$ нс, $t(\pi/2) = t(\pi) = 76$ нс, $V_1(\pi/2) < V_1(\pi)$.

ды сигнала ПЭ в момент 2τ множителем, равным вероятности того, что второй и третий импульсы не возбуждают спины:

$$J(6\tau) = -1/2 \exp(-6\tau/T_2) \cos^4(\varphi/2) \sin^2(\varphi/2) \sin \varphi_0.$$

Именно этот сигнал символизирует собой первое слагаемое в выражениях (5) для случая $n = 3$. Аналогичным образом каждое слагаемое в уравнениях (5) можно отнести к определенным реализациям возбуждения спинов импульсами.

В противоположном случае малых углов поворота ($\varphi \approx 0$) преобладают слагаемые вида

$$J(2n\tau) = J(0) \exp\{-2(n-1)\tau/T_1\} - 2\tau/T_2 \cos^{2n-4}(\varphi/2) \sin^2(\varphi) \sin(\varphi_0), \quad n = 2, 3, 4, \dots, \quad (7)$$

которые по своей природе являются сигналами СЭ, образованными от первого, второго и $(n+1)$ -го импульса.

Таким образом, в общем случае в КПМГ-эксперименте наблюдаемый сигнал представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых спадает

с ростом интервалов между импульсами со своей характерной скоростью. Если парамагнитная релаксация описывается уравнениями Блоха, то эти скорости даются комбинацией скоростей $1/T_1$ и $1/T_2$. Чем меньше угол вращения φ , тем больше вклад спин-решеточной релаксации в спад наблюдаемого сигнала (ср. (6) и (7)).

Селективные импульсы

Результаты расчетов для неселективного возбуждения можно обобщить на случай селективного возбуждения спинов [10]. Для изохроматических спинов с резонансной частотой ω вклады в сигналы эха задаются выражениями (5). В случае неселективного возбуждения спинов углы φ_0 и φ не зависят от ω и равны $\varphi_0 = \omega_1 t_{p1}$, $\varphi = \omega_1 t_{p2}$, где t_{p1} и t_{p2} – продолжительности импульсов. При селективном возбуждении угол вращения спина с частотой ω равен

$$\varphi(\Delta\omega) = \arccos \left[\frac{\omega_1^2}{\omega_e^2} \cos(\omega_e t_p) + \frac{\Delta\omega^2}{\omega_e^2} \right], \quad (8)$$

где $\omega_e = (\omega_1^2 + \Delta\omega^2)^{1/2}$, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ – разность частот выделенных изохроматических спинов и несущей частоты микроволнового импульса. Для расчета интенсивности сигналов в реальной ситуации нужно подставить в выражения (5) углы селективного поворота спинов (8) и усреднить полученные выражения по распределению частот спинов ω .

ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВКЛАДОВ РАЗНЫХ СИГНАЛОВ ЭХА ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ПРОТОКОЛА КПМГ

Для решения данной проблемы можно модифицировать протокол КПМГ в комбинации с фазовым циклированием [11, 12]. В данном подходе благодаря разным межимпульсным интервалам можно разделить сигналы ПЭ и другие сигналы.

Вверху рис. 1а показан результат применения стандартного протокола КПМГ $(\pi/2)_x - t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\{-t - (\pi)_y - t - \text{эхо}\}_{(n-1)}$, а внизу – модифицированного протокола КПМГ $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi)_y - t_1 - \text{эхо}\{-t_2 - (\pi)_y - t_2 - \text{эхо}\}_{(n-1)}$. Все измерения проводились на тестовом образце угля, поставляемого в комплекте с коммерческим спектрометром Elexsys E580 (Bruker) при комнатной температуре в Q-диапазоне частот. Спектрометр оборудован резонатором EN5107D2.

В стандартном протоколе КПМГ в момент времени 2.5 мкс наблюдается сумма сигналов СЭ и РПЭ. В модифицированном варианте эти два

сигнала раздвигаются (см., например, временной интервал 2.5–3.5 мкс на нижней кривой рис. 1а). Отметим, что в данной ситуации в стандартном протоколе КПМГ вклад сигнала СЭ гораздо больше, чем вклад сигнала РПЭ. Таким образом, использование неодинаковых межимпульсных интервалов между формированием сигнала ПЭ и его рефокусировками позволяет разделить сигналы СЭ и РПЭ. Применение модифицированного протокола КПМГ показывает, насколько быстро изменяется амплитуда сигнала ПЭ после рефокусировки. Если этого не учесть в стандартном протоколе КПМГ, то можно неправильно описать кинетику спада сигналов ПЭ и его рефокусировок.

В импульсной ЭПР-спектроскопии для подавления нежелательных вкладов в наблюдаемый сигнал часто применяют фазовое циклирование [5, 13, 14]. На рис. 1б на примере модифицированного протокола КПМГ показан один из вариантов использования фазового циклирования. В данном случае суть циклирования заключается в применении импульсной последовательности с разными фазами второго импульса: в первом проходе с фазой +у (верхняя кривая на рис. 1б), во втором проходе с фазой –у, а затем полученные результаты складываются (нижняя кривая на рис. 1б). Данное фазовое циклирование позволяет убирать все сигналы СЭ и накапливать сигналы РПЭ, однако не затрагивает другие сигналы эха (см., например, интервал 3–4 мкс на рис. 1б). В принципе, фазовое циклирование можно применить и в стандартном протоколе КПМГ. Однако с большим числом импульсов количество вкладов в момент формирования сигнала РПЭ растет, и расчет фазового циклирования, устраняющий все сигналы эха кроме РПЭ, является проблематичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протокол КПМГ находит широкое применение для изучения диффузии молекул. Но в реальных экспериментах, и особенно в импульсной ЭПР-спектроскопии, происходит наложение разных сигналов эха в наблюдаемый момент времени. Эта проблема остается к настоящему времени малоизученной. Надеемся, что данная работа привлечет большее внимание исследователей к этой проблеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hahn E.L. // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 580.
2. Bloch F. // Phys. Rev. 1946. V. 70. P. 460.
3. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.

4. *Abragam A.* The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1961.
5. *Schweiger A., Jeschke G.* Principles of pulse electron paramagnetic resonance. N.Y.: Oxford University Press, 2006.
6. *Kurshev V.V., Raitsimring A.M.* // J. Magn. Reson. 1990. V. 88. P. 126.
7. *Song Y.-Q.* // J. Magn. Reson. 2002. V. 157. P. 82.
8. *Lukzen N.N., Savelov A.A.* // J. Magn. Reson. 2007. V. 185. P. 71.
9. *Lukzen N.N., Petrova M.V., Koptuyug I.V. et al.* // J. Magn. Reson. 2009. V. 196. P. 164.
10. *Lukzen N.N., Petrova M.V., Doktorov A.B.* // J. Magn. Reson. 2011. V. 212. P. 330.
11. *Zaripov R., Vavilova E., Khairuzhdinov I. et al.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 943.
12. *Mitrikas G., Prokopiou G.* // J. Magn. Reson. 2015. V. 254. P. 75.
13. *Stoll S., Kasumaj B.* // Appl. Magn. Reson. 2008. V. 35. P. 15.
14. *Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНСТАНТ ИНГИБИРОВАНИЯ МАТРИКСНОЙ МЕТАЛЛОПРОТЕИНАЗЫ-2 ОЛИГОПЕПТИДОМ APP-IP И ЕГО МУТАНТНЫМИ ФОРМАМИ И ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕСКРИПТОРОВ СВЯЗЫВАНИЯ

© 2021 г. А. М. Кулакова¹, М. Г. Хренова^{1,2*}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт биохимии им. А.Н. Баха Федерального исследовательского центра “Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: khrenova.maria@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 27.06.2020;

принята в печать 20.07.2020

Для комплексов металлопротеиназы-2 с ингибитором APP-IP и его мутантными формами рассчитаны дескрипторы электронной плотности и показано, что функция локализации электронов ELF координационной связи катиона цинка и атома лиганда показывает различия в экспериментально наблюдаемых константах ингибирования.

Ключевые слова: матриксные металлопротеиназы, ингибирование, дескрипторы электронной плотности, молекулярное моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X2106008X

1. ВВЕДЕНИЕ

Матриксные металлопротеиназы (ММП) – семейство внеклеточных цинкзависимых эндопептидаз, регулирующих постоянство состава внеклеточного матрикса. При развитии онкологических заболеваний в ряде случаев происходит неконтролируемый рост концентрации активной формы этих ферментов, что приводит к ускорению распространения метастазов. Поэтому актуальной задачей является разработка соединений, селективно ингибирующих эти белки [1, 2].

В недавней работе было показано, что олигопептид-предшественник β -амилоида APP-IP является селективным ингибитором матриксной металлопротеиназы второго типа – ММП-2 [3]. На основании данных рентгеноструктурного анализа показано, что при образовании нековалентного комплекса фермента с ингибитором аминокислотный остаток Asp6 образует координационную связь с катионом цинка активного центра. При этом остальные аминокислотные остатки олигопептида APP-IP располагаются в связывающих карманах на поверхности белка (рис. 1). В более поздних работах были экспериментально изучены мутантные формы APP-IP с точечными аминокислотными заменами Asp6Cys (APP-IP-Asp6Cys) и Asp6Ser (APP-IP-Asp6Ser). Цистеиновый мутант оказался более слабым ингибитором, чем исход-

ный APP-IP. Их константы ингибирования составляют $7 \cdot 10^{-6}$ и $4 \cdot 10^{-8}$ М соответственно. При этом сериновый мутант APP-IP-Asp6Ser не проявлял ингибирующую способность вплоть до концентрации 10^{-4} М [4].

В данной работе предлагается интерпретация наблюдаемой закономерности на основании изучения электронно-плотностных характеристик комплексов фермент–ингибитор, а также модельных систем, содержащих ацетат, метанол и метантиол, сольватированных молекулами воды.

2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

В работе исследуется электронная плотность для трех модельных систем, представляющих собой комплексы ММП-2 с APP-IP или его мутантными формами; структуры комплексов с APP-IP и APP-IP-Asp6Cys были ранее исследованы в работе [5]. Эти структуры получены по результатам расчетов комбинированным методом квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) равновесных геометрических параметров систем, состоящих из белковой макромолекулы, олигопептидного ингибитора, катиона цинка активного центра фермента, структурообразующих катионов кальция и цинка, а также молекул воды, сольватирующих белок. Описание квантовомеханиче-

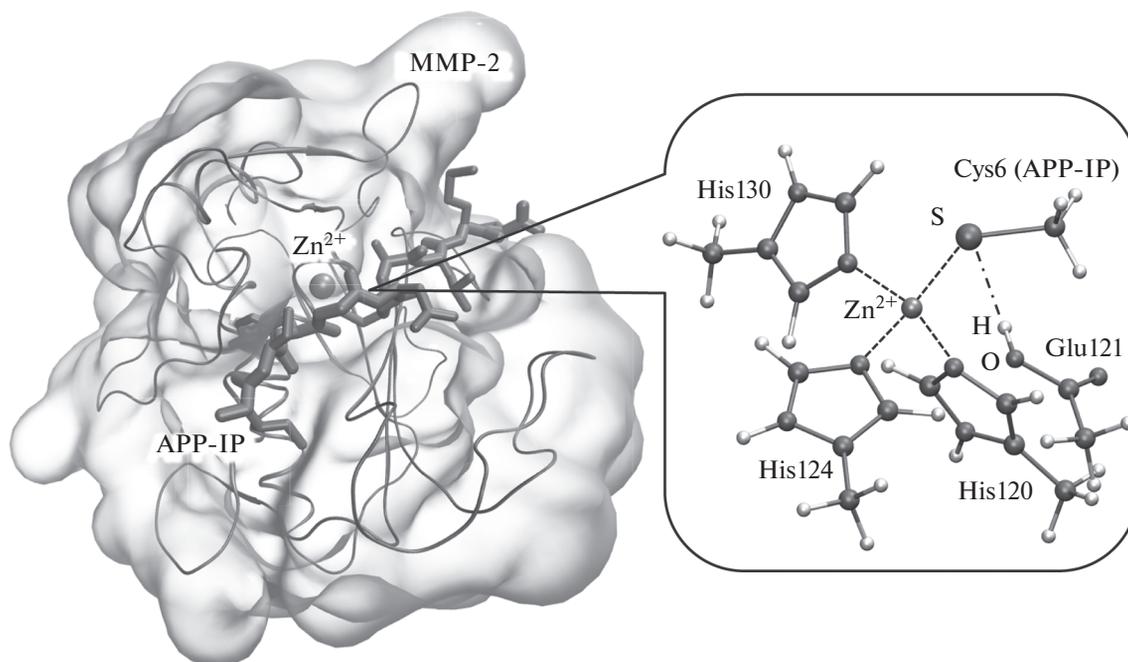


Рис. 1. КМ/ММ-модель комплекса MMP-2 с ингибитором APP-IP-Asp6Cys. Прозрачной изоповерхностью и лентами показан белок MMP-2, стержнями – APP-IP-Asp6Cys. Шаростержневое представление соответствует активному центру фермента, координационные связи цинка показаны штриховыми линиями, водородная связь обозначена штрихпунктирной линией.

ской подсистемы проводилось зарекомендовавшим себя [6] методом функционала электронной плотности в варианте PBE0/6-31G** [7], атомы белковой макромолекулы и катионы металла классической подсистемы описывались силовым полем AMBER [8], а молекулы воды – набором параметров TIP3P [9].

Для изучения систем в водном растворителе использовали кластерную модель с микросольватацией, т.е. добавляли несколько молекул воды для насыщения изучаемой молекулы водородными связями: в случае ацетата – 5 молекул воды, в случае метанола и метантиола – по три молекулы воды. Расчеты также проводились методом PBE0/6-31G**. Все квантовохимические и КМ/ММ-расчеты проводились в программном пакете NWChem [10]. Для анализа электронной плотности использовался программный пакет Multiwfn [11]. В рамках квантово-топологической теории атомов в молекулах [12] находились критические точки связи (КТС), являющиеся седловыми точками электронной плотности и характеризующие взаимодействующие пары атомов. В данной работе нас интересовали координационные связи цинка и боковой цепи шестого остатка ингибитора, а также водородная связь шестого остатка ингибитора с аспаратом активного центра (цистеина, аспартата или серина; см. рис. 1). Для систем с микросольватацией анализировались водородные связи изучаемых молекул с молекулами воды.

Важность изучения этих связей показана в работах [13–15]. В качестве дескрипторов электронной плотности в КТС использовали саму электронную плотность ρ_b , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_b$, эллиптичность ϵ , плотность электронной энергии H_b , функцию локализации электронов ELF, локатор локализованных орбиталей LOL и индекс η , определяющийся как абсолютная величина отношения наименьшего и наибольшего собственных значений гессиана электронной плотности и характеризующий связь. Эти дескрипторы были успешно применены для объяснения различий в реакционной способности цефалоспориновых соединений в бактериальных цинк-зависимых ферментах – металло- β -лактамазах [16–18]. Для визуализации трехмерных моделей использована программа VMD [19].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ взаимодействий в комплексах MMP-2 – олигопептид

В табл. 1 представлены электронно-плотностные характеристики изучаемых систем. Все рассматриваемые координационные и водородные связи удовлетворяют условиям для лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho_b > 0$ и плотности электронной энергии $H_b < 0$ в КТС, что соответствует промежуточному типу связей между кова-

Таблица 1. Свойства координационных и водородных связей в модельных системах: равновесные расстояния R (Å) и дескрипторы в критических точках связи (электронная плотность ρ_b (а.е.), лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_b$ (а.е.), эллиптичность ε , плотность электронной энергии H_b (а.е.), функция локализации электронов ELF, локатор локализованных орбиталей LOL и индекс η

Связь	R	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	H_b	ELF	LOL	η
Комплекс APP-IP с MMP-2								
O1...Zn	2.23	0.047	0.196	0.042	-0.006	0.092	0.241	0.188
O2...Zn	2.09	0.068	0.253	0.024	-0.020	0.131	0.280	0.217
O...H	1.66	0.053	0.151	0.022	-0.002	0.220	0.347	0.278
Сумма		0.167						
Комплекс APP-IP-Asp6Cys с MMP-2								
S...Zn	2.28	0.073	0.139	0.067	-0.027	0.258	0.371	0.274
H...S	2.39	0.020	0.039	0.058	-0.001	0.143	0.291	0.262
Сумма		0.093						
Комплекс APP-IP-Asp6Ser с MMP-2								
O...Zn	1.91	0.098	0.375	0.022	-0.044	0.157	0.302	0.217
H...O	1.41	0.100	0.105	0.039	-0.045	0.431	0.465	0.418
Сумма		0.197						
Ацетат с микросольватацией								
O...HO(вода)	2.04	0.023	0.064	0.005	-0.001	0.089	0.238	0.233
»	1.75	0.041	0.117	0.013	-0.001	0.177	0.317	0.259
»	2.00	0.025	0.068	0.007	-0.001	0.100	0.250	0.239
»	2.08	0.021	0.058	0.067	-0.001	0.079	0.226	0.235
»	1.70	0.046	0.131	0.044	-0.001	0.202	0.335	0.271
Сумма		0.156						
Метантиол с микросольватацией								
SH...O(вода)	2.01	0.026	0.060	0.043	-0.002	0.129	0.278	0.262
S...HO(вода)	2.85	0.007	0.027	0.333	0.001	0.020	0.127	0.163
»	2.34	0.022	0.048	0.062	-0.001	0.127	0.276	0.256
Сумма		0.055						
Метанол с микросольватацией								
OH...O(вода)	1.76	0.038	0.114	0.041	0.0001	0.155	0.300	0.254
O...HO(вода)	1.94	0.035	0.107	0.068	-0.0001	0.140	0.287	0.249
»	1.80	0.028	0.077	0.062	-0.001	0.111	0.261	0.249
Сумма		0.101						

лентными и нековалентными взаимодействиями [20]. Среди всех комплексов наибольшим значением индекса η характеризуется координационная связь S...Zn, что говорит о ее наибольшем ковалентном характере среди трех рассматриваемых типов координационных связей между цинком и функциональной группой [21]. Это наблюдение полностью соответствует многочисленным экспериментальным данным о структурообразующей функции координационной связи атома серы остатка цистеина и катиона цинка [22], например в случае образования мотива цинкового пальца [5]. Если сравнить между собой системы, в которых атомы кислорода образуют координационные

связи с катионом цинка, можно заметить, что индекс η одинаковый для связи O2...Zn в системе с карбоксилатом и для связи цинка с алкоголятом (табл. 1). При этом координационная связь в системе с остатком серина короче, чем в системе с аспаратом. Это связано с тем, что в комплексе с APP-IP координационное число цинка возрастает до 5, что не является типичным для катиона Zn^{2+} .

Еще одной характеристикой электронной плотности является функция локализации электронов ELF. Анализ профилей ELF применяется для определения силы водородной связи [23]. Мерой количественной оценки служит индекс

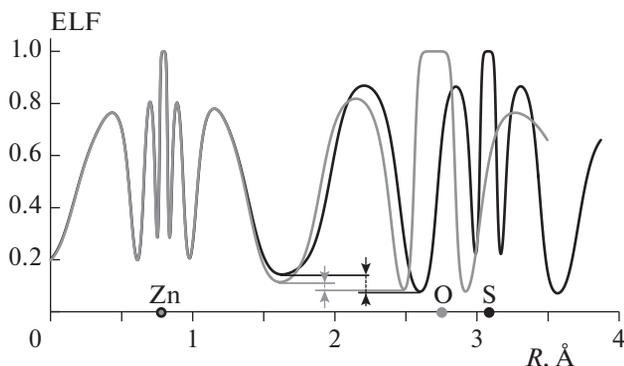


Рис. 2. Профиль ELF вдоль линии связей Zn...S и Zn...O в комплексе MMP-2 с ингибиторами APP-IP-Asp6Cys и APP-IP-Asp6Ser соответственно.

CVB (core-valence bifurcation), определяемый как разность значений ELF в минимуме, соответствующем границе между остовной и валентной областями атома, донирующего электронную пару в нековалентное взаимодействие, и в минимуме между валентными областями двух атомов. На рис. 2 представлены профили ELF для двух координационных связей в системах с остатком цистеина и серина. Из этих профилей можно видеть, что индекс CVB для связи Zn...S значительно превышает таковой для связи Zn...O. Это обстоятельство дополнительно подтверждает вывод о том, что координационная связь с атомом серы является более прочной.

Взаимодействия функциональных групп с молекулами воды

Для описания взаимодействий функциональных групп в растворе использовалась модель микросольватации (подробнее см. в разд. 2). Проводилось изучение водородных связей молекул ацетата, метанола и метантиола с молекулами воды. Метанол и метантиол находились в нейтральной форме, что соответствовало условиям ферментативных экспериментов. Для всех исследуемых систем водородные связи характеризуются небольшим отрицательным или небольшим положительным значениями H_b , что говорит о сильных водородных связях и связях средней силы.

Факторы, определяющие константы ингибирования

Процессы образования комплексов белок–ингибитор происходят в водных растворах, поэтому при определении параметров связывания необходимо сопоставить взаимодействия с участием лиганда в растворе и в белке. Значения плотности электронной энергии H_b значительно выше (менее отрицательные) в расчетах в рамках

модели микросольватации, чем в активном центре фермента, что свидетельствует о более слабых взаимодействиях в первом случае. Далее сравнивались значения электронной плотности в критической точке связи в белковых и кластерных моделях. Такое сравнение показывает, что суммарная электронная плотность, приходящаяся на все взаимодействия, в белке выше. При этом значения для систем с ингибиторами APP-IP и APP-IP-Asp6Cys сравнимы. В то же время для системы с APP-IP-Asp6Ser наблюдается двукратное изменение электронной плотности при переходе от сольватационной оболочки к активному центру фермента. На данном этапе исследования сложно дать однозначную интерпретацию взаимосвязи ингибирующей способности и разности электронной плотности в КТС. Возможно, чрезмерное накопление электронной плотности в КТС приводит к увеличению стерической электронной энергии, что дестабилизирует такие взаимодействия. Интерпретация данного факта, а также анализ нелокальных дескрипторов электронной плотности будут проводиться в последующих работах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантовой химии и КМ/ММ исследованы комплексы олигопептидных ингибиторов на основе APP-IP с MMP-2, а также модельные соединения со спиртовой, карбоксильной и тиольной группами в водном окружении. Взаимодействия этих функциональных групп количественно охарактеризованы с помощью дескриптора электронной плотности, связанного с функцией локализации электронов ELF и рассчитанного в критических точках связей. Это позволило интерпретировать отсутствие ингибирующей способности мутантной формы APP-IP-Asp6Ser.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-03-00605) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandenbroucke R.E., Libert C.* // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2014. V. 13. P. 904; <https://doi.org/10.1038/nrd4390>
2. *Ndinguri M.W., Bhowmick M., Tokmina-Roszyk D., Robichaud T.K., Fields G.B.* // *Molecules.* 2012. V. 17. Issue 12. P. 14230; <https://doi.org/10.3390/molecules171214230>
3. *Hashimoto H., Takeuchi T., Komatsu K. et al.* // *J. Biol. Chem.* 2011. V. 286. P. 33236; <https://doi.org/10.1074/jbc.M111.264176>
4. *Khrenova M.G., Solovyev I.D., Lapshin G.D., Savitsky A.P.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. Issue 2. P. 157; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.03.017>

5. *Khrenova M.G., Savitsky A.P., Topol I.A., Nemukhin A.V.* // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. Issue 47. P. 13505; <https://doi.org/10.1021/jp5088702>
6. *Метелешко Ю.И., Немухин А.В., Хренова М.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 3.
7. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158; <https://doi.org/10.1063/1.478522>
8. *Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. Issue 19. P. 5179; <https://doi.org/10.1021/ja00124a002>
9. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. Issue 2. P. 926; <https://doi.org/10.1063/1.445869>
10. *Valiev M., Bylaska E. J., Govind N. et al.* // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. Issue 9. P. 1477; <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.04.018>
11. *Lu T., Chen F.* // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. Issue 5. P. 580; <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
12. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules – A Quantum Theory. Oxford University Press, 1990.
13. *Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С., Тараканова Е.Г.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 7.
14. *Тарасов Д.Н., Тигер Р.П.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 45.
15. *Абдуллаев А.А., Рабаданов Г.А.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 3.
16. *Хренова М.Г., Томилко А.В., Цирельсон В.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2019. Т. 60. № 3. С. 141.
17. *Khrenova M.G., Tsirelson V.G.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. Issue 5. P. 492; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.004>
18. *Khrenova M.G., Krivitskaya A.V., Tsirelson V.G.* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 7329; <https://doi.org/10.1039/c9nj00254e>
19. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. Issue 1. P. 33; [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
20. *Bader R.F.W., Essen H.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1943; <https://doi.org/10.1063/1.446956>
21. *Niepötter B., Herbst-Irmer R., Kratzert D. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2014. V. 53. Issue 10. P. 2766; <https://doi.org/10.1002/anie.201308609>
22. *Laitaoja M., Valjakka J., Jänis J.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. Issue 19. P. 10983; <https://doi.org/10.1021/ic401072d>
23. *Fuster F., Silvi B.* // Theor. Chem. Acc. 2000. V. 104. Issue 1. P. 13; <https://doi.org/10.1007/s002149900100>

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. К. Р. Кутлугильдина¹, П. А. Чистякова¹, С. А. Николаев^{1,2},
И. Н. Кротова², Д. И. Эжжеленко^{1,2}, А. В. Чистяков^{1*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020;

после доработки 10.08.2020;

принята в печать 20.08.2020

В настоящей работе установлено, что фурфурол в присутствии Pt–M/Al₂O₃-катализаторов (где M – Cu, Ni) при температуре 90°C превращается в фурфуриловый спирт с селективностью, достигающей 90%, а при 150°C – в α-метилфуран с селективностью, составляющей 92%. Особо следует отметить, что выход продуктов осмоления фурфурола в проведенных экспериментах не превышает 5%. Показано, что наиболее эффективным растворителем, препятствующим осмолению фурфурола, является тетралин, а использование оксида алюминия в качестве носителя позволяет при равных температурах увеличить степень конверсии фурфурола по сравнению с оксидом кремния и сибунитом. Полученные результаты позволяют предложить эффективный способ производства ценных продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья.

Ключевые слова: фурфурол, гетерогенный катализ, гидрирование, платина.

DOI: 10.31857/S0207401X21060108

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ограниченным количеством и неравномерной локализацией ископаемых ресурсов и растущими экологическими проблемами, связанными с их добычей, внимание мирового сообщества привлекает каталитическое преобразование устойчивых ресурсов биомассы в топливо и химикаты с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. Решение проблем эффективной конверсии производных биомассы чрезвычайно важно для повышения экологической приемлемости процессов получения ее производных с высокой добавленной стоимостью и позволит предложить новые подходы к получению энергоносителей на основе возобновляемого сырья. Несомненными преимуществами использования возобновляемого сырья являются: сокращение выбросов CO₂, оксидов серы и азота, потребление диоксида углерода на стадии роста, а также диверсификация источников энергии, повышение энергетической безопасности в районах, лишенных источников ископаемых, источников энергии или отдаленных от их инфраструктуры и стимулирования развития аграрной экономики [3, 4].

В связи со сложным составом биосырья и трудностью его прямой переработки исследуют превращения так называемых молекул-платформ,

которые впоследствии конвертируют в продукты с высокой добавленной стоимостью. Одной из важнейших таких молекул-платформ является фурфурол, который может быть получен дегидратацией пентоз, ключевых соединений гемицеллюлозной фракции лигноцеллюлозы [2]. Около 60–70% произведенного в мире фурфурола идет на получение фурфурилового спирта [2, 5]. Фурфуриловый спирт находит широкое применение для получения смол [6] по реакциям самоконденсации и конденсации с фенолом и ацетоном или с мочевиной и другими веществами. Такие смолы обладают повышенной химической, термической и механической стойкостью, а также устойчивы к коррозии [7], поэтому используются в производстве стекловолокна, некоторых деталей самолетов и автомобильных тормозов [8].

В течение последних десятилетий для получения фурфурилового спирта путем гидрирования фурфурола были изучены и использовались различные методы и типы катализаторов. Одними из наиболее распространенных в производстве были медно-хромовые катализаторы [9–12]. Ранее промышленное производство фурфурилового спирта проводилось в присутствии катализаторов на основе 1–2% хромита меди в диапазоне давлений 69–103 бар в стационарном режиме при 175°C [13].

Войчик и соавт. [14] обнаружили, что при гидрировании соединений фурана в присутствии никелевых катализаторов Ренея и медно-хромовых (Cu—CrO) возникает большое количество побочных реакций. В присутствии катализатора на основе меди и оксида хрома выход фурфурилового спирта составлял 96–99% от теоретического при 175 °С, при этом фурановое кольцо оставалось практически не затронутым. Повышение температуры до 250 °С и увеличение давления приводило к образованию 2-метилфурана (36%), пентанола (36%), 1,5-пентандиола (15%) и 1,2-пентандиола (14%). Процесс гидрирования фурфуrolа в настоящее время активно изучается, внимание исследователей направлено на изучение механизма реакции и разработки новых каталитических процессов, которые могли бы быть внедрены в промышленность.

В литературе довольно широко представлены подходы к переработке фурфуrolа в фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, 2-метилфуран и 2-метилтетрагидрофуран. В основном реакции проводят в периодических условиях [15–19], реже в проточном режиме [20, 21], в присутствии катализаторов на основе благородных или переходных металлов. Тетрагидрофурфуриловый спирт считается “зеленым” растворителем, используется в сельскохозяйственных целях, в печатных красках, как промышленное чистящее средство. Традиционный тетрагидрофурфуриловый спирт получают путем двухстадийного каталитического гидрирования фурфуrolа через промежуточное соединение фурфурилового спирта в присутствии CuCr и катализаторов на основе благородных металлов [17–21], однако ввиду токсичности хрома поиски новых катализаторов гидрирования фурфуrolа продолжают быть весьма актуальными.

В настоящей работе изучены закономерности каталитического действия моно- и биметаллических катализаторов для гидрирования фурфуrolа (ФФ) в фурфуриловый спирт (ФС) и α -метилфуран. Продемонстрирована высокая важность выбора носителя для синтеза нанесенных систем, изучены закономерности протекания реакции в присутствии различных алифатических спиртов и сделан вывод о перспективах дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез катализаторов

Методом пропитки по влагоемкости из солей соответствующих металлов были синтезированы следующие катализаторы, содержащие 1 мас.% активного компонента: Fe/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, и катализаторы, содержащие 0.5–1 мас.%: Au/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/C.

В синтезах образцов использовали: стандартный раствор (I) HAuCl₄ · 3H₂O (Sigma-Aldrich, 98%) с концентрацией золота $2.4 \cdot 10^{-2}$ г/мл; Fe(NO₃)₃ · 6H₂O (Sigma-Aldrich, 98%); Co(NO₃)₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich, 98%); Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich, 98%); PtCl₄ (Sigma-Aldrich, 98%), NaOH – гидроксид натрия (Реахим, 0.1 М); H₂O – дистиллят. В качестве носителей использовали: гранулы γ -Al₂O₃ (АОК-63-11(В), Ангарский завод катализаторов и адсорбентов, удельная поверхность $S = 160$ м²/г, средний размер пор $d_{\text{пор}} = 3$ –15 нм); гранулы SiO₂ (марка КСКГ, Салаватский катализаторный завод, $S = 450$ м²/г, $d_{\text{пор}} = 20$ –40 нм); гранулы углеродного материала (сibunит, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, $S = 260$ м²/г, $d_{\text{пор}} = 20$ –50 нм). Перед нанесением металлов гранулы прокачивали при 350 °С в течение 3 ч для очистки пор от адсорбированных из воздуха молекул.

2. Методика проведения каталитических испытаний

Каталитические испытания проводили на мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 Series (Parr Instruments, США), объем реактора – 45 мл. Перед началом экспериментов реактор с загруженными в него растворителем, реагентом и катализатором продувался водородом. Начальное давление водорода в реакторе составляло 50 атм. Температура процесса варьировалась в интервале 70–150 °С. Перемешивание реакционной массы обеспечивалось магнитной мешалкой (частота вращения – 750 об/мин). По завершении времени эксперимента реактор быстро охлаждали водой до комнатной температуры, после чего отбирали весь реакционный газ в газгольдер, затем раскручивали реактор и отбирали для анализа жидкие продукты.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии: газообразные углеводороды C₁–C₅ – на хроматографе “Кристаллюкс-4000М”, Мета-Хром, Россия (пламенно-ионизационный детектор, хроматографическая колонка HP-PLOT); CO, CO₂ и H₂ – на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборах фирмы Agilent (США) “MSD 6973” (колонка HP-5MS) и фирмы Delsi Nermag (Франция) “Automass-150” (колонка CPSil-5) с энергией ионизации, равной 70 эВ. Количественное содержание жидких органических веществ определяли методом газо-жидкостной хроматографии на приборе “Varian 3600” (колонка Хроматэк SE-30, 0.25 мм × 25 м, толщина неподвиж-

ной фазы $D_f = 0.3$ мкм, 50°C (5 мин), $10^\circ/\text{мин}$, 280°C , $T_{\text{инж}} = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 1$ бар, деление потока – $1/200$, ПИД, внутренний стандарт – н-октан).

3. Методы исследования катализаторов

Микрофотографии катализаторов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе фирмы JEOL (Япония) JEM 2100F с разрешающей способностью 0.2 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на сетку ПЭМ, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, помещали в микроскоп и проводили исследование. Для исследования Pt–Ni/ Al_2O_3 -катализатора использовали медную сетку для ПЭМ, а для исследования Pt–Cu/ Al_2O_3 -катализатора – никелевую сетку. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения распределения частиц по размерам обрабатывали данные по 300 частицам [22, 23]. Элементный анализ состава частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300, входящего в комплектацию JEM 2100F.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt(4f), Cu(2p) и Ni(2p) уровней в нанесенных металлах получены на приборе Axis Ultra DLD (Кгартос, Великобритания) с использованием $\text{Al}(K_{\alpha})$ -излучения (1486.6 эВ). Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 10–40 эВ и шагом 0.02–0.05 эВ. Разложение спектров на ряд линий, соответствующих различным химическим состояниям металлов, проводили после вычитания фоновой составляющей по методу Ширли. Аппроксимацию форм пиков проводили с использованием функций Гаусса и Лоренца GL(30) и значений энергий связи электронов для наноразмерных соединений золота и палладия.

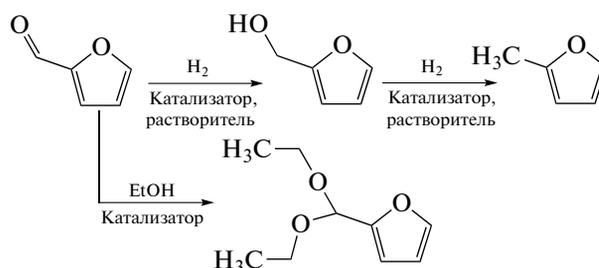
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические испытания

В табл. 1 представлены значения селективности образования основных продуктов превращения фурфурола (ФФ) и его конверсии при температуре 90°C в присутствии синтезированных монометаллических катализаторов (время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм H_2 , скорость перемешивания – 750 об/мин). Основным продуктом гидрирования фурфурола при данных условиях является фурфуриловый спирт (Схема 1). Максимальная селективность образования фурфурилового спирта, равная 43.2%, достигается в присутствии Pt/ Al_2O_3 -катализатора. Образцы с нанесенными металлами триады железа и медью показали близкие значения по

селективности образования фурфурилового спирта (ФС), равные 19.3–22.5%. Наименьшую селективность образования фурфурилового спирта, равную 10.5%, продемонстрировал золотосодержащий катализатор. Ацеталь фурфурола является основным продуктом реакции на всех исследованных образцах монометаллических катализаторов (Схема 1), селективность образования которого достигает 74.6%; также присутствуют продукты самоконденсации и осмоления фурфурола – до 14.9%.

Схема 1. Вероятные превращения фурфурола в исследуемых условиях



Полученные данные показывают, что платиносодержащий катализатор является наиболее перспективным для дальнейшего исследования, так как обладает наибольшими значениями активности и селективности среди рассмотренных систем. Однако следует отметить, что в присутствии всех изученных катализаторов наблюдается доминирование ацетала фурфурола в продуктах реакции, что свидетельствует об интенсивном алкилировании фурфурола и значительно более медленном его гидрировании. Возможно, высокая интенсивность алкилирования связана с высокой реакционной способностью этанола в присутствии оксида алюминия, поэтому следующим этапом работы стало выявление влияния природы носителя и типа растворителя на параметры процесса гидрирования фурфурола.

В табл. 2 представлены значения селективности образования основных продуктов превращения фурфурола при температуре 90°C в присутствии Pt/ Al_2O_3 -катализатора с различными растворителями. Из данных табл. 2 следует, что максимальная селективность образования фурфурилового спирта достигается при использовании этанола в качестве растворителя. При использовании пропанола-1, пропанола-2 или бутанола-1 селективность образования фурфурилового спирта снижается, а увеличивается выход сопутствующих продуктов – соответствующих ацеталей фурфурола и продуктов его осмоления. Вероятно, все использованные в данной работе спирты одинаково легко хемосорбируются поверхностью катализатора и затем алкилируют фурфурол. Косвенно данное предположение подтверждает снижение конверсии фурфурола с ростом углеводородной

Таблица 1. Влияние состава катализатора на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С

Катализатор	Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$, %	Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$, %	Селективность образования ацетала фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$, %	Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$, %
Fe/Al ₂ O ₃	21.2	21.8	74.1	4.1
Co/Al ₂ O ₃	19.6	19.3	74.2	6.5
Ni/Al ₂ O ₃	21.8	22.6	71.6	5.8
Au/Al ₂ O ₃	28.4	10.5	74.6	14.9
Cu/Al ₂ O ₃	20.6	22.5	73.0	4.5
Pt/Al ₂ O ₃	34.1	43.2	52.6	4.2

Примечание. Время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н₂, скорость перемешивания – 750 об/мин.

Таблица 2. Влияние природы растворителя на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С в присутствии Pt/Al₂O₃ катализатора

Растворитель	Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$, %	Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$, %	Селективность образования ацетала фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$, %	Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$, %
Этанол	34.1	43.2	52.6	4.2
Пропанол-2	28.9	32.8	55.8	11.4
Пропанол-1	32.4	26.9	63.8	9.3
н-бутанол	28.3	27.8	61.3	10.9

Примечание. Время контакта – 2 ч, 50 атм Н₂, скорость перемешивания – 750 об/мин.

цепи спирта, т.е., вероятно, хемосорбированные спирты закрывают металлические центры от фурфурола, тем самым препятствуя протеканию реакции гидрирования. В литературе встречаются примеры использования алифатических спиртов в качестве растворителей для гидрирования фурфурола в присутствии гетерогенных катализаторов, обладающих различными кислотными центрами, в том числе и оксида алюминия [24]. Однако используемый нами оксид алюминия оказался непригоден для гидрирования фурфурола в среде спиртов. Разница в свойствах оксида алюминия обусловлена тем, что в настоящее время в России “гостированы” только примесные количества железа и натрия в оксиде алюминия и производители никак не контролируют наличие других элементов, что довольно часто приводит к технологическим сложностям на предприятиях нефтехимического комплекса при замене катализаторов [24].

Учитывая, что для протекания реакции алкилирования спиртом альдегида (фурфурола) необходима стадия протонирования кислорода карбонильной группы, существует высокая вероятность того, что природа кислотно-основных свойств носителя окажет заметное влияние на селективность про-

цесса. С этой целью были изучены закономерности протекания реакции гидрирования фурфурола в присутствии платиносодержащих катализаторов на основе оксида кремния и сибунита. В табл. 3 представлены значения селективности образования основных продуктов гидрирования фурфурола при температуре 90 °С в присутствии платиносодержащих катализаторов на основе различных носителей и с различным содержанием активного компонента

Из данных табл. 3 видно, что максимальная селективность достигается при использовании в качестве носителя сибунита. Аналогичный результат был достигнут авторами работы [25] при использовании палладия в качестве активного компонента. При использовании оксида кремния в качестве носителя наблюдается резкое снижение селективности образования фурфурилового спирта и увеличение выхода продуктов осмоления фурфурола. Таким образом, можно заключить, что оксид кремния не подходит в качестве носителя катализаторов гидрирования фурфурола в предложенных условиях. Следует обратить внимание на то, что производительности по фурфурилового спирту, достигаемые в присутствии катализаторов на основе

Таблица 3. Влияние природы носителя и количества активного металла на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов при температуре 90 °С

Носитель	Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$, %	Селективность образования фурфурилового спирта, $S(\PhiС)$, %	Селективность образования ацеталя фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$, %	Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$, %
0.5 Pt/Al ₂ O ₃	19.5	31.2	63.7	5.1
0.5 Pt/SiO ₂	44.2	12.4	55.7	31.9
0.5 Pt/C	17.5	94.8	2.1	3.1
1.0 Pt/Al ₂ O	34.1	43.2	52.6	4.2
1.0 Pt/C	21.6	95.6	1.6	2.8

Примечание. Время контакта – 2 ч, растворитель – этанол (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н₂, скорость перемешивания – 750 об/мин.

Таблица 4. Влияние температуры на конверсию фурфурола и селективность образования продуктов в присутствии биметаллических катализаторов

Катализатор	Конверсия фурфурола, $x(\Phi\Phi)$, %	Селективность образования $S(\text{фуран})$, %	Селективность образования $S(\alpha\text{-метилфуран})$, %	Селективность образования ацеталя фурфурилового спирта, $S(\text{АЦ}\Phi)$, %	Селективность образования сопутствующих продуктов, $S(\text{СП})$, %
Температура 90 °С					
Pt–Cu	69.6	–	11.8	86.6	1.5
Pt–Ni	66.3	–	7.9	90.0	2.1
Температура 150 °С					
Pt–Cu	73.1	3.5	92.1	1.4	3.1
Pt–Ni	99.7	4.7	92.1	0.7	0.8

Примечание. Время контакта – 2 ч, растворитель – тетралин (объемный избыток к реагенту – 10), 50 атм Н₂, скорость перемешивания – 750 об/мин.

оксида алюминия и сибунита, идентичны. С целью повышения производительности системы Pt/C были проведены исследования с увеличенной концентрацией активного компонента (табл. 3). Оказалось, что повышение концентрации нанесенной на сибунит платины с 0.5 до 1 мас.% увеличивает конверсию фурфурола с 17.5 до 21.6% и увеличивает селективность образования фурфурилового спирта с 94.8 до 95.6%. Высокая селективность действия катализатора на основе сибунита связана с подавлением реакции алкилирования фурфурола спиртом-растворителем. Эффект увеличения концентрации активного компонента на оксиде алюминия значительно более заметен: так, конверсия фурфурола увеличивается в 1.5 раза, а селективность образования фурфурилового спирта – на 12%.

Следующим этапом работы стало изучение свойств биметаллических систем Pt–Ni/Al₂O₃ и

Pt–Cu/Al₂O₃, полученных нанесением смеси монометаллических солей соответствующих металлов на γ -оксид алюминия. В качестве растворителя использовали тетралин, поскольку он не алкилирует фурфурол в присутствии кислотных катализаторов, а также может являться эффективным жидкофазным донором водорода для процесса гидрирования.

В табл. 4 представлены значения селективности образования основных продуктов гидрирования фурфурола в среде тетралина при различных температурах в присутствии биметаллических катализаторов. Установлено, что использование биметаллических катализаторов и тетралина в качестве растворителя позволяет значительно увеличить активность и селективность процесса гидрирования уже при 90 °С. Основным продуктом является фурфуриловый спирт, селективность образования которого достигает 90%. При температуре 150 °С в присутствии биметаллических катализаторов основным

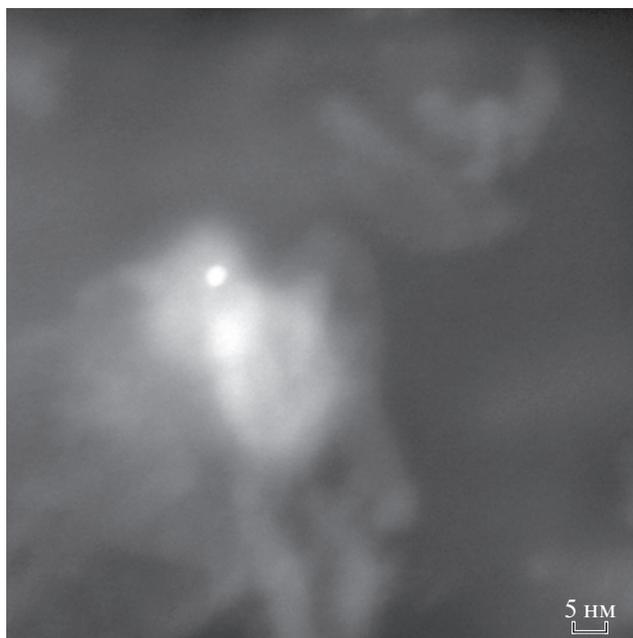


Рис. 1. Микрофотография нанесенной частицы катализатора Pt–Ni/Al₂O₃, полученная с помощью ПЭМ в режиме темного поля.

продуктом гидрирования фурфурола является α-метилфуран, селективность образования которого составила 92.1% в присутствии изучаемых катализаторов. Кроме α-метилфурана, также еще образуется небольшое количество фурфурилового спирта, продукта крекинга α-метилфурана — фурана и

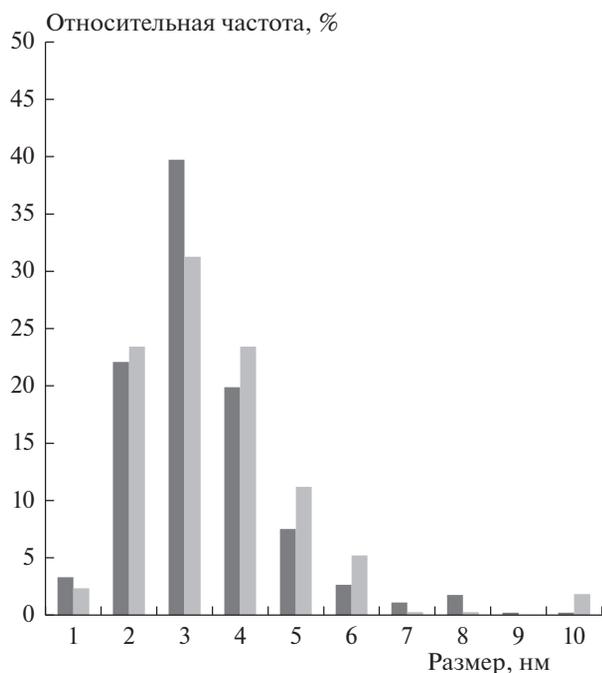


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам в образцах катализаторов: темные столбцы – Pt–Ni/Al₂O₃, светлые – Pt–Cu/Al₂O₃.

продуктов осмоления фурфурола. Следует отметить, что при достигаемых высоких степенях конверсии 66–99% продуктов осмоления фурфурола образуется не более 5%.

Структурные исследования биметаллических катализаторов

Типичная микрофотография Pt–Ni/Al₂O₃-катализатора приведена на рис. 1. На фотографии видна частица округлой формы, контрастирующая с поверхностью носителя. В спектре локального ЭДА отмеченной частицы присутствуют линии Cu, C, Al, O, а также линии Pt и Ni. Наличие в спектре линий меди и углерода обусловлено присутствием этих элементов в используемой для анализа сетке ПЭМ [26, 27]. Наличие линий алюминия и кислорода обусловлено присутствием в катализаторе носителя – Al₂O₃. Оставшаяся комбинация элементов (Pt и Ni) относится к частице и позволяет сделать вывод о том, что она является биметаллической. Гистограмма распределения частиц образца Pt–Ni/Al₂O₃ по размерам приведена на рис. 2. Видно, что гистограмма узкая, модальная. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 10 нм. Средний размер частиц равен (3 ± 1) нм.

Типичная микрофотография образца Pt–Cu/Al₂O₃ приведена на рис. 3. На фотографии видна частица округлой формы, контрастирующая с поверхностью носителя. В спектре локального ЭДА от-

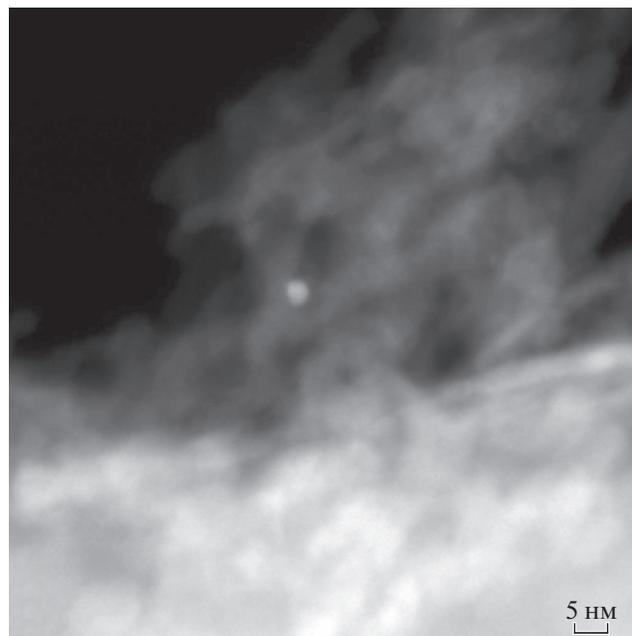


Рис. 3. Микрофотография нанесенной частицы катализатора Pt–Cu/Al₂O₃, полученная с помощью ПЭМ в режиме темного поля.

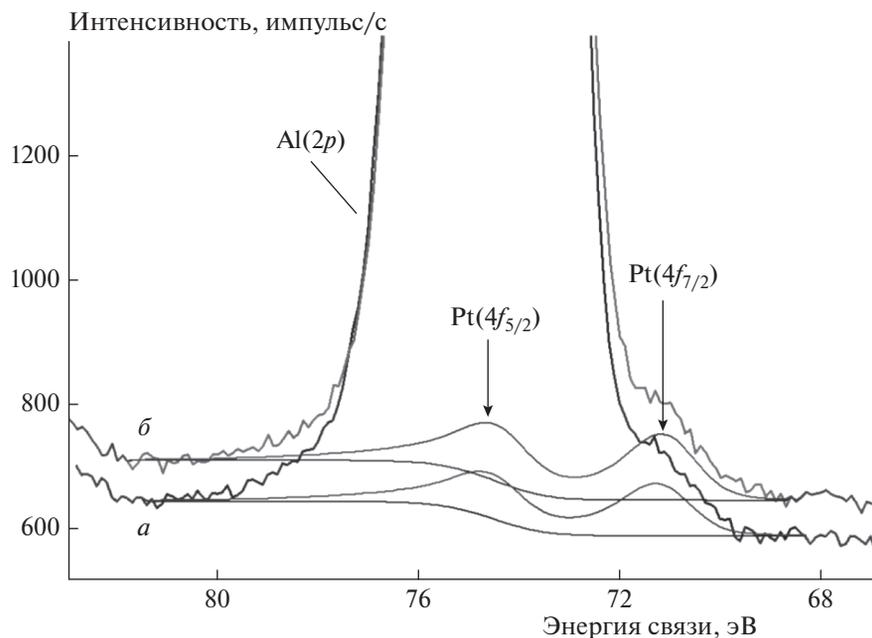


Рис. 4. Спектры РФЭ Al(2p) и Pt(4f) образцов Pt–Ni/Al₂O₃ (a) и Pt–Cu/Al₂O₃ (б).

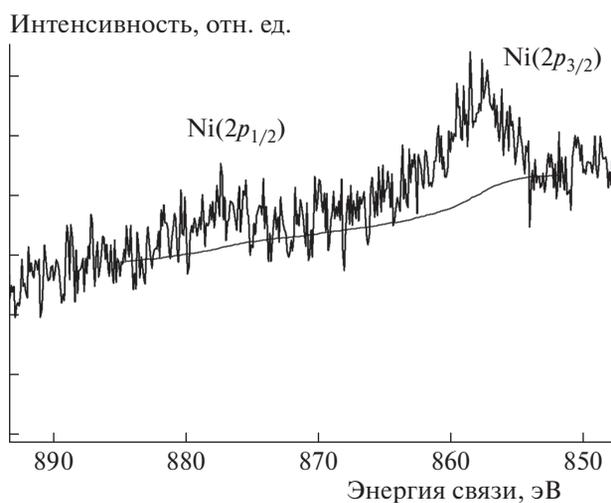


Рис. 5. Спектр РФЭС Ni(2p) образца Pt–Ni/Al₂O₃.

меченной частицы присутствуют интенсивные линии Ni, C, Al, O и слабые линии Pt и Cu. Наличие в спектре линий никеля и углерода обусловлено присутствием этих элементов в используемой для анализа сетке ПЭМ. Наличие линий алюминия и кислорода обусловлено присутствием в катализаторе носителя – Al₂O₃. Оставшаяся комбинация элементов (Pt и Cu) относится к частице и позволяет сделать вывод о том, что она является биметаллической. Гистограмма распределения частиц образца Pt–Cu/Al₂O₃ по размерам приведена на рис. 2. Видно, что гистограмма узкая, мо-

номодальная. Из гистограммы видно, что размер детектируемых частиц лежит в интервале от 1 до 10 нм. Средний размер частиц равен (3 ± 1) нм.

Рассчитанные из спектров РФЭС концентрации элементов на поверхности образцов приведены в табл. 5. Спектры РФЭС высокого разрешения в области 68–80 эВ приведены на рис. 4. В спектрах наблюдается интенсивная линия Al(2p), которая накладывается на низкоинтенсивный спектр Pt(4f)-электронов. Тем не менее со стороны меньших энергий связи в спектрах на рис. 4 можно заметить слабое плечо в области 71.1 эВ, которое

Таблица 5. Концентрации элементов на поверхности образцов (ат.%)

Образец	O	C	Al	Pt	Ni	Cu
Pt–Ni/Al ₂ O ₃	57.8	15.6	26.4	0.1	0.07	0
Pt–Cu/Al ₂ O ₃	57.2	14.8	27.9	0.1	0	*

* Ввиду малого количества металла зарегистрировать спектр Cu(2*p*) образца Pt–Cu/Al₂O₃ не представляется возможным.

можно отнести к линии Pt(4*f*_{7/2}) металлической платины: (71.0 ± 0.1) эВ. Таким образом, есть основания полагать, что платина в образцах Pt–Ni/Al₂O₃ и Pt–Cu/Al₂O₃ находится в состоянии Pt⁰. Спектр Ni(2*p*) образца Pt–Ni/Al₂O₃ приведен на рис. 5. Спектр представляет собой низкоинтенсивный дублет линий Ni(2*p*_{3/2}) и Ni(2*p*_{1/2}) с энергиями связи, которые характерны для окисленных форм никеля. Ввиду малого количества металла зарегистрировать спектр Cu(2*p*) образца Pt–Cu/Al₂O₃ не представляется возможным. Тем не менее, исходя из структурных данных по высокопроцентным Pd–Cu/Al₂O₃-катализаторам, полученных тем же способом, что и Pt–Cu/Al₂O₃, наиболее вероятными формами содержания меди в Pt–Cu/Al₂O₃ являются ее оксиды [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен скрининг активности монометаллических катализаторов на основе γ-оксида алюминия, модифицированного металлами триады железа, медью, золотом и платиной. Установлено, что при пониженной температуре 90 °С наибольшую активность и селективность в гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт проявляет Pt/Al₂O₃-катализатор.

Изучение влияния природы носителя на параметры реакции гидрирования фурфурола показало высокую чувствительность процесса к кислотно-основным свойствам поверхности носителя. При использовании в качестве разбавителя фурфурола алифатических спиртов наибольшую селективность в образовании фурфурилового спирта, достигающую 96%, проявляют катализаторы на основе сибунита. Катализаторы на основе γ-оксида алюминия наиболее активны в превращении фурфурола, однако при использовании в качестве разбавителя алифатических спиртов C₂–C₄ основными продуктами превращения являются соответствующие ацетали фурфурола. Изучение влияния природы спирта-разбавителя фурфурола на параметры процесса гидрирования показали, что в ряду этанол–пропанол–бутанол варьирование растворителя мало влияет на селективность реакции, а основными продуктами превращения фурфурола являются ацетали фурфурола.

Варьирование количества нанесенного компонента показало, что наиболее заметный эффект достигается в катализаторах на основе γ-оксида алюминия. При увеличении доли нанесенной платины с 0.5 до 1 мас.% увеличивается конверсия фурфурола в 1.5 раза и селективность образования фурфурилового спирта увеличивается на 20%.

Синтезированы биметаллические катализаторы на основе γ-оксида алюминия с нанесенными парами активных компонентов: Pt–Ni, Pt–Cu. Изучение каталитической активности разработанных катализаторов показало их большой потенциал. Установлено, что при температуре 90 °С основным продуктом гидрирования фурфурола является фурфуриловый спирт, селективность образования которого достигает 90% при конверсии фурфурола 67–74%. При температуре 150 °С кардинально меняется селективность процесса – основным продуктом является α-метилфуран, селективность образования которого достигает 92% при степени конверсии фурфурола 73–99%. Особо следует отметить, что выход продуктов осмоления фурфурола в проведенных экспериментах не превышает 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским научным фондом (грант № 18-73-10216).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жарова П.А., Чистяков А.В., Лесин С.В., Константинов Г.И., Арапова О.В., Цодиков М.В. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 35.
2. Chatterjee C., Pong F., Sen A. // Green Chem. 2015. V. 17. № 1. P. 40.
3. Serrano-Ruiz J.C., Luque R., Sepulveda-Escribano A. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 11. P. 5266.
4. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Ibid. 2012. V. 41. № 24. P. 8075.
5. Luo Y., Li Z., Li X. et al. // Catal. Today. 2019. V. 319. P. 14.
6. Alipour S., Omidvarborna H., Kim D.S. // Renew. Sustain. Energy. Rev. 2017. V. 71. P. 908.
7. Agirrezabal-Telleria I., Gandarias I., Arias P.L. // Catal. Today. 2014. V. 234. P. 42.
8. Клещевников Л.И., Логинова И.В., Харина М.В. и др. // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 19. С. 95.
9. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. The Sixth edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 313.
10. Barr J.B., Wallon S.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. № 5. P. 1079.
11. Schneider M.H., Phillips J.G. Furfuryl alcohol and lignin adhesive composition. Патент US 6747076 B2, 2004.
12. Adkins H., Connor R. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1091.
13. Connor R., Folkers K., Adkins H. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 3. P. 1138.
14. Wojcik B.H. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 210.

15. *Panagiotopoulou P., Vlachos D.G.* // Appl. Catal. A–Gen. 2014. V. 480 P. 17.
16. *Sharma R.V., Das U., Sammynaiken R. et al.* // Ibid. 2013. V. 454. P. 127.
17. *Villaverde M.M., Bertero N.M., Garetto T.F. et al.* // Catal. Today. 2013. V. 213. P. 87.
18. *Biradar N.S., Hengne A.A., Birajdar S.N. et al.* // Org. Process Res. Dev. 2014. V. 18. P. 1434.
19. *Fulajtárova K., Soták T., Hronec M. et al.* // Appl. Catal. A–Gen. 2015. V. 502. P. 78.
20. *Selishcheva S.A., Smirnov A.A., Fedorov A.V. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 10. P. 816.
21. *Селищева С.А., Смирнов А.А., Федоров А.В. и др.* // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 2. С. 95.
22. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
23. *Badalyan S.M., Romyantseva M.N., Nikolaev S.A. et al.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 3. P. 232.
24. *Смирнов А.А., Шилов И.Н., Алексеева М.В. и др.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 517.
25. *Li H., Luo H., Zhuang L. et al.* // J. Mol. Catal. A-Chem. 2003. V. 203. № 1–2. P. 267.
26. *Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N. et al.* // Ceram. Intern. 2014. V. 40. № 10. P. 16577.
27. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 74.
28. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. С. 1.
29. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I.* // Appl. Catal. B-Environ. 2017. V. 208. P. 116.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПО ДАННЫМ СТАЦИОНАРНЫХ МУЛЬТИЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2021 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

*E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020;
после доработки 16.03.2020;
принята в печать 20.03.2020

Изложен метод решения обратной задачи химической кинетики по данным стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) с учетом погрешностей измерений в изотермическом безградиентном реакторе. Приведены примеры использования метода для определения интервалов физических значений констант скоростей стадий многостадийных нелинейных реакций. Оценено влияние погрешностей измерений на точность и устойчивость метода.

Ключевые слова: обратная задача, химические реакции, константы скоростей стадий, стационарная кинетика, мультиэксперименты.

DOI: 10.31857/S0207401X21060078

ВВЕДЕНИЕ

Обратная задача химической кинетики, связанная с идентификацией параметров кинетических моделей, относится к некорректным задачам математической физики и химии. Сложность их решения обусловлена погрешностями экспериментальных данных и неоднозначностью решений. Математической базой решения некорректных задач стал метод регуляризации А.Н. Тихонова (1965), который позволяет найти приближенное решение, близкое к точному [1, 2]. Физико-химические исследования обратных задач проводили В.Н. Писаренко и А.Г. Погорелов (1969), М.Г. Слинько (1972), С.И. Спивак (1972), Г.С. Яблонский (1977), В.Н. Лукашенко (1979), В.Г. Горский (1981) и другие. В химической кинетике обратная задача связана с определением констант скоростей элементарных стадий заданного (предполагаемого) механизма по различным экспериментальным данным исследуемой реакции. При ее решении, как правило, используются сложные оптимизационные алгоритмы, которые позволяют определить интервалы изменения значений только некоторых комплексов констант скоростей стадий [3–32]. Ниже приведен метод решения обратной задачи, основанный на использовании данных нескольких (двух и более) стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов) [33–39]. Метод позволяет определять с хорошей точностью точечные физические значения и интервалы возможного изменения констант скоростей всех элементарных стадий

предполагаемого механизма реакции без использования оптимизационных алгоритмов. Показана эффективность применения метода для ряда многостадийных реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе, с учетом ошибки определения экспериментальных данных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию, протекающую через стадии вида

$$\sum a_{+ik} A_k = \sum a_{-ik} A_k, \quad (1)$$

где A_k – реагенты; $k = 1, \dots, K$ – номер реагента; $a_{\pm ik} \geq 0$ – стехиометрические коэффициенты реагента A_k в стадии $i = 1, \dots, s$. Стационарные режимы такой реакции в изотермическом безградиентном реакторе описываются системой K нелинейных алгебраических уравнений:

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+i} - r_{-i}) + q^0 A_k^0 - q A_k = 0, \quad (2)$$

$$k = 1, \dots, K,$$

где $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_k A_k^{a_{\pm ik}}$ – стационарные скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/с), $k_{\pm i}$ – константы скоростей стадий; q^0 , q и A_k^0 , A_k – скорости подачи (1/с) и концентрации (моль. доли) реагентов на входе и выходе реактора. Если в реакции выполняются линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum \alpha_{jk} A_k = C_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (3)$$

где α_{jk} и C_j – константы, то размерность системы (2) можно уменьшить на число этих ЛСЗС. Как показано в работе [40], в соответствии с правилом стехиометрии Гиббса [41] точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) равно

$$N_s = K - R_s, \quad (4)$$

где $R_s \equiv \text{rank}(a_{+ik} - a_{-ik})$ – ранг матрицы стехиометрических коэффициентов. Выразим с помощью ЛСЗС N_s независимых реагентов через остальные (независимые) и исключим их из выражений (2), (3). С учетом этого далее будем считать, что уравнения (2) включают только независимые реагенты, число которых равно K . Отметим, что в качестве независимых могут быть выбраны любые, наиболее удобные для измерений реагенты.

В закрытых системах стационарные состояния (с.с.) определяются только константами скоростей стадий. В открытых системах координаты с.с. зависят также от скорости подачи реагентов и начальных условий (н.у.):

$$A_k = A_k(k_{\pm i}, q^0, A_k^0). \quad (5)$$

Соотношения (5) означают, что в открытых системах, в отличие от закрытых, эксперименты с различными н.у. (мультиэксперименты) характеризуются разными с.с. и могут использоваться в качестве статистической базы для решения обратных задач. Проведем $n = 1, 2, \dots, N$ мультиэкспериментов и измерим координаты с.с. в каждом из них

$$A_{kn} = A_{kn}(k_{\pm i}, q_n^0, A_{kn}^0), \quad n = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

Подставим (6) в (2) и получим систему $K \times N$ линейных по $k_{\pm i}$ уравнений:

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik}) \left(k_{+i} \prod_k A_{kn}^{a_{+ik}} - k_{-i} \prod_k A_{kn}^{a_{-ik}} \right) + q^0 A_{kn}^0 - q A_{kn} = 0, \quad (7)$$

где $k = 1, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N$. Эти уравнения разрешимы только тогда, когда

$$K \times N \leq 2s. \quad (8)$$

При $K \times N = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (7) не вырождена и константы скоростей всех стадий определяются однозначно:

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \quad i = 1, \dots, s, \quad (9)$$

где $\Delta = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ и $\Delta_{\pm i} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn})$ – главный и вспомогательный определители системы (7). При этом некоторые из них могут оказаться не физическими, а условия физичности имеют вид

$$\Delta_{+i} \Delta > 0, \quad \Delta_{-i} \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s. \quad (10)$$

При $K \times N < 2s$ система (7) вырождена и константы скоростей стадий определяются неоднозначно:

$$k_{\pm i} = \Delta_{\pm i, KN} / \Delta_{KN}, \quad i = 1, \dots, K \times N, \quad (11)$$

где $\Delta_{KN} = \Delta(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i^*}) \neq 0$ и $\Delta_{\pm i, KN} = \Delta_{\pm i}(a_{\pm ik}, q_n^0, A_{kn}^0, A_{kn}, k_{\pm i^*})$ – главный и вспомогательный определители системы из $K \times N$ уравнений; $k_{\pm i^*}, i^* = 1, \dots, 2s - K \times N$ – независимые константы (их значения не определяются однозначно и могут быть заданы произвольно, например, $k_{\pm i^*} = 0$), условия физичности которых аналогичны (10). При $K \times N > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (10) обратная задача не имеет физических решений при данном выборе н.у. для мультиэкспериментов. В этих случаях необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек.

Варьирование различных комбинаций н.у. дает интервал изменения возможных значений искомого констант. Если ни один из наборов н.у. не дает физических решений, то обратная задача неразрешима и необходимо уточнить данные экспериментов. Отметим, что соотношения (7) используют минимум стационарных экспериментальных данных и поэтому являются более точными, чем алгоритмы, использующие нестационарные экспериментальные данные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция $A = C + D$ протекает по двухстадийной схеме:



Для этой схемы уравнения (2) для реагентов A, B, C и D соответственно запишутся как

$$-k_{+1}A + k_{-1}B + q^0A^0 - qA = 0, \quad (1.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}CD + q^0B^0 - qB = 0,$$

$$k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0C^0 - qC = 0, \quad (1.3)$$

$$k_{+2}B - k_{-2}CD + q^0D^0 - qD = 0.$$

Стехиометрическая матрица схемы (1.1) содержит две строки (по числу стадий) и четыре столбца (по числу реагентов) (1 -1 0 0; 0 1 -1 -1). Ее определитель $\det(a_{ik} - a_{-ik}) \neq 0$, а ранг $R_s = 2$, и, согласно (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 4 - 2 = 2$. Следовательно, в системе (1.2), (1.3) есть два ЛСЗС, которые нетрудно записать: $A + B + C = 1$ и $A + B + D = 1$. Выберем в качестве независимых реагентов, например, A и C, выразим с помощью ЛСЗС остальные и получим систему уравнений для независимых реагентов:

$$-k_{+1}A + k_{-1}(1 - A - C) + q^0A^0 - qA = 0, \quad (1.4)$$

$$k_{+2}(1 - A - C) - k_{-2}C^2 + q^0C^0 - qC = 0. \quad (1.5)$$

Таблица 1. Погрешность решений обратной задачи для реакции (1.1) в зависимости от н.у. (при отсутствии шума $S = 0$)

A_1^0	C_1^0	A_2^0	C_2^0	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$
1	0	0	1	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0	3/4	1/4	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0	1/4	3/4	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0086
1	0	1/2	3/2	1.0000	1.0000	0.9999	0.9996	0.0106

Примечание. $R = 100[\sum(k_{+i}^* - k_{-i})^2]^{0.5}/2s$ – среднеквадратическое отклонение истинных констант от расчетных.

Таблица 2. Погрешность решений обратной задачи для реакции (1.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 0, C_2^0 = 1$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$
0	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.0073
1	0.9812	1.0000	1.0094	0.9997	0.5266
2	0.9627	1.0000	1.0189	0.9997	1.0458
3	0.9446	1.0000	1.0284	0.9997	1.5575
4	0.9268	1.0000	1.0379	0.9997	2.0619
5	0.9093	1.0000	1.0474	0.9997	2.5591
10	0.8265	1.0000	1.0949	0.9997	4.9454
15	0.7505	1.0000	1.1424	0.9997	7.1822
20	0.6806	1.0000	1.1899	0.9997	9.2896

Примечание. Зашумленные значения рассчитаны с помощью случайных чисел $R \in (0, 1)$ с равновероятным выбором знака $A_n^* = A_n R(1 + S)\text{sgn}(S - 0.5)$, где S – уровень шума (%); sgn – функция “сигнум” (знак).

Учитывая, что реакция (1.1) модельная и для нее нет экспериментальных данных, зададим произвольно $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1$ и будем считать их “истинными” значениями констант скоростей стадий реакции. Выберем с учетом ЛСЗС “естественные” начальные условия для первого эксперимента: $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$. Выберем также с учетом ЛСЗС н.у. для второго эксперимента: $q = q^0 = 1, A_2^0 = 3/4, B_2^0 = 1/4, C_2^0 = 0, D_2^0 = 0$. Решим численно систему (1.4), (1.5) для выбранных н.у., найдем координаты двух с.с. $(A_1, C_1) = (0.6065, 0.1805), (A_2, C_2) = (0.2222, 0.3333)$ и будем считать их экспериментальными значениями. Подставим все эти значения в (1.4), (1.5) и получим систему линейных уравнений по константам скоростей стадий:

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (1.6)$$

$$k_{+2}(1 - A_1 - C_1) - k_{-2}C_1^2 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (1.7)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (1.8)$$

$$k_{+2}(1 - A_2 - C_2) - k_{-2}C_2^2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (1.9)$$

Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что найденные значения констант практически не зависят от выбора н.у. Устойчивость метода оценивалась вариацией “истинных” значений констант. Например, для “истинных” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 2, k_{-2}^* = 0.2$ метод дает $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1, k_{+2} = 2, k_{-2} = 0.2$ ($R = 0.0011$). Для более “жестких” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 10, k_{-2}^* = 100$ получим $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1, k_{+2} = 9.9365, k_{-2} = 99.3418$ ($R = 0.22$). Как видно, метод устойчив.

Влияние шума на ошибки вычислений показано в табл. 2. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 20% погрешность определения констант не превышает 10%. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [0.6806, 1], k_{-1} \in [1, 1], k_{+2} \in [1.0094, 1.1899], k_{-2} \in [0.9997, 0.9997]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 2. Пусть реакция $A = C$ протекает в три стадии:

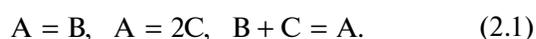


Таблица 3. Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от н.у. (при отсутствии шума $S = 0$)

A_1^0	B_1^0	C_1^0	A_2^0	B_2^0	C_2^0	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$
1	0	0	0	1	0	0.9993	0.9998	1.0011	1.0030	0.9970	0.9977	0.0827
1	0	0	1/2	1/2	0	0.9986	0.9990	1.0045	1.0080	0.9953	0.9969	0.2337
1	0	0	1/2	0	1/2	1.1115	1.1441	0.9976	0.9980	0.9430	0.9737	4.5553
1	0	0	1/2	1/2	1/2	0.9982	0.9984	0.9967	0.9966	0.9977	0.9980	0.1322
1	0	0	3/4	0	0	0.9841	0.9803	1.0119	1.0190	1.0091	1.0030	0.8460

Уравнения (2) для этой реакции запишутся в виде

$$-k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+2}A + k_{-2}C^2 + k_{+3}BC - k_{-3}A + q^0A^0 - qA = 0, \quad (2.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0B^0 - qB = 0, \quad (2.3)$$

$$2k_{+2}A - 2k_{-2}C^2 - k_{+3}BC + k_{-3}A + q^0C^0 - qC = 0. \quad (2.4)$$

Стехиометрическая матрица схемы (2.1) содержит три строки и три столбца (1 -1 0; 1 0 -2; -1 1 1). Ее ранг $R_s = 3$ и, согласно выражению (4), точное число ЛСЗС (зависимых реагентов) $N_s = 3 - 3 = 0$. Следовательно, в этой реакции нет ЛСЗС и все реагенты независимы. Зададим “истинные” значения констант скоростей стадий $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1, k_{+3}^* = 1, k_{-3}^* = 1$ и произвольные н.у. для двух экспериментов, например: $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0$ и $A_2^0 = 1, B_2^0 = 0, C_2^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты двух с.с. (A_1, B_1, C_1) = (0.4769, 0.3709, 0.5695) и (A_2, B_2, C_2) = (0.2308, 0.6333, 0.3078); примем их за экспериментальные данные и подставим в уравнения (2.2)–(2.4):

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}B_1 - k_{+2}A_1 + k_{-2}C_1^2 + k_{+3}B_1C_1 - k_{-3}A_1 + q^0A_1^0 - qA_1 = 0, \quad (2.5)$$

$$k_{+1}A_1 - k_{-1}B_1 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0B_1^0 - qB_1 = 0, \quad (2.6)$$

$$2k_{+2}A_1 - 2k_{-2}C_1^2 - k_{+3}B_1C_1 + k_{-3}A_1 + q^0C_1^0 - qC_1 = 0, \quad (2.7)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}B_2 - k_{+2}A_2 + k_{-2}C_2^2 + k_{+3}B_2C_2 - k_{-3}A_2 + q^0A_2^0 - qA_2 = 0, \quad (2.8)$$

$$k_{+1}A_2 - k_{-1}B_2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0B_2^0 - qB_2 = 0, \quad (2.9)$$

$$2k_{+2}A_2 - 2k_{-2}C_2^2 - k_{+3}B_2C_2 + k_{-3}A_2 + q^0C_2^0 - qC_2 = 0. \quad (2.10)$$

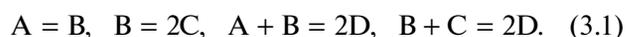
Оценим погрешности метода, решая эту систему с разными н.у. (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что расчетные значения констант слабо зависят от начальных условий. Для более жестких “истинных” значений констант, например для $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 2, k_{-2}^* = 0.2, k_{+3}^* = 3, k_{-3}^* = 0.3$ ($A_1^0 = 1, A_2^0 = 3/4$), метод дает $k_{+1} = 0.9994, k_{-1} = 0.0990, k_{+2} = 2.0007, k_{-2} = 0.2004, k_{+3} = 3.0059, k_{-3} = 0.3017$ ($R = 0.0356$). Для еще бо-

лее “жестких” значений $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 0.1, k_{+2}^* = 10, k_{-2}^* = 100, k_{+3}^* = 1000, k_{-3}^* = 0.001$ метод теряет устойчивость (решение не физично): $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1056, k_{+2} = 9.9698, k_{-2} = 99.6740, k_{+3} = 757.0308, k_{-3} = -0.2408$ ($R = 8.1858$). В этом случае следует выбрать другие начальные условия. Например, для н.у. $A_1^0 = 1, A_2^0 = 0$ и этих же истинных значений констант получим физическое решение $k_{+1} = 1, k_{-1} = 0.1016, k_{+2} = 10.0035, k_{-2} = 100.0366, k_{+3} = 999.5098, k_{-3} = 0.0009$ ($R = 0.9202$).

Влияние шума на ошибки вычислений показано в табл. 4. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 4% погрешность определения констант не превышает 10%. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [0.85, 1], k_{-1} \in [1, 1], k_{+2} \in [0.75, 1], k_{-2} \in [0.70, 1], k_{+3} \in [0.60, 1], k_{-3} \in [0.97, 1]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 3. Рассмотрим еще более сложную схему реакции:



Для нее уравнения (2) запишутся в виде

$$-k_{+1}A + k_{-1}B - k_{+3}AB + k_{-3}D^2 + q^0A^0 - qA = 0, \quad (3.2)$$

$$k_{+1}A - k_{-1}B - k_{+2}B + k_{-2}C^2 - k_{+3}AB + k_{-3}D^2 - k_{+4}BC + k_{-4}D^2 + q^0B^0 - qB = 0, \quad (3.3)$$

$$2k_{+2}B - 2k_{-2}C^2 - k_{+4}BC + k_{-4}D^2 + q^0C^0 - qC = 0, \quad (3.4)$$

Таблица 4. Погрешность решений обратной задачи для реакции (2.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	$R, \%$
0	0.9993	0.9998	1.0011	1.0030	0.9970	0.9977	0.0827
1	0.9603	1.0005	0.9282	0.9162	0.8838	0.9907	2.9316
2	0.9221	1.0012	0.8567	0.8324	0.7747	0.9839	5.8467
3	0.8846	1.0018	0.7865	0.7515	0.6694	0.9772	8.6834
4	0.8478	1.0025	0.7176	0.6735	0.5678	0.9706	11.4444
5	0.8116	1.0031	0.6499	0.5981	0.4698	0.9642	14.1327

Таблица 5. Решение обратной задачи для реакции (3.1) в зависимости от уровня шума ($A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0, A_2^0 = 0, B_2^0 = 1, C_2^0 = 0, D_2^0 = 0$)

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_{+3}	k_{-3}	k_{+4}	k_{-4}	$R, \%$
0	1.0000	1.0001	0.9999	0.9998	1.0001	0.9996	1.0002	1.0010	0.0141
0.5	1.0015	0.9777	1.0828	1.1782	0.9093	1.0363	0.8388	0.4169	8.0493
0.75	1.0023	0.9667	1.1239	1.2661	0.8646	1.0544	0.7593	0.1289	12.0242
1	1.0030	0.9556	1.1649	1.3532	0.8202	1.0722	0.6804	-0.156	15.9622

$$2k_{+3}AB - 2k_{-3}D^2 + 2k_{+4}BC - 2k_{-4}D^2 + q^0D^0 - qD = 0. \quad (3.5)$$

Для схемы (3.1) $R_s = 4$ и $N_s = 0$. Следовательно, в этой системе нет независимых реагентов и все реагенты независимы. Зададим “истинные” значения констант скоростей стадий: $k_{+1}^* = 1, k_{-1}^* = 1, k_{+2}^* = 1, k_{-2}^* = 1, k_{+3}^* = 1, k_{-3}^* = 1, k_{+4}^* = 1, k_{-4}^* = 1$ и начальные условия для двух экспериментов, например, $q = q^0 = 1, A_1^0 = 1, B_1^0 = 0, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$ и $A_1^0 = 0, B_1^0 = 1, C_1^0 = 0, D_1^0 = 0$. Рассчитаем для них координаты с.с., подставим эти значения в (3.2)–(3.5) и получим восемь линейных уравнений для определения восьми неизвестных констант скоростей стадий. Результаты решения этой системы уравнений приведены в табл. 5. Из этой таблицы видно, что при уровне шума до 0.5% ошибка метода не превышает 8%. При дальнейшем росте уровня шума метод теряет устойчивость. Соответственно, решениями обратной задачи (с учетом шума) можно считать интервалы $k_{+1} \in [1, 1.0023], k_{-1} \in [0.9556, 1.0001], k_{+2} \in [0.9999, 1.1239], k_{-2} \in [0.9998, 1.2661], k_{+3} \in [0.8646, 1.0001], k_{-3} \in [0.9996, 1.0544], k_{+4} \in [0.7593, 1.0002], k_{-4} \in [0.1289, 1.0010]$, которые близки к “истинным” значениям констант скоростей стадий.

Пример 4. В работе [26] экспериментально установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганического соединения $\text{HAlBu}_2^{(i)}$ (диизобутилалюминийгидрид) в

присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 при -60°C протекает по схеме



где $A = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}]_2, B = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}], C = \text{HAlBu}_2^{(i)}, D = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2^{(i)} \cdot \text{ClAlBu}_2^{(i)}]_2$. Для этой схемы в работе [27] оптимизационными методами найдены “истинные” значения констант скоростей стадий (пересчитаны в 1/с): $k_{+1} \approx 0.066, k_{-1} \approx 0.0829, k_{+2} \approx 0.263, k_{-2} \approx 0.0287$, описывающие кинетику данной реакции со стандартной ошибкой 5%.

Рассчитаем эти константы без применения методов оптимизации с помощью соотношений (2)–(10). Запишем для схемы (4.1) уравнения (2):

$$-k_{+1}A + k_{-1}B^2 + q^0A^0 - qA = 0, \quad (4.2)$$

$$2k_{+1}A - 2k_{-1}B^2 - k_{+2}BC + k_{-2}D + q^0B^0 - qB = 0, \quad (4.3)$$

$$-k_{+2}BC + k_{-2}D + q^0C^0 - qC = 0, \quad (4.4)$$

$$k_{+2}BC - k_{-2}D + q^0D^0 - qD = 0. \quad (4.5)$$

Согласно (3), (4), в системе (4.2)–(4.5) есть два независимых ЛСЗС: $2A + B + D = 2, C + D = 1$, т.е. два независимых реагента ($K = 2$). Выберем независимыми реагентами A и D , исключим из (4.2)–(4.5) с помощью ЛСЗС зависимые реагенты и получим эквивалентную систему уравнений с четырьмя неизвестными константами скоростей стадий:

Таблица 6. Результаты решения обратной задачи для реакции (4.1), рассчитанные по экспериментальным данным [26, 27]

$S, \%$	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	$R, \%$	$R_A, \%$
0	0.0627	0.0766	0.2671	0.0305	0.2105	2.5046
1	0.0607	0.0767	0.2738	0.0309	0.3412	2.5265
3	0.0569	0.0769	0.2880	0.0317	0.6850	2.5729
5	0.0534	0.0773	0.3038	0.0326	1.0815	2.6196
10	0.0454	0.0784	0.3522	0.0354	2.2967	2.7382
20	0.0326	0.0822	0.5166	0.0447	6.4072	2.9761

Примечание. Ошибка R_A рассчитана как отклонение экспериментальных координат с.с. реагента А от расчетных значений $R_A = 100[(A_1^* - A_1)^2 + (A_2^* - A_2)^2]^{0.5}/2$.

$$-k_{+1}A + k_{-1}(2 - 2A - D)^2 + q^0 A^0 - qA = 0, \quad (4.6)$$

$$k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D) - k_{-2}D + q^0 D^0 - qD = 0. \quad (4.7)$$

Согласно выражениям (8), (9), для однозначного определения всех неизвестных этой системы необходимое число экспериментов $N = s/K = 2$. Выберем по данным работы [26] результаты двух экспериментов: $A_1 \approx 0.33$, $D_1 \approx 0.82$, $q_1 = q_1^0 = 0$ и $A_2 \approx 0.38$, $D_2 \approx 0.76$, $q_2 = q_2^0 = 0.01$ (остальные н.у. одинаковы: $A^0 = 1$, $D^0 = 0$). Подставим эти значения в (4.6), (4.7) и получим четыре линейных уравнения вида (7) с четырьмя неизвестными константами скоростей стадий:

$$-k_{+1}A_1 + k_{-1}(2 - 2A_1 - D_1)^2 = 0, \quad (4.8)$$

$$-k_{+1}A_2 + k_{-1}(2 - 2A_2 - D_2)^2 + q_2(A^0 - A_2) = 0, \quad (4.9)$$

$$k_{+2}(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1) - k_{-2}D_1 = 0, \quad (4.9)$$

$$k_{+2}(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - k_{-2}D_2 + q_2(D^0 - D_2) = 0. \quad (4.10)$$

Решение этой системы, согласно (9), примет вид

$$k_1 = q_2(A^0 - A_2)(2 - 2A_1 - D_1)^2/\Delta_1, \quad (4.11)$$

$$k_{-1} = A_1 q_2(A^0 - A_2)/\Delta_1,$$

$$\Delta_1 = A_2(2 - 2A_1 - D_1)^2 - A_1(2 - 2A_2 - D_2)^2, \quad (4.12)$$

$$k_2 = -D_1 q_2(D^0 - D_2)/\Delta_2, \quad (4.13)$$

$$k_{-2} = -q_2(D^0 - D_2)(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1)/\Delta_2,$$

$$\Delta_2 = D_1(2 - 2A_2 - D_2)(1 - D_2) - D_2(2 - 2A_1 - D_1)(1 - D_1). \quad (4.14)$$

Отметим, что для этих экспериментов условия физичности (10) и н.у. выполняются:

$$\Delta_1 = 0.0267 > 0, \quad \Delta_2 = 0.0233 > 0, \quad (4.15)$$

$$2 - 2A_1 - D_1 = 0.5200 > 0.$$

Численные значения констант (4.11)–(4.14) при разных уровнях шума приведены в табл. 6. Из этой таблицы видно, что с ростом уровня шума до 20% погрешности метода не превышают 10%. При дальнейшем повышении уровня шума некоторые константы становятся нефизическими. Соответственно, результатом решения обратной задачи являются интервалы $k_{+1} \in [0.03, 0.06]$, $k_{-1} \in [0.07, 0.08]$, $k_{+2} \in [0.26, 0.51]$, $k_{-2} \in [0.03, 0.04]$, которые близки к интервалам их изменений $k_{+1} \in [0.02, 0.08]$, $k_{-1} \in [0.08, 0.35]$, $k_{+2} \in [0.07, 0.22]$, $k_{-2} \in [0.02, 0.08]$, рассчитанным в работах [26, 27] (пересчитаны в 1/с).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан метод решения обратной задачи химической кинетики, который позволяет определять интервалы изменения значений констант скоростей элементарных стадий многостадийных реакций по данным серии стационарных экспериментов с разными начальными условиями (мультиэкспериментов). Результативность и устойчивость метода показаны на примерах многостадийных нелинейных химических реакций, протекающих в стационарном режиме с различным уровнем шума в изотермическом безградиентном реакторе.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные обсуждения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонов А.Н. // ДАН СССР. 1965. Т. 163. № 3. С. 591.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Изд. 2-е. М.: Наука, 1979.
3. Писаренко В.Н., Погорелов А.Г. Планирование кинетических исследований. М.: Наука, 1969.
4. Слинко М.Г., Спивак С.И., Тимошенко В.И. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 1570.

5. *Клибанов М.В., Спивак С.И., Тимошенко В.И. и др.* // ДАН СССР. 1973. Т. 208. № 5. С. 1387.
6. *Яблонский Г.С., Спивак С.И.* Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977.
7. *Романов В.Г.* // Обратные задачи математической физики. М.: Наука, 1984.
8. *Спивак С.И., Тимошенко В.И., Слинко М.Г.* // Хим. пром-сть. 1979. № 3. С. 33.
9. *Лукашенко В.Н.* // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 1. С. 86.
10. *Спивак С.И., Горский В.Г.* // ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 412.
11. *Горский В.Г., Спивак С.И.* // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982.
12. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
13. *Горский В.Г.* Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
14. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
15. *Быстров Л.В., Горский В.Г., Спивак С.И.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 701.
16. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х.* // Сб. тез. докл. научн.-техн. конф. "Актуальные проблемы нефтехимии". Уфа: Уфимский ГНТУ, 1985. С. 105.
17. *Горский В.Г., Кацман Е.А., Клебанова Ф.Д. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 2. С. 191.
18. *Погорелов А.Г.* Обратные задачи нестационарной химической кинетики (Системный подход). М.: Наука, 1988.
19. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 401.
20. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 4. С. 1125.
21. *Кольцов Н.И., Алексеев Б.В.* // Там же. № 6. С. 1623.
22. *Федотов А.М.* Некорректные задачи со случайными ошибками в данных. Новосибирск: Наука, 1990.
23. *Морозов В.А., Гребенников А.И.* Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект. М.: Изд-во МГУ, 1992.
24. *Денисов А.М.* Введение в теорию обратных задач. М.: Изд-во МГУ, 1994.
25. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007.
26. *Вильданова Р.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: БашГУ, 2007.
27. *Исмагилова А.С., Спивак С.И.* Обратные задачи химической кинетики. Каталитические реакции. Saarbrücken, Germany: Lambert Acad. Publ., 2013.
28. *Новожилов Б.В., Маршаков В.Н.* // Хим. физика. 2011. Т. 30. № 12. С. 26.
29. *Ермолаев Б.С., Шевченко А.А., Долгобородов А.Ю. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 52.
30. *Золотов О.В., Князева М.А., Романовская Ю.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 44.
31. *Трошин К.Я.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 3.
32. *Травин С.О., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 3.
33. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9.
34. *Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.* // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
35. *Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constales D.* // Entropy (Basel). 2015. V. 17. № 10. P. 6783.
36. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
37. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
38. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
39. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
40. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
41. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Пер. с англ. М.—Л.: Гостехтеоретиздат, 1950.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.127; 547.461

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА (FOX-7). 1. ПРИРОДА ПЕРВОЙ СТАДИИ РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2021 г. Г. М. Назин¹, В. В. Дубихин¹, Т. К. Гончаров¹, А. И. Казаков^{1*},
А. В. Набатова¹, А. В. Шагин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.12.2019;

после доработки 15.06.2020;

принята в печать 20.07.2020

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и манометрии измерена скорость разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (FOX-7) при 200 °С в широком диапазоне изменения условий проведения опыта и способов подготовки образца. Установлена природа первой стадии разложения и найдена причина остановки реакции на этой стадии.

Ключевые слова: 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, термическое разложение, сублимация, разложение в парах, торможение газовой реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21060121

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование термического разложения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена FOX-7 (**I**) проводили в основном методом ДСК в потоке инертного газа (см. обзор [1]). При этом было обнаружено, что разложение протекает в две стадии, которым на ДСК-кривых соответствуют два сильно различающихся по температуре (220 и 270 °С) пика тепловыделения. В работе [2] было доказано, что появление двух пиков не связано с какими-либо примесными реакциями или с образованием продуктов, которые могли бы распадаться при повышенных температурах. Ранее такой “двойной” характер реакции при разложении взрывчатых веществ никогда не наблюдался, даже в случае полифункциональных соединений, имеющих сложное строение [3–6]. В самой работе [2] первый пик (в котором выделяется 60% тепла) был объяснен наличием в кристаллах вещества **I** аморфного вещества, имеющего большую скорость разложения. Однако в более ранней работе [7] было показано, что в закрытых сосудах остановка реакции зависит от отношения массы навески m к объему сосуда V и может наблюдаться на малых глубинах превращения. Сам эффект торможения объяснен в [7] обратимостью первой стадии разложения, которая заключается в расщеплении **I** на HNO_3 и соответствующий нитрилоксид. Можно отметить, однако, что сама возможность присоединения HNO_3 к нитрилоксидам, тем более в парах и при высоких температурах, не доказана. В

работе [8] обнаружен новый эффект: после кратковременного (~20 мин) прогрева при температуре около 200 °С в потоке аргона кристаллы соединения **I** приобретают новые свойства. После их охлаждения до комнатной температуры и последующего нагревания не наблюдается, как обычно, фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$, а первый пик разложения отсутствует. В [8] предположено, что во время предварительного нагревания происходит полиморфный переход с образованием новой, δ -модификации, термически- и фазово-устойчивой при температурах от комнатной до 270 °С. В этой же работе было установлено, что вещество **I** летуче и даже при атмосферном давлении легко возгоняется при 200 °С с подложки микроскопа, а нелетучий остаток (предполагаемая δ -модификация) меняет цвет. Изменение цвета может быть следствием химического превращения. Однако возможная связь сублимации, реакции разложения и изменения свойства кристаллов в [8] не обсуждается, хотя именно в этой работе была впервые обнаружена одновременность этих явлений. Отметим, что еще до появления работы [8] было показано [2], что точно такие же свойства, т.е. исчезновение первого пика тепловыделения при 220 °С и отсутствие перехода в α -модификацию при охлаждении, имеет продукт, образовавшийся после 3 сут прогрева **I** в потоке аргона при 185 °С (40% потери веса), и структура этого продукта соответствует γ -фазе.

Никаких тепловых эффектов, которые должны сопровождать фазовый переход, в работе [8] не было замечено. Таким образом, предположение о фазовом переходе $\gamma \rightarrow \delta$ не имеет подтверждений. Но даже если допустить, что δ -модификация существует, она не может быть причиной остановки распада. Невозможно объяснить, почему высокотемпературная модификация, образование которой идет с поглощением тепла, т.е. с увеличением теплосодержания вещества, становится, судя по разности температур появления пиков, в десятки, если не в сотни, раз более стабильной, чем предшествующая γ -фаза. Непонятно также, почему соединение, сильно летучее при 200°C, после полиморфного перехода полностью теряет способность к возгонке даже при нагревании до 270°C.

В то же время такие неоспоримые факты, как высокая летучесть **I**, подтвержденная в обстоятельной работе [9], и неизбежная быстрая реакция разложения вещества в газовой фазе, требуют более детального рассмотрения как вероятные причины появления первой стадии. Поэтому неудивительно, что в работе [10] в качестве одного из возможных объяснений первой стадии высказана следующая гипотеза: “Разложение **I** протекает главным образом в газовой фазе. Причиной уменьшения скорости термического разложения является образование плотной пленки на внешней поверхности кристаллов в результате каких-то вторичных реакций с участием продуктов газофазного распада. Пленка препятствует сублимации”. Однако в этой работе данная гипотеза была отклонена, и предпочтение отдано фазовому переходу.

В связи с малой вероятностью предложенных в литературе объяснений первой стадии в данной работе предпринято дальнейшее изучение разложения вещества **I** с целью проверки прежде всего гипотезы о самотормозящемся распаде в парах как причине первой стадии. В отличие от большинства других работ исследование проведено не в открытых системах в потоке инертного газа, а в закрытых сосудах и в основном в изотермических условиях. По сравнению с изотермическими исследованиями, выполненными в работах [2, 7], время наблюдения за реакцией было увеличено в десятки и сотни раз, что дало возможность изучить обе стадии при одной температуре. Такие методические изменения позволили получить новую информацию о разложении соединения **I** и определить в конечном итоге природу первой стадии разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения **I** проведен по методике, описанной в работе [11]. Использовались два образца – “мелкий” с размером частиц ~ 0.1 мм и “крупный” с частицами ~ 1 мм. В обоих случаях перекристаллизация проводилась из ацетонитрила.

Калориметрические измерения в сканирующем режиме сделаны на разработанном в ИПХФ РАН приборе, который позволяет проводить точные измерения тепловыделения в запаянных ампулах объемом ~ 2.0 см³ при скорости нагревания от 1 до 5 град/мин.

Манометрические измерения сделаны с помощью установки, рассчитанной на работу при высоких давлениях. Стеклоанальная ампула (0.5–5.0 см³), снабженная серповидной мембраной объемом 0.3 см³ со стрелкой, помещалась в разъемную металлическую капсулу с окном для наблюдения за отклонением стрелки и крышкой, которая с помощью медных трубок и вентиля соединялась с насосом, манометром и баллоном со сжатым воздухом. Давление в ампуле измеряли компенсационным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с поставленной задачей после описания наблюдаемых фактов или явлений сразу же приводится анализ их связи с газофазной или твердофазной реакциями, а также обсуждается их соответствие с механизмом разложения вещества **I** и общими закономерностями реакций в газовой и твердой фазах.

Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

На ДСК-кривых разложения в запаянных ампулах наблюдаются, как и при разложении в потоке инертного газа, два пика тепловыделения (рис. 1). Однако между данными, полученными в открытых и закрытых условиях, имеются два существенных различия. Пики тепловыделения в запаянной ампуле сильно сближены главным образом из-за смещения второго пика в сторону низких температур. Максимумы тепловыделения первого и второго пиков лежат в запаянной ампуле соответственно при 228 и 250°C вместо 220 и 270°C, как в открытых системах. Этот факт можно объяснить тем, что распад **I** во второй стадии является автокаталитическим процессом, скорость которого зависит от давления газообразных продуктов. Кроме того, в замкнутом объеме в первой стадии разложения выделяется не более 2% от общего тепла, вместо 40–60% в потоке.

В закрытых сосудах наблюдается также, что тепловыделение в первой стадии почти не зави-

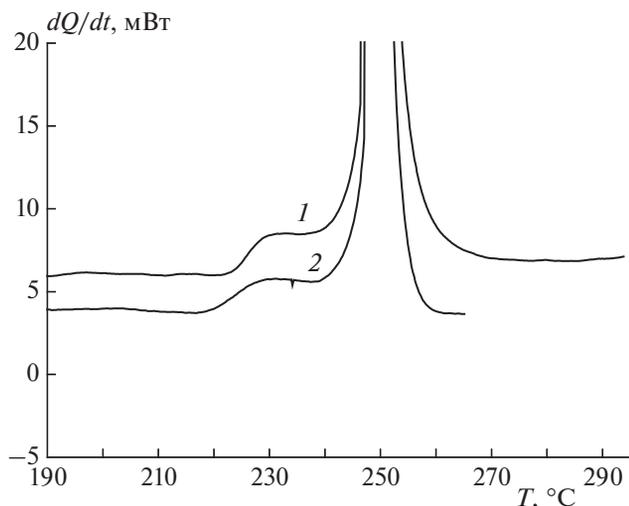


Рис. 1. ДСК-кривые разложения соединения **I** в запаянных ампулах. Скорость подъема температуры – 1 град/мин, объем ампул – 2.5 см³. Навеска: 1 – 7.65 мг, 2 – 4.2 мг. Тепловыделение в первом и втором пиках (мДж): 1 – $Q_1 = 250$, $Q_2 = 28340$; 2 – $Q_1 = 314$, $Q_2 = 16780$.

сит от массы взятого вещества. Этот результат означает, что первая стадия не связана с какой-либо реакцией, идущей с участием твердого вещества. Следовательно, реакция идет в газовой фазе.

Второе наблюдение, показывающее газофазный характер реакции в первой стадии, касается изменения цвета образца. При нагревании пробирки, содержащей 200 мг вещества **I**, до 200°C при атмосферном давлении визуально наблюдается быстрое окрашивание торцевой поверхности образца в бежевый цвет. Окраска медленно распространяется в глубину и вдоль стенок пробирки. Нижние слои вещества остаются желтыми длительное время. Такого рода наблюдения проведены многократно при описанном ниже изучении термораспада в закрытых сосудах. При небольших (до 5 мг) навесках, когда кристаллы лежат на дне сосуда тонким слоем, все они теряют желтую окраску сразу же после прогрева до 200°C. При растирании таких потемневших кристаллов образуется порошок желтого цвета. Это означает, что изменение окраски затрагивает только тонкий внешний слой кристалла. В образцах с массой

20–30 мг, прогретых в сосуде объемом 5 см³ при 200°C в течение 6 ч, всегда остается часть кристаллов, которые не меняют свой первоначальный цвет.

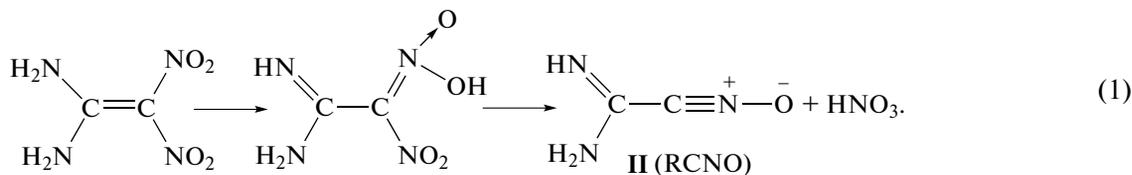
Окрашивание только поверхности кристалла и только внешней поверхности образца свидетельствует о протекании химической реакции, но не в твердой фазе, а в парах. Для объяснения остановки этой реакции можно допустить, как предположено в работе [10], что при разложении паров образуются труднолетучие соединения, которые осаждаются на поверхности кристаллов в виде пленки. Эта пленка модифицирует поверхность кристалла и препятствует сублимации. Вышедшие в объем сосуда пары быстро разлагаются, и реакция прекращается.

Образованием пленки может быть объяснена не только остановка реакции, но и вторая особенность прогретого образца, послужившая основанием для выдвигения в [8] гипотезы о полиморфном переходе $\gamma \rightarrow \delta$. Эта особенность заключается, как уже отмечалось, в отсутствии быстрого перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ при охлаждении прогретого образца до комнатной температуры. Фазовый переход требует больших флуктуаций свободного объема для освобождения поступательного движения молекул. Поэтому он начинается обычно на крупных дефектах, лежащих на внешней поверхности кристалла. Закрывая поверхность, пленка дезактивирует ее активные участки и тормозит самую медленную стадию фазового перехода – образование зародышей новой фазы, задерживая, по крайней мере на некоторое время, фазовый переход. Возможно, поэтому гипотетическая высокотемпературная δ -модификация есть просто γ -форма, покрытая пленкой продуктов.

Образование защитной пленки является уникальным свойством вещества **I**, связанным с особенностями его строения и механизмом разложения. Чтобы понять, как образуется пленка, необходимо рассмотреть механизм реакции.

Механизм реакции

Наиболее вероятным механизмом разложения соединения **I** является последовательность элементарных процессов



Согласно квантовохимическим расчетам [12], из пяти возможных первичных стадий разложения

соединения **I** (рис. 2) путь **d** – изомеризация в *аци*-форму (нитроновую кислоту) через 1,5-сиг-

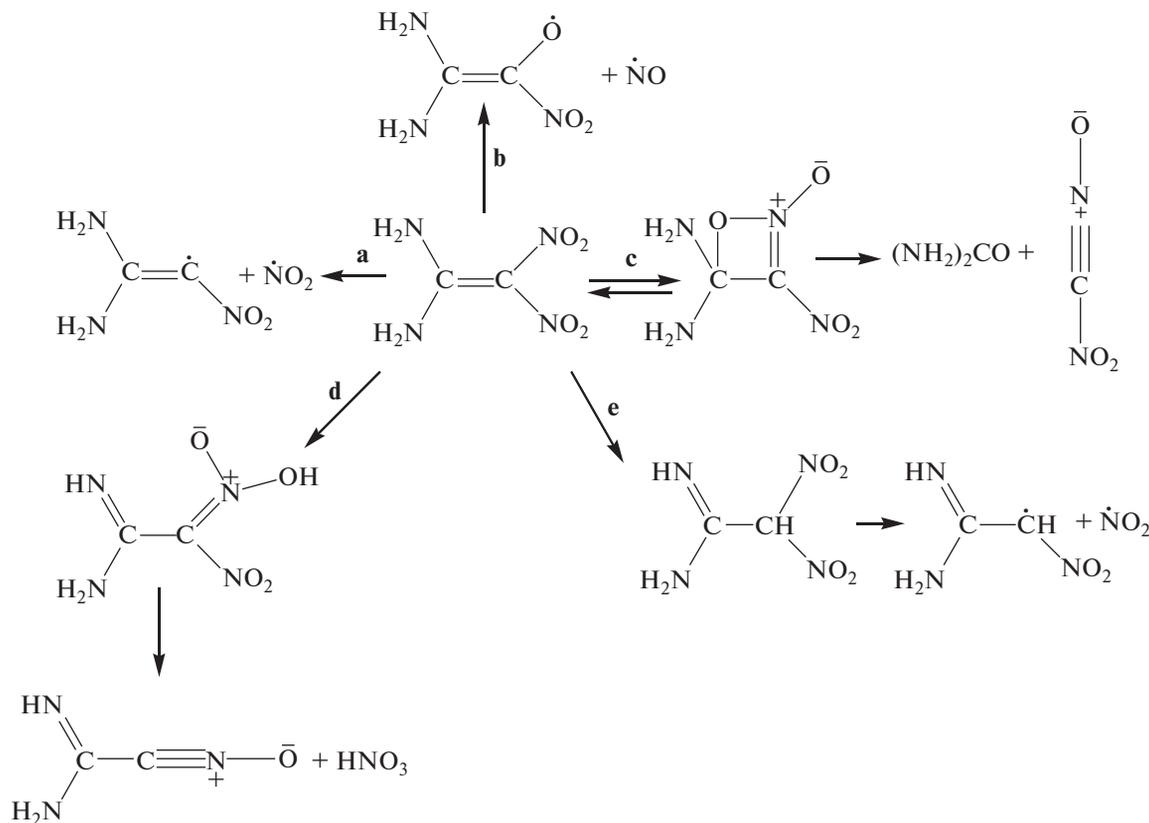


Рис. 2. Схема первичных реакций разложения соединения I.

матропный сдвиг водорода имеет самую низкую энергию активации. Эта закономерность сохраняется у всех непредельных мононитросоединений, имеющих в *цис*-положении к нитрогруппе водородсодержащие заместители, такие как CH₃, OH, NH₂. Правда, в случае вещества I еще одна первичная реакция, а именно внутримолекулярное окисление с образованием структуры типа оксазет (путь c), имеет такую же энергию активации, как и реакция d.

Получающаяся из I нитроновая кислота в газовой фазе отличается высокой стабильностью. В работе [12] не найдено ни одного пути превращения нитроновой кислоты с энергией активации меньшей, чем у первой стадии. Поэтому в этой работе предпочтение отдано разложению через переходное состояние типа оксазет. Однако в работе [13] показано, что эта реакция также не может идти, так как является полностью обратимой. Энергия активации обратного процесса составляет всего 10.5 кДж/моль против 125.5 кДж/моль для прямой реакции. Поэтому в [13] был предложен другой механизм первой стадии – структурная енамино-иминовая перегруппировка (путь e), идущая с энергией активации около 200 кДж/моль. Несмотря на высокое значение последней, этот

путь распада считается наиболее вероятным. По-видимому, для гомогенной реакции в газовой фазе этот вывод является правильным. Однако следует учесть, что многие вещества в жидкой фазе разлагаются по другому механизму и значительно легче, чем в паровой фазе.

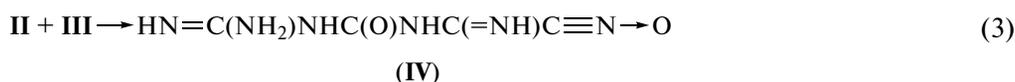
Из литературных данных (краткие обзоры см. в [3, 14]) известно, что нитроновые кислоты в конденсированном состоянии являются сравнительно неустойчивыми соединениями. Нитроновые кислоты ароматического и гетероциклического типов, выделенные в свободном состоянии, разлагаются при температуре 100°C. Из-за возможности быстрой изомеризации в *аци*-форму скорость разложения жидкого нитрометана на 5 и более порядков выше, чем в паровой фазе [15].

При большой разнице скоростей реакций в жидкой и газовой фазах распад паров, как правило, идет гетерогенно, в слоях, адсорбированных на стенках реакционного сосуда. В этом случае скорость реакции, пропорциональная количеству адсорбата, будет зависеть от давления паров, адсорбционной способности поверхности и ее размеров.

Таким образом, учитывая большую вероятность быстрого гетерогенного распада нитроновых кис-

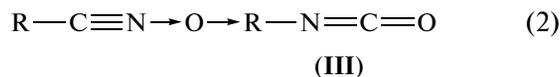
лот, можно принять, что разложение соединения **I** идет как в паровой фазе, так и в твердом состоянии по реакции (1).

Отметим, что впервые механизм разложения (1) был предложен в экспериментальной работе [7], в которой на его основе были объяснены закономерности горения **I**. В этой же работе представлен анализ масс-спектрометрических исследований вещества **I**, выполненных в работе [16], и показано, что нитрилоксид **II** является одним из первичных продуктов фрагментации **I** при электронном ударе.



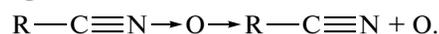
с образованием более тяжелого соединения **IV**, способного к тому же к дальнейшим превращениям с участием нитрилоксидной группы. Кроме изомеризации (2), при высоких температурах воз-

Основываясь на приведенных в работе [17] сведениях о превращении нитрилоксидов, можно представить вторичные процессы, идущие после реакции (1). При высоких температурах для нитрилоксидов характерна мономолекулярная изомеризация в изоцианат:

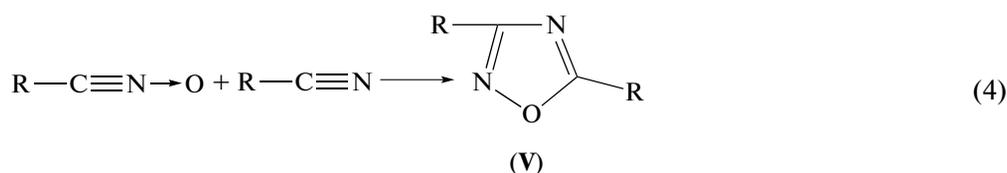


В присутствии аминсоединений изоцианаты быстро присоединяются к аминогруппам с образованием производных карбамида. Поэтому между соединениями **II** и **III** возможна реакция

можно отщепление атома кислорода с образованием нитрила:



В присутствии нитрила образуется оксадиазол:



Скорость реакции (4) намного выше, чем реакций (2) и (3), поэтому может оказаться, что соединение **V** будет одним из продуктов разложения.

Соединения типа **IV** и **V**, имея малую летучесть, будут осаждаться на поверхность кристаллов **I**, возможно, закрепляясь на ней за счет образования водородных связей. Эти соединения содержат сопряженные связи $\text{C}=\text{N}$, поэтому образованная ими пленка имеет окраску. Отметим, что соединение с сопряженными связями $\text{C}=\text{N}$ было обнаружено в работе [10] методом ИК-спектроскопии в конечных продуктах разложения соединения **I** при 215°C. Таким образом, в рамках механизма (1) образование пленки находит естественное объяснение.

Следует отметить, что пленка, модифицируя поверхность, препятствует только сублимации паров. Продукты разложения, так же как и газы, десорбирующиеся из внутренних частей кристалла, могут свободно проходить сквозь пленку через микропоры, которые образуются под давлением этих газов.

Труднолетучие соединения, осаждающиеся на поверхность, образуются, по-видимому, в небольшой концентрации. Основными продуктами разложения в паровой фазе являются CO_2 , HCN ,

N_2O , NO_2 , HOCN и NO [1], возникающие в результате окисления самого соединения **I** и продуктов его распада диоксидом азота. Последний образуется из HNO_3 по реакции



Константа скорости разложения 100%-ной HNO_3 в 10^9 раз больше константы скорости гомогенной реакции в газовой фазе. По этой причине разложение паров HNO_3 протекает, подобно нитроновым кислотам, гетерогенно на стенках реакционного сосуда [3]. По аналогии с окислением аминов кислородом можно предположить, что реакция с NO_2 идет по атому азота, и скорость ее тем выше, чем больше основность амина. По этой причине продукты распада будут реагировать с NO_2 быстрее, чем с **I**.

Описанный механизм образования пленки позволяет объяснить и предвидеть некоторые явления, которые наблюдались или могут наблюдаться в эксперименте. Сублимация вещества идет с поверхности кристаллов, независимо от того, где они расположены — сверху или внутри насыпного образца. Однако свободный объем между кристаллами внутри навески слишком мал, и нелету-

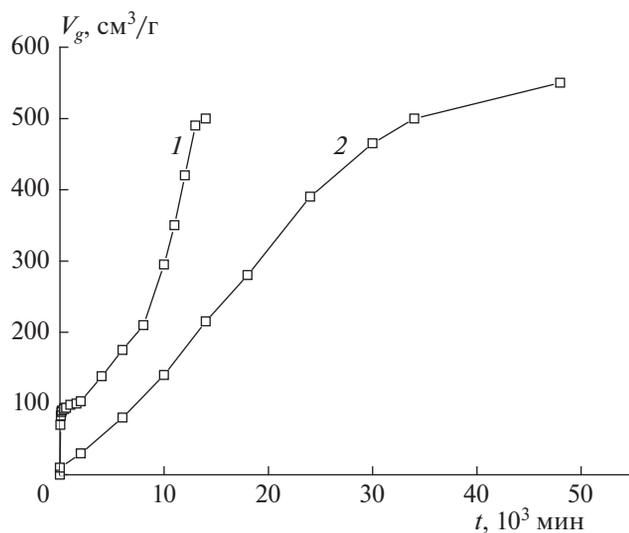


Рис. 3. Кинетические кривые полного разложения соединения **I** при 200°C: 1 – исходный образец, $m/V = 7.2 \cdot 10^{-4}$ г/см³; 2 – образец, прогретый в вакууме 0.1 Торр в течение 20 мин при 200°C, $m/V = 8.2 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

чих продуктов, образующихся при разложении паров (с небольшим, как отмечено выше, выходом), недостаточно для образования пленки. Дефицит тяжелых продуктов может быть причиной того, что кристаллы, находящиеся внутри насыщенного образца, не покрываются пленкой продуктов и не меняют свой первоначальный желтый цвет длительное время.

Эти кристаллы будут постоянным источником паров вещества. Однако выход паров в объем сосуда может быть сильно затруднен. Течение паров в узких проходах между кристаллами должно идти по законам капиллярной диффузии, и скорость этого процесса будет зависеть, прежде всего, от давления паров $P_{\text{упр}}$, давления газов в сосуде, а также от массы и формы образца.

При конденсации нелетучих продуктов из газовой фазы на поверхность кристаллов выделяется большое количество тепла. Поэтому возможен местный разогрев поверхности. Следствием разогрева могут быть самые разные явления, в частности он будет способствовать увеличению скорости таких процессов, как сублимация, распад в газовой фазе и образование пленки.

Манометрические измерения

При манометрических измерениях была замечена высокая адсорбционная способность соединения **I**, которая проявляется в сильном удерживании кристаллами атмосферных газов и воды. При нагревании сосуда, откачанного в стандартных

условиях (15 мин при комнатной температуре), до температуры опыта эти газы создают начальное давление P_0 , которое фиксируется в момент прогрева. Величина P_0 плохо воспроизводится и слабо зависит от m/V . Так, в случае нагревания до 200°C при $m/V = 10^{-3}$ г/см³ величина P_0 изменяется в пределах 50–100 Торр, а при $m/V = 0.10$ г/см³ она обычно лежит в интервале 150–300 Торр. Предварительное откачивание при 110°C в течение 15 мин мало влияет на результат. При нагревании до 180–200°C вместе с примесными газами в сосуд выходят пары самого вещества. При охлаждении они конденсируются одновременно с водой и адсорбцией других газов, поэтому точно определить упругость паров из манометрических измерений невозможно. С уверенностью можно только сказать, что при 200°C значение $P_{\text{упр}}$ не превышает 50 Торр. После прогрева в вакууме при температуре 180–200°C в течение 10–20 мин наблюдается потеря веса вещества, но P_0 , т.е. десорбция адсорбированных газов, может даже увеличиться. По-видимому, полиморфные переходы способствуют десорбции примесей из внутренних слоев кристалла. Таким образом, разложение соединения **I** вынужденно проводилось в присутствии небольшого количества воздуха и паров воды. Во избежание перекрещивания кривых разложения в дальнейшем на рисунках начальное значение P_0 не приводится.

Разложение при температуре 200°C

Температура, равная 200°C, является оптимальной для изучения распада соединения **I** в изотермических условиях. При этой температуре можно снять полную кинетическую кривую с хорошим разделением первой и второй стадий и минимальным воздействием вторичных процессов, которые приводят к увеличению скорости разложения твердого вещества.

На рис. 3 в координатах $V_g - t$ (V_g – приведенный к нормальным условиям объем газообразных продуктов, выделившихся из 1 г вещества) показаны кинетические кривые полного разложения, полученные при навесках 2–3 мг и $m/V \sim 10^{-3}$ г/см³. Кривая 1 получена при стандартных условиях подготовки опыта. В самом начале наблюдается быстрое газовыделение, которое идет с уменьшающейся скоростью и прекращается через несколько часов. Этот участок соответствует первому пику тепловыделения в условиях линейного нагрева. Глубина превращения на первом участке составляет 20% от общего газовыделения (кривая 1 рис. 2) и уменьшается при увеличении m/V (рис. 4), как это и должно быть в случае распада определенной порции вещества, вышедшего в газовую фазу.

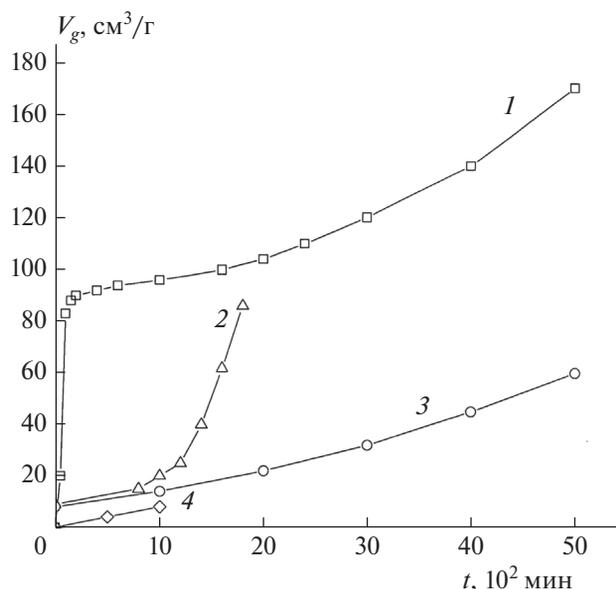


Рис. 4. Начальные участки кинетических кривых разложения соединения I при 200°C и следующих значениях m/V ($\text{г}/\text{см}^3$): 1— $7.2 \cdot 10^{-4}$, 2— $3.0 \cdot 10^{-2}$, 3— $8.2 \cdot 10^{-4}$ (после прогрева в вакууме 0.1 Торр в течение 20 мин при 200°C), 4—0.16.

Затем следует ускоряющийся процесс с максимумом скорости, сдвинутым к концу реакции. Эта стадия соответствует второму пику тепловыделения на ДСК-кривых. На начальном этапе второй стадии (1–2% разложения) скорость не зависит от m/V в интервале значений m/V ($1 \div 30$) $\cdot 10^{-3}$ $\text{г}/\text{см}^3$. Такая независимость характерна для твердофазного процесса. Небольшое увеличение наклона линейного участка с самого начала наблюдается только при $m/V = 0.16$ $\text{г}/\text{см}^3$. По-видимому, при таких больших значениях m/V ускорение твердофазного распада начинается на очень ранней стадии реакции. На этапе ускорения скорость зависит от отношения m/V , возрастая при его увеличении (рис. 4). Это означает, что ускорение вызвано действием газообразных продуктов.

Другой вид имеет кривая 2 рис. 3, полученная после предварительного прогрева образца в вакууме при 200°C в течение 20 мин. После такого прогрева ампулу с веществом охлаждали до комнатной температуры, запаивали под вакуумом и затем нагревали до температуры опыта. Первая стадия разложения на этой кривой практически отсутствует (выход продуктов на этой стадии уменьшается примерно в 10 раз), что соответствует исчезновению первого пика на ДСК-кривых разложения соединения I в потоке аргона после предварительного прогрева в течение 20 мин при температуре около 200°C [8]. Результат не изменяется, если время прогрева в вакууме сократить до 5 мин или повторить цикл охлаждение–нагревание под вакуумом.

При нагревании в вакууме пленка образоваться не может. После предварительного прогрева наблюдается потеря веса вещества, но кристаллы остаются желтыми. Значит, пленка образуется в то время, когда охлажденный и запаянный под вакуумом сосуд нагревается до температуры опыта.

Возникает вопрос, почему предварительный прогрев в вакууме подавляет первую стадию или по крайней мере снижает ее глубину. За время прогрева кроме частичной сублимации происходит удаление летучих примесей с поверхности образца. Можно допустить, что адсорбированные примеси (воздух и особенно вода) препятствуют контакту конденсирующихся продуктов с поверхностью кристаллов и мешают формированию пленки. Поэтому очистка поверхности от адсорбированных газов облегчает образование пленки, которое может произойти еще до достижения температуры опыта и установления соответствующей ей упругости паров.

Как видно из рис. 3, прирост давления во времени у прогретого образца выражен слабее, чем у исходного. Явной причиной этого является отсутствие первой стадии распада у прогретого образца. Возможно, что за время первой стадии, которая наблюдается только у непрогретого образца, под действием окислительных газов происходит частичное разложение твердого вещества и накапливаются продукты, повышающие дефектность кристаллов, а значит, и скорость разложения.

Необходимо отметить, что эффективное повышение скорости газовой реакции с помощью предва-

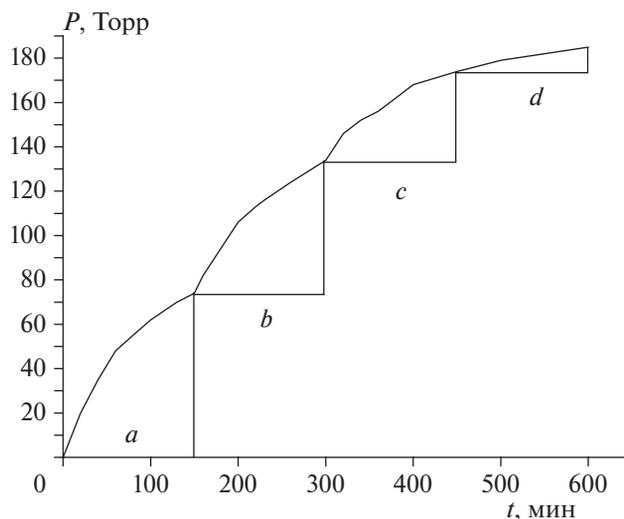


Рис. 5. Влияние перемешивания образца после первой стадии распада на ход реакции разложения соединения I при 200°C. Навеска $m = 20$ мг, $m/V = 0.01$ г/см³. Участки: a – начальная стадия; b – после первого встряхивания; c – после второго встряхивания; d – после растирания, $m/V = 0.003$ г/см³.

рительного прогрева в вакууме наблюдается только при небольших значениях m и m/V . Поэтому в общем случае предварительный прогрев нельзя использовать для устранения первой стадии.

Из анализа кривой 2 рис. 3 следует, что полное газовыделение $\Delta V_{g\infty}$ во второй стадии разложения, т.е. при твердофазном распаде, составляет 500 см³/г или 3.3 моля на моль I. Это значение $\Delta V_{g\infty}$ является приближенным, так как в опытах с навеской вещества 2–3 мг точность определения m/V не превышала 20%.

При температуре 200°C было проведено испытание влияния размера частиц на кинетику разложения соединения I. Кривая 1 рис. 3 воспроизводится и на образце с размером частиц ~1 мм. Только стадия ускорения в этом случае выражена несколько слабее. Образцы, растертые в ступке для уменьшения размеров частиц, при нагревании до 200°C дают вспышку при $m \sim 20$ мг. Воспламенение происходит в паровой фазе. Все вещество сгорает, и продукты осаждаются на стенках сосуда в виде черной пыли. Вспышки не наблюдается, если навеска измельченных образцов не превышает 5 мг. В этом случае в течение первых суток реакция идет в соответствии с кривой 2 рис. 3, т.е. имеет такую же слабовыраженную первую стадию, как у прогретого в вакууме образца. Поскольку вспышка и, наоборот, практически полное отсутствие реакции в газовой фазе связаны с измельчением кристаллов и массой образца, можно предположить, что причина этих явлений – разогрев поверхности кристаллов при конденсации твердых продуктов газофазного распада. Когда кристаллов много и общая их поверхность велика, тепла

от конденсации достаточно, чтобы стимулировать сублимацию и быстро прогреть пары до температуры вспышки. Когда же навеска мала, эффект ограничивается только повышением давления паров и их невзрывным разложением, заканчивающимся быстрым образованием пленки.

У образцов, взятых до или после растирания, первая стадия вообще выражена слабо, если проводить разложение при атмосферном давлении воздуха. Простое объяснение этого факта заключается в том, что из-за уменьшения коэффициента диффузии в воздухе пары соединения I за время образования пленки успевают заполнить сосуд лишь частично, до давления, много меньшего $P_{упр}$.

Влияние перемешивания

Как было упомянуто выше, гипотеза об образовании защитной пленки допускает прямую проверку: реакция, замедлившаяся в конце первой стадии, должна возобновиться после растирания кристаллов или после перемешивания образца, достаточно представительного по массе. Ввиду отмеченного выше неоднозначного поведения измельченных кристаллов использован второй способ – перемешивание образца с $m \sim 20$ мг. Чтобы провести полный цикл исследования и не попасть в область ускорения, которое при $m/V = 0.01$ г/см³ наступает уже через 1000 мин, реакцию останавливали не после полного завершения первой стадии (~300 мин), а раньше, через 150 мин. Перемешивание проводили простым встряхиванием охлажденного сосуда. Результаты показаны на рис. 5. После первого и второго перемешиваний

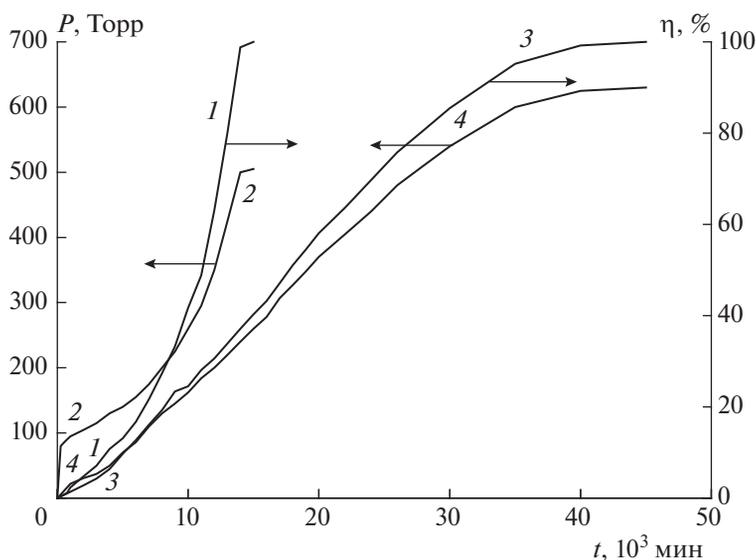


Рис. 6. Разложение соединения I при 200°C. Полные кинетические кривые 2 и 4 в координатах $P-t$, соответствующие кривым 1 и 2 рис. 3, и вторые участки этих кривых (1 и 3) в координатах $\eta-t$.

наблюдается воспроизведение первой стадии, но с несколько уменьшенным газовыделением. После двух перемешиваний остаток вещества был растерт в ступке и загружен в такой же сосуд в количестве 6 мг. Разложение прошло за такое же время, как при первом нагревании, но с незначительным газовыделением. Аналогичный результат, т.е. малый прирост давления, наблюдался ранее для малых навесок растертого образца.

Таким образом, можно с большим основанием считать, что первая стадия – это газофазный распад I.

Кинетический анализ первой и второй стадий

Из рис. 3 видно, что при 200°C и $m/V \sim 10^{-3}$ г/см³ первая и вторая стадии хорошо разделяются, что делает возможным проведение независимого кинетического анализа каждой из них. Цель такого анализа заключалась в сравнении скоростей реакций в газовой и твердой фазах и, самое главное, в выяснении возможности определения константы скорости k_1 первой некаталитической стадии разложения в твердом состоянии. Можно полагать, что ниже 100°C, т.е. в реальных условиях применения взрывчатых веществ, первая стадия исчезает и термическая стабильность I всецело будет определяться величиной k_1 .

На рис. 6 кривые 1 и 2, взятые из рис. 3, представлены в исходных координатах “давление–время”. В этих координатах удобно проанализировать первую стадию распада, представив ее в увеличенном масштабе. Соответствующий пер-

вой стадии распада начальный участок кривой 2 рис. 6 показан (наряду с другими данными) в увеличенном масштабе на рис. 7 (кривая 5). Эта кривая строго описывается уравнением 1-го порядка с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 40$ мин, что соответствует константе скорости $k_{\text{газ}} = 2.9 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Прирост давления в первой стадии (ΔP_1) составляет 85 Торр. Близкие значения $k_{\text{газ}}$ и ΔP_1 получаются при распаде образца с крупным размером частиц и образца, очищенного путем возгонки в вакууме (кривые 4 и 6 рис. 7). Строгий 1-й порядок реакции свидетельствует о том, что поступления паров вещества в сосуд во время разложения не происходит. Это согласуется со сделанным ранее выводом, что пленка отсекает пары уже к моменту окончания прогрева. Постоянство ΔP_1 на кривых 4–6 свидетельствует об одинаковом начальном давлении паров. Скорее всего, сосуды заполняются парами до давления, равного $P_{\text{упр}}$. По величине ΔP_1 можно сделать приблизительную оценку $P_{\text{упр}}$ при 200°C. Если предположить, что стехиометрический коэффициент по газовыделению, f , при разложении паров равен трем, то $P_{\text{упр}} \approx 42$ Торр, если $f = 4$, то $P_{\text{упр}} \approx 28$ Торр.

Из рис. 7 видно, что при увеличении m/V 1-й порядок начальной стадии искажается. Происходит это из-за вклада от твердофазного процесса и увеличения длительности первой стадии вследствие диффузии паров из внутренних слоев образца. Как отмечалось выше, внутри образца кристаллы покрываются пленкой не так быстро, как снаружи. Уже при $m/V = 0.01$ г/см³ точное определение $k_{\text{газ}}$ становится невозможным.

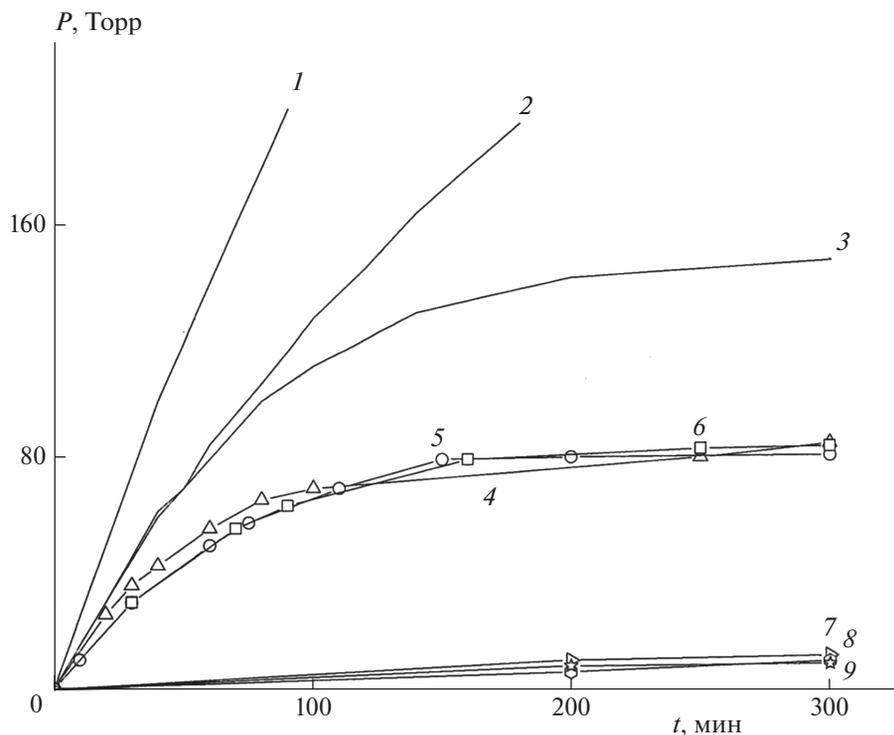


Рис. 7. Первая стадия разложения соединения I при 200°C и следующих значениях m/V (г/см³) и условиях предварительного прогрева (°C/мин): 1 – 0.1, без прогрева (б/п); 2 – 0.03, б/п; 3 – 0.01, б/п; 4(Δ) – 0.005 (кристаллы размером 0.1 мм), б/п; 5(○) – 0.00072, б/п; 6(□) – 0.0023 (возгнаный образец), б/п; 7(▷) – 0.0075, 180/30; 8(○) – 0.00082, 200/20.5; 9(☆) – 0.001 (давление воздуха – 1 атм), б/п.

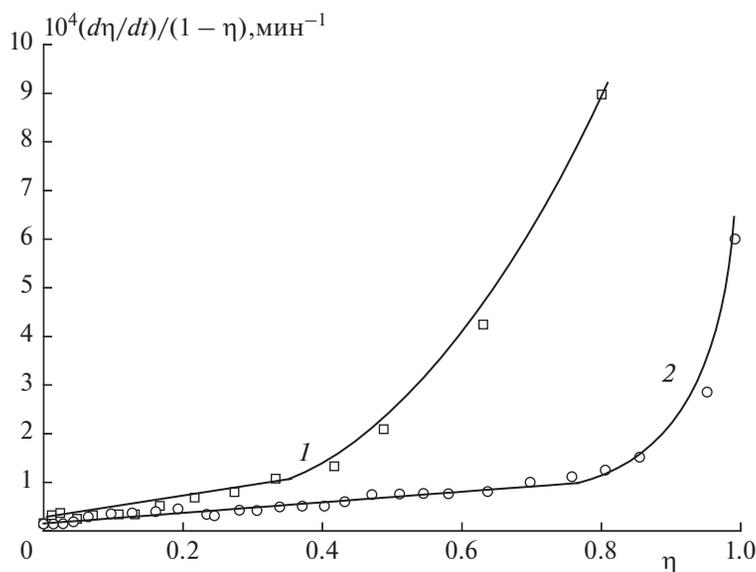


Рис. 8. Зависимость удельной скорости от глубины разложения η для второй стадии разложения соединения I при 200°C и следующих значениях m/V (г/см³): 1 – 0.00072 (исходный образец), 2 – 0.0008 (образец, прогретый в вакууме 0.1 Торр в течение 20 мин при 200°C). Кривые 1 и 2 соответствуют кривым 1 и 3 на рис. 6.

У образцов, прогретых в вакууме при повышенных температурах (кривые 7 и 8 рис. 7), первая стадия разложения выражена слабо. Величи-

на ΔP_1 не превышает 10 Торр. То же самое наблюдается, если разложение проведено при давлении воздуха, равном 1 атм. В обоих случаях, как уже

отмечалось, пленка образуется раньше, чем пары заполняют объем сосуда до давления $P_{\text{упр}}$.

Для рассмотрения второй стадии разложения нужно сначала отделить ее от первой стадии. С этой целью из кривых 2 и 4 рис. 6 вычитаем прирост давления ΔP_1 , полученный в первой стадии. Значения ΔP_1 (85 и 10 Торр для кривых 2 и 4 соответственно) найдены путем экстраполяции к $t = 0$ линейных участков кривых 2 и 4 рис. 6, описывающих реакцию после окончания первой стадии. Полученные после вычитания ΔP_1 кривые отражают изменение давления $P_{\text{ТВ}}$ за счет разложения в твердой фазе. В координатах $\eta-t$ ($\eta = P_{\text{ТВ}}/P_{\text{ТВ}\infty}$) они приведены на рис. 6. Кривые 1 и 3 рис. 6 получены соответственно в опытах без предварительного прогрева и с прогревом. Они практически сливаются в самом начале, когда доминирует некаталитическая реакция. Затем, когда начинается ускорение процесса, эти кривые расходятся. Максимум скорости при твердофазном распаде сдвинут к концу реакции. Кривые не описываются каким-либо простым уравнением. Однако и при неизвестном законе скорости значение k_1 может быть определено при наличии полной кинетической кривой из зависимости удельной скорости $W_{\text{уд}} = (d\eta/dt)/(1 - \eta)$ от η путем экстраполяции $W_{\text{уд}}$ к значению $\eta = 0$.

На рис. 8 показана зависимость $W_{\text{уд}}$ от η для кривых 1 и 3 рис. 6. Эта зависимость имеет линейный характер до $\eta = 40\%$ в случае исходного образца и до $\eta = 80\%$ у прогретого образца. Затем происходит резкое увеличение $W_{\text{уд}}$. Наличие линейных участков на кривых зависимости $W_{\text{уд}}(\eta)$ позволяет провести надежную экстраполяцию и найти константу скорости начальной стадии k_1 . Для исходного образца $k_1 = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. У прогретого образца она имеет почти такое же значение. Сравнение констант скорости в газовой и твердой фазах дает значение отношения $k_{\text{газ}}/k_{\text{ТВ}} \approx 1000$.

Таким образом, концепция протекания реакции в газовой фазе позволяет объяснить многообразие фактов, обнаруженных при изучении первой стадии: реально наблюдаемое образование пленки; торможение первой стадии; независимость приращения давления продуктов в этой стадии от размеров кристаллов, способа получения и очистки образца при стандартном начале опыта; резкое уменьшение газовой выделения в первой стадии после предварительного прогрева в вакууме или при атмосферном давлении воздуха; вспышка при измельчении; возобновление реакции после перемешивания образца; очень большая разница в скоростях первой и второй стадий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разложение I в закрытых сосудах протекает в две стадии, так же как и в потоке инертного газа. Первая стадия – это сопровождающий твердофазную реакцию побочный процесс, включающий сублимацию и распад вещества в газовой фазе. Упругость паров I при 200 °С составляет несколько десятков Торр, а скорость разложения в газовой фазе примерно в тысячу раз выше, чем в твердой. Особенностью первой стадии является ее способность к самоторможению. При разложении в парах образуются нелетучие соединения, которые осаждаются на поверхности кристаллов в виде плотной пленки. Пленка, препятствуя сублимации, прерывает источник побочной реакции. При 200 °С найдены условия, при которых первая и вторая стадии хорошо разделяются и могут быть проанализированы независимо.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.Г. Прокудину за исследование разложения FOX-7 методом ДСК в закрытых сосудах.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0) при финансовой поддержке программой Президиума РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bellamy A.J.* // Struct Bond. 2007. V. 125. P. 1; https://doi.org/10.1007/430_2006_054
2. *Ticmanis U., Kaiser M., Pantel G. et al.* // Proc. 35th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe: ICT, 2004. P. 70/1.
3. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И. и др.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
4. *Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 25; <https://doi.org/10.7868/S0207401X13030060>
5. *Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 12. С. 39; <https://doi.org/10.1134/S1990793115060172>
6. *Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
7. *Sinditskii V.P., Levshenkov A.I., Egorshv V.Yu. et al.* // Proc. 30th Intern. Pyrotechnics Sem. Saint-Malo, 2003. V. 1. P. 299.
8. *Garmasheva N.V., Chemagina I.V., Filin V.P. et al.* // Proc. 36th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe: ICT, 2005. P. 87/1.
9. *Волкова Н.Н., Шастин А.В., Алиев З.Г. и др.* // Успехи в специальной химии и химической технологии. Тр. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной

- 80-летию основания Инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 142.
10. *Zakharov V.V., Chukanov N.V., Dremova N.N. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. P. 1006; <https://doi.org/10.1002/prep.201600071>
 11. *Астратъев А.И., Дашко Д.В., Мершин А.Ю. и др.* // Журн. орган. химии. 2001. Т. 37. № 5. С. 766; <https://doi.org/10.1023/A:1012568305472>
 12. *Храповский Г.М., Шамов А.Г., Николаева Е.В. и др.* // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 10. С. 980; <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n10ABEH004053>
 13. *Kiselev V.G., Gritsan N.P.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 36. P. 8002; <https://doi.org/10.1021/jp507102x>
 14. *Фюйер Г.* Химия нитро- и нитрозо-групп. М.: Мир, 1972.
 15. *Храповский Г.М., Столяров П.Н., Дорожкин В.П. и др.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 648.
 16. *Oestmark H., Bergman H., Baum U. et al.* // Proc. 32th Intern. Annual Conf. ICT "Energetic Materials: Ignition, Combustion and Detonation". Karlsruhe: Inst. of ICT, 2001. P. 26/1.
 17. *Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И.* Химия фуросанов. Реакции и применение. М.: Наука, 1996.

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.011.72 : 541.126.2

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА В ВОЗДУХЕ НА УСТАНОВКЕ “УДАРНАЯ ТРУБА” ПРИ НИЗКИХ НАЧАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. В. М. Ежов^{1,2}, С. В. Куликов^{1*}, Ю. П. Мягков¹,
О. А. Папанов^{1,3}, Н. А. Червонная¹, Л. С. Яновский^{1,2,4}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: kuls@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.02.2020;

после доработки 27.10.2020;

принята в печать 20.11.2020

Исследовано явление задержки воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси на установке “Ударная труба”. Опыты, в отличие от большинства других подобных экспериментов, были проведены в падающих ударных волнах. Это позволило получить более надежные результаты, рассчитывая по измеренной скорости падающей волны параметры за ее фронтом. Начало химического процесса и, соответственно, воспламенения определялось по появлению излучения радикала OH^{\bullet} . В качестве толкающего газа использовались H_2 и He . Измерены времена задержки воспламенения в диапазоне значений 870–4000 мкс для области начальных температур смеси 800–1200 К и давлений 0.8–2.4 бар. Данные по временам задержки воспламенения при таких низких давлениях в литературе не найдены.

Ключевые слова: ударная труба, ударная волна, время задержки воспламенения, метан, воздух.

DOI: 10.31857/S0207401X21060030

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся обширные исследования воспламенения горения различных газозвушных смесей, в том числе и метановоздушных смесей [1–8]. Значительная часть этих работ была проведена с использованием ударных труб (УТ) в отраженных ударных волнах (ОУВ) [1, 2, 6–8]. Полученная в этих экспериментах информация, в частности о временах задержки воспламенения газовой смеси (τ), полезна как с практической точки зрения, так и для проверки различных кинетических моделей. При работе с ОУВ можно использовать волны меньшей интенсивности для получения высоких температур и давлений, однако при этом однородность исследуемой газовой смеси невысока и затрудняется расчет начальных параметров окисления метана в воздухе [2] в области, примыкающей к торцу УТ, после отражения ударной волны.

Использование падающих ударных волн (ПУВ) позволяет работать с более однородными смесями, исключить влияние ряда неблагоприят-

ных факторов и получить надежные результаты, рассчитывая более точно по измеренной скорости падающей волны параметры за ее фронтом.

Ниже приведены результаты исследования воспламенения стехиометрических смесей CH_4 с воздухом. Время задержки воспламенения в ПУВ определялось по появлению излучения как радикала OH^{\bullet} , так и других возбужденных молекул, возникающих в ходе химического взаимодействия и излучающих в диапазоне длин волн, близких к длине волны излучения OH^{\bullet} . В качестве толкающих газов использованы H_2 и He . Диапазоны температур и давлений смеси за фронтом ПУВ следующие: 800–1200 К и 0.8–2.4 бар. Данные по измерению величины τ при таких температурах и давлениях в литературе не найдены. Представленные ниже результаты могут быть полезны для уточнения кинетических схем, особенно при температурах ниже 1200 К.

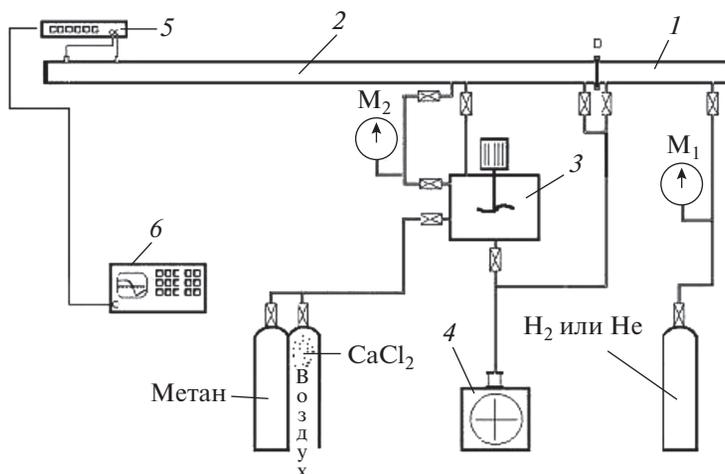


Рис. 1. Схема установки “Ударная труба”: 1 – КВД, 2 – КНД, 3 – смеситель, 4 – вакуумный насос, 5 – пьезоэлектрические датчики, 6 – осциллограф; M_1 и M_2 – манометры, Д – разделительная диафрагма.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА НА УСТАНОВКЕ “УДАРНАЯ ТРУБА”

Использовалась установка ИПХФ РАН “Ударная труба”, аналогичная описанной в работе [4]. Схема установки представлена на рис. 1, где также показаны емкости для используемых газов.

Ударная труба с внутренним диаметром 76 мм изготовлена из нержавеющей стали и состоит из камеры высокого давления (КВД) длиной 1.5 м и канала низкого давления (КНД) длиной 4.5 м, разделенных между собой металлической диафрагмой. Перед началом опытов КВД и КНД откачивались до остаточного давления не более 10^{-2} Торр. Камера высокого давления наполнялась толкающим газом (H_2 или He), а КНД – метановоздушной смесью, которая находилась при комнатной температуре. Данная смесь готовилась заранее в смесителе, где перемешивалась с помощью механической мешалки перед напуском в КНД. Метан в смеситель поступал из баллона, в котором концентрация CH_4 составляла не менее 98%. В остатке находился главным образом N_2 . Атмосферный воздух осушали, пропуская его через прокаленный хлорид кальция $CaCl_2$. Доля воздуха бралась такой, чтобы на одну молекулу CH_4 приходилось две молекулы O_2 , т.е. начальная газовая смесь содержала 9.1% CH_4 , 18.2% O_2 и 72.7% N_2 . При этом полагалось, что воздух состоит из 20% O_2 и 80% N_2 . В проведенных опытах относительная ошибка в значениях концентраций перед фронтом волны для CH_4 не превышала 3%, для O_2 – 1.5% и для N_2 – 0.5%. В момент разрыва диафрагмы давление в КВД составляло 13.2 бар. Толщина используемых медных диафрагм составляла 0.2 мм.

Раскрытие диафрагмы происходило на крестообразном ноже. Такой нож широко используется

в ряде известных ударных труб. В каждом опыте давление в камере высокого давления в момент разрыва диафрагмы с точностью до 0.1 бар фиксировалось по манометру и составляло, как отмечено выше, 13.2 бар. Минимальное отношение давлений в КВД и КНД в момент разрыва диафрагмы составляло приблизительно 80. Начальное давление в КНД было в диапазоне от 0.05 до 0.16 бар, что весьма мало по сравнению с 13.2 бар. Этим и объясняется раскрытие диафрагмы при одном и том же давлении в камере высокого давления. Следует отметить, что при увеличении давления в КНД (P_1) уменьшается интенсивность начальной ударной волны.

В конце КНД располагалась измерительная секция длиной 1 м с пьезоэлектрическими датчиками давления, что позволяло измерять скорость ударной волны (D). Дополнительно применялась стандартная методика эмиссионной спектроскопии. Использовались фотоумножитель ФЭУ-79 с областью спектральной чувствительности 300–870 нм и фильтр УФС-5 с полосой пропускания 240–400 нм. При этом измерялось излучение как радикалов OH^* в области 306 нм, так и других возбужденных молекул, возникающих в ходе химического взаимодействия и излучающих в диапазоне длин волн 300–400 нм.

Параметры за фронтом ПУВ и ОУВ численно рассчитывались с помощью известных соотношений перед и за фронтом УВ по измеренной в эксперименте величине D . При этом использовались аналитические зависимости энтальпии газов от температуры [9] и уравнение Клайперона–Менделеева для газовой смеси.

Лабораторное время задержки воспламенения смеси (τ_2) в ПУВ определялось по появлению излучения, а именно, как интервал времени между

Таблица 1. Результаты опытов в ОУВ

p_1	D	p_5	T_5	τ	τ^*	T_5^*	p_5^*	Толкающий газ
200	1.03	13.4	1170	362 726	1428	1181	14.1	He
205	1.03	13.7	1170	711 1002	1428	1181	14.1	He
248	1.09	19.3	1271	195 448	624	1250	20.9	H ₂
248	1.06	17.8	1221	163 448	1056	1226	17.0	H ₂

прохождением ПУВ и моментом, когда уровень сигнала излучения четко превышал уровень шума. В силу того, что τ_2 измерялось в движущемся газе, оно пересчитывалось в собственное время задержки воспламенения τ . При этом использовалось известное соотношение [10]:

$$\tau = \tau_2 D / V_2,$$

где V_2 – скорость потока за фронтом ПУВ.

2. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ДАННЫМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ В ОУВ

В литературе не удалось найти данных по измерению τ для смеси CH₄–воздух в ПУВ. Наиболее подходящими для сравнения оказались результаты, полученные в ОУВ [2]. Поэтому установка “Ударная труба” была переоборудована для проведения экспериментов в ОУВ. С этой целью в торец измерительной секции УТ была вставлена металлическая болванка, от плоского конца которой отражалась УВ на расстоянии 2 см от крайнего пьезоэлектрического датчика и отверстия для вывода излучения. При экспериментах с ОУВ использовались алюминиевые диафрагмы толщиной 0.5 мм, которые рвались при давлении в КВД, равном 18.0 бар. В табл. 1 приведены полученные авторами результаты и для сравнения – данные из [2]. Здесь p_1 – давление перед фронтом ПУВ (в Торр), p_5 – давление за фронтом ОУВ (в бар), T_5 – температура за фронтом ОУВ (в К). Следует отметить, что τ выражено в мкс. Кроме того, в силу неподвижности газа за фронтом ОУВ в целом τ определяется непосредственно в эксперименте, т.е. нет необходимости в пересчете, как это требуется при использовании ПУВ. Параметры со звездочками – данные из работы [2]. В последнем столбце указано, какой газ использовался в качестве толкающего. Здесь представлены только те значения p_5 и T_5 , которые близки к p_5^* и T_5^* из [2].

В работе [2] τ^* определялось не так, как описано выше, а как интервал времени между прохождением отраженной волны и моментом наибольшего нарастания давления (максимума dp/dt). Поэтому, кроме приведенных в табл. 1 значений τ (определенных как в разд. 1), жирным шрифтом были представлены еще величины интервала вре-

мени между прохождением отраженной волны и моментом появления первого максимума сигнала фотоумножителя. Очевидно, что они должны лучше соответствовать временам, заимствованным из работы [2]. Действительно, значения времен, отмеченные жирным шрифтом, оказались гораздо ближе к значениям τ^* и меньше последних на 30–60%. Первые на 30–60% меньше τ^* . Таким образом, имеет место удовлетворительное соответствие результатов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ПУВ

На рис. 2 представлены результаты по воспламенению метановоздушной смеси при использовании H₂ в качестве толкающего газа. На этом рисунке, помимо скорости волны, представленной в км/с (\blacktriangle), приведены измеренные значения τ_2 в мкс (+). Видно, что при $p_1 \leq 49$ Торр наблюдается детонация, о чем свидетельствуют высокие значения скорости: $D > 2.2$ км/с. Эта область неприемлема для определения τ . При $p_1 > 49$ Торр по мере ослабления интенсивности волны наблюдается слабо выраженный рост τ_2 . Ошибка определения τ равна 1.5%, T_2 – 1%, p_2 – 1.5%, D – 3%. Данные величины ошибок получены в результате анализа

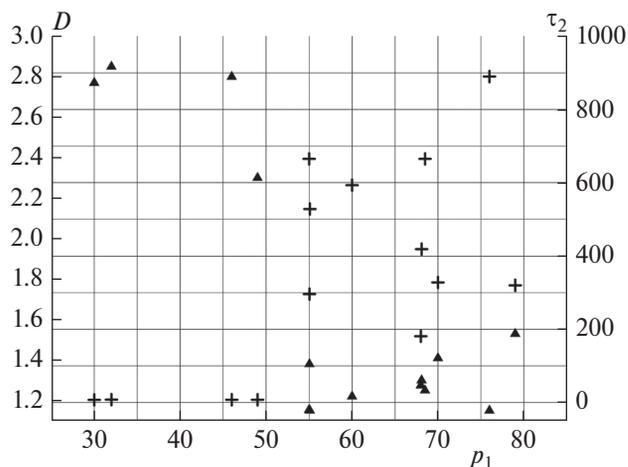


Рис. 2. Скорость волны D (\blacktriangle) и время τ_2 (+) в зависимости от давления p_1 в КНД в случае использования H₂ в качестве газа-толкателя.

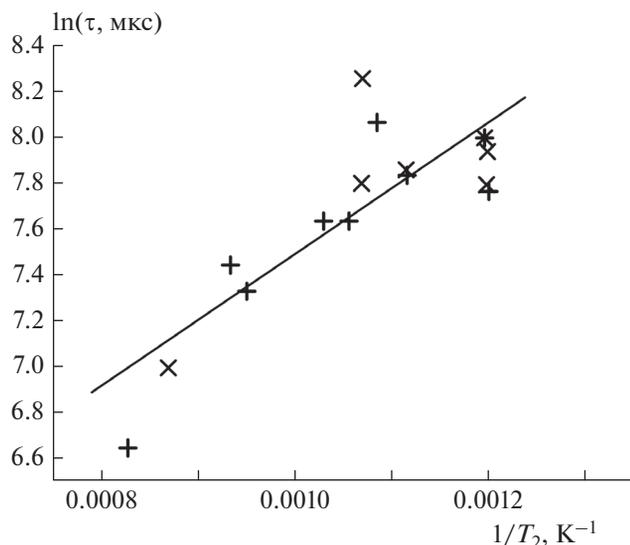


Рис. 3. Зависимость $\ln \tau$ от $1/T_2$.

погрешностей используемых измерительных приборов и точности аппроксимации энтальпии. Согласно проведенному анализу здесь и ниже все представленные значения τ_2 меньше времен прихода как контактной поверхности, так и отраженной волны.

Кроме того, были проведены опыты, когда в качестве толкающего газа использовался He. В

данном случае детонация не наблюдалась. По мере увеличения p_1 наблюдался рост τ .

В табл. 2 приведены значения параметров, полученных во всех представленных выше опытах в ОУВ. Здесь p_1 приведено в Торр, D – в км/с, p_2 – в бар (давление за фронтом ПУВ), T_2 – в К (температура за фронтом ПУВ). Следует отметить, что τ_2 и τ выражены в мкс.

На рис. 3 показана зависимость $\ln \tau$ от $1/T_2$ для случаев использования H_2 (+) и He (x) в качестве толкающих газов в пренебрежении зависимости от давления p_2 , которое изменяется не более чем в 3 раза. Видно, что, как и в большинстве случаев, с ростом T_2 значения τ уменьшаются. Никакой аномалии не обнаружено. Рисунок 3, кроме того, наглядно демонстрирует отсутствие влияния толкающего газа на физико-химические процессы в области ударно-нагретого газа. Об этом свидетельствует фактическое совпадение областей расположения символов (+ и x). Приведенная на этом рисунке прямая есть результат обработки представленных данных методом наименьших квадратов. Ее аналитическое выражение имеет вид

$$\ln \tau = 4.60(\pm 0.58) + 2880(\pm 547)/T_2.$$

Отсюда следует, что энергия активации начальной стадии брутто-процесса горения метана в диапазоне температур 930–1200 К равна $E_a = (5723 \pm 1086)$ кал/моль.

Для сравнения аналогично были рассчитаны значения τ из [2], полученные в ОУВ в диапазоне давлений 14–18 бар при различных температурах (1035–1345 К). Оказалось, что

$$\ln \tau = -0.52(\pm 0.71) + 8983(\pm 840)/T_2,$$

а $E_a = (17850 \pm 1667)$ кал/моль. Как видно, в последнем случае E_a в 3 раза превышает предыдущую величину. Это указывает на то, что при низких давлениях механизм окисления метана несколько другой, чем при высоких.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты по измерению времени задержки воспламенения метановоздушной смеси при температурах 800–1200 К и давлениях 0.8–2.4 бар заполняют пробел, существующий в известных экспериментальных данных, так как в литературе подобные результаты не были найдены. Они могут быть полезны как для практики, так и для уточнения кинетических схем, особенно при температурах ниже 1200 К. Достоверность методики измерения τ в ПУВ подтверждается сопоставлением его значений, полученных в представленной работе в ОУВ, и данных из [2].

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер 0089-2019-0017).

Таблица 2. Результаты опытов в ПУВ

p_1	D	T_2	p_2	τ_2	τ	Толкающий газ
68	1.75	947	1.0	181	876	H_2
70	1.41	1071	1.75	328	1700	H_2
79	1.53	1208	2.36	320	1765	H_2
68	1.30	971	1.46	419	2060	H_2
76	1.15	831	1.27	890	3963	H_2
68.5	1.25	922	1.36	665	3170	H_2
60	1.22	896	1.12	593	2517	H_2
55	1.154	836	0.917	665	2964	H_2
55	1.38	1052	1.322	296	1516	H_2
55	1.15	833	0.908	528	2345	H_2
27	1.48	1150	0.743	202	1085	He
44	1.26	934	0.900	717	2430	He
52	1.15	834	0.852	661	2416	He
55	1.26	934	1.08	803	3842	He
62	1.22	897	1.15	553	2577	He
71	1.15	834	1.17	629	2792	He

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
2. Huang J., Hill P.G., Bushe W. K., Munshi S.R. // Combust. and Flame. 2004. V. 136. P. 25.
3. Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В., Абрамов С.К. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
4. Куликов С.В., Червонная Н.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 66.
5. Тереза А.М., Андержанов Э.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
6. Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54.
7. Tsuboi T., Wagner H.G. // Proc. 15th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1974. P. 883.
8. Petersen E.L., Rohrig M., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 799.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Кн. вторая. М.: Наука, 1978.
10. Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ УСЛОВИЙ
НА АДГЕЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПОР ГРИБА
ASPERGILLUS NIGER С ЛАКОТКАНЬЮ**

© 2021 г. И. Г. Калинина^{1*}, В. Б. Иванов¹, С. А. Семенов¹, В. В. Казарин¹, О. А. Жданова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: i_kalinina1950@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2020;
после доработки 01.10.2020;
принята в печать 20.10.2020

Показано, что параметр процесса адгезии — максимальное число адгезии спор грибов к полимерным материалам — позволяет оценить способность гриба *Aspergillus niger* и лакоткани к адгезионному взаимодействию в различных температурно-влажностных условиях. Величина этого параметра определяется преимущественно влажностью и практически не зависит от температуры окружающей среды. Получена аналитическая зависимость максимального числа адгезии от влажности воздуха. Результаты исследований могут быть использованы при разработке методов оценки и прогнозирования заражения материалов микроорганизмами-деструкторами в различных климатических условиях.

Ключевые слова: адгезия, микроскопические грибы, полимерные материалы.

DOI: 10.31857/S0207401X21060054

ВВЕДЕНИЕ

В условиях эксплуатации нередко имеет место негативное влияние плесневых грибов на лакотканевую изоляцию электропроводов электрической сети изделий техники (далее — лакоткань). Споры грибов могут быть занесены на лакоткань различными путями, например воздушными потоками, атмосферно-почвенными загрязнениями и др. Некоторые виды грибов, чаще всего *Aspergillus niger* (*A. niger*), способны развиваться на изоляционном материале, вызывая изменение его свойств, а в ряде случаев — и полную потерю работоспособности и разрушение [1]. Начальным необходимым условием протекания процесса микробиологического повреждения является адгезионное взаимодействие спор грибов с материалом. Оно обуславливает такое состояние пары “спора гриба — поверхность”, при котором требуется сила для ее разделения.

В работах [2–4] нами исследована адгезия спор *A. niger* к лакоткани и другим полимерным материалам. Процесс охарактеризован числом адгезии (γ , %), представляющим собой отношение количества спор, оставшихся на образце после воздействия определенной силы отрыва, к числу спор, находившихся на нем первоначально. Формирование адгезионного взаимодействия происходит в течение определенного времени (до 36 ч), а за-

висимость величины γ от времени близка к экспоненциальной. Параметрами процесса являются предельная (максимальная) величина числа адгезии γ_{∞} (далее — γ_{max}), достигаемая в эксперименте, и константа скорости k изменения γ .

Экспериментально показано, что параметры γ_{max} и k чувствительны к природе полимерных материалов и могут быть использованы для оценки их стойкости к заражению грибами (биозаражению). Чем больше величины этих параметров, тем быстрее протекает процесс закрепления спор и выше сила их адгезии к поверхности. При этом менее вероятной становится возможность удаления микроорганизмов с поверхности материала в результате различных внешних воздействий. Параметры γ_{max} и k изменяются симбатно, что позволяет при проведении испытаний использовать только один из них.

Результаты исследований [2–4] позволили предположить, что параметры адгезии чувствительны и к условиям протекания процесса и, следовательно, могут использоваться для прогнозирования биозаражения изоляции электропроводов при эксплуатации в различных климатических условиях. Принято считать, что наиболее важными условиями, определяющими эффективность взаимодействия микроорганизмов с материалами, являются

температура и влажность, и именно их значения регламентируются в стандартах на испытания [5, 6]. Поэтому основная цель настоящей работы – установление закономерностей влияния данных характеристик на параметры адгезионного взаимодействия спор *A. niger* и лакоткани обусловлен предварительными данными, свидетельствующими о высокой адгезии, а также важной практической значимостью корректной оценки устойчивости этого материала к биоповреждению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали лакоткань, представляющую собой хлопчатобумажную нитяную основу, пропитанную этилцеллюлозным лаком ЭЦ-959 (ТУ 6-10-691-74). Этот материал способен поддерживать интенсивный рост плесневых грибов [4]. Образцы размером 50 × 20 мм для испытаний вырубали специальным штампом-ножом из предварительно удаленной с провода БПВЛ (ТУ 16.505.911-76) лакотканевой оплетки и наклеивали на подложки из алюминиевого сплава с целью придания им жесткости.

В качестве тест-культуры использовали штамм гриба *A. niger* ВКМ F-2039, являющийся активным биодеструктором полимерных материалов, в том числе лакоткани [1–6]. Все работы с микроскопическим грибом (пересев, выращивание, хранение культуры, приготовление суспензии спор, определение ее концентрации, заражение, инкубирование образцов и др.) проводили, используя стандартизованные приемы, методы и режимы [5, 6]. Гриб выращивали на агаризованной среде Чапека–Докса при температуре $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 12 сут. Споры выросшего *A. niger* с помощью бактериологической петли переносили в колбу с дистиллированной водой. Плотность их суспензии составляла $\sim 10^6$ клеток в 1 мл воды. Ее определяли микроскопически с помощью счетной камеры Горьева.

Суспензию капельным методом наносили на предварительно очищенные от внешних загрязнений образцы. Количество спор гриба на их поверхности (N_0) составляло $(1 \div 2) \cdot 10^5$. После заражения образцы выдерживали до испарения воды с поверхности в течение 20–40 мин и помещали в камеру тепла и влаги КТВ-0.15 (150 л), где поддерживали режимы с различными сочетаниями температуры и влажности. Эксперименты проводили при температурах 15, 20, 28 $^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 65, 80, 98%. При выборе температурно-влажностных условий учитывали, что температура $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительная влажность более 95% являются наиболее благоприятными для развития *A. niger* [5–8]. Предварительные исследования показали, что дальнейшее повышение температуры приводит к снижению интенсивно-

сти роста микроорганизма. При температуре 15 $^\circ\text{C}$ и влажности менее 75% признаки роста гриба на лакоткани не обнаруживаются.

Определение величины максимально достигаемого в эксперименте числа адгезии γ_{max} спор гриба к лакоткани проводили методом центрифугирования, подробно изложенным в работе [4]. Для этого часть образцов извлекали из камеры, размещали в центрифужных стаканах и центрифугировали в воздушной среде с использованием центрифуги марки К-24 JANEZKI. Режимы центрифугирования экспериментально обоснованы в [4]. Скорость вращения центрифуги $n = 7000$ об/мин, время вращения – 15 мин. Возникающая при вращении центробежная сила, обеспечивающая отрыв спор, равна (но противоположна по знаку) силе их адгезионного взаимодействия с материалом. После окончания воздействия силового поля определяли количество отделившихся от материала спор, $N_{отд}$. Для этого образец удаляли из центрифужного стакана и фиксированным объемом дистиллированной воды (4 мл) смывали со дна и стенок стакана отделившиеся от лакоткани споры гриба. В полученной суспензии определяли количество спор путем ее разведений и высевов на твердую питательную среду Чапека–Докса. Затем рассчитывали величину числа адгезии $\gamma = [(N_0 - N_{отд})/N_0] \cdot 100\%$. Последнюю определяли периодически, через каждые 1–3 сут экспонирования образцов. Испытания прекращали, если полученные в трех последовательных отборах значения γ не увеличивались, и при отсутствии на образцах внешних признаков роста грибов. Это значение принимали равным γ_{max} .

В экспериментах испытывали семь образцов для одного определения величины γ . Обработку экспериментальных данных проводили по алгоритмам программы STATISTICA 6.1. Разброс результатов не превышал 10%. Его характеризовали отношением среднего квадратичного отклонения к математическому ожиданию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные методом наименьших квадратов линейные зависимости числа адгезии γ_{max} спор *A. niger* к лакоткани от температуры при различных постоянных значениях относительной влажности воздуха, ϕ . Средние значения γ_{max} приведены с доверительным интервалом, определенным при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

Видно, что в исследованном температурно-влажностном интервале показатель γ_{max} чувствителен практически только к одному из варьируемых факторов внешней среды. Его величина значительно возрастает при увеличении влажности. Максимальное значение γ_{max} наблюдается при

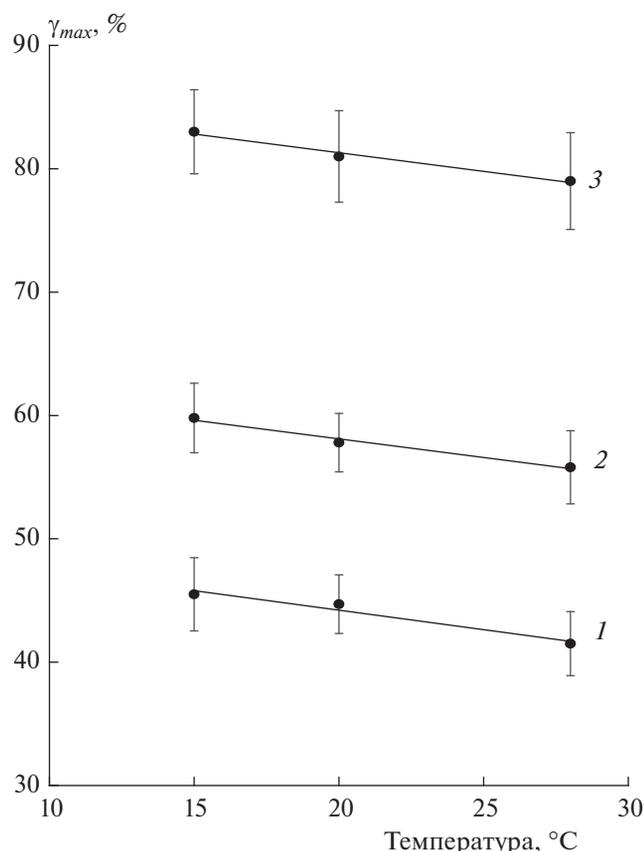


Рис. 1. Зависимости числа адгезии γ_{max} спор гриба *A. niger* к лактозани от температуры при различных постоянных значениях относительной влажности воздуха: 1 – 65%, 2 – 80%, 3 – 98%. Средние значения γ_{max} показаны с доверительным интервалом, определенным при уровне значимости $\alpha = 0.05$.

наиболее благоприятной для развития грибов влажности воздуха, равной 98%.

Напротив, при повышении температуры от 15°C до наиболее благоприятной для роста грибов температуры в 28°C (при постоянной влажности воздуха) имеет место небольшое снижение величины γ_{max} . Однако оно не превышает 5–7% и не выходит за пределы ошибки определения адгезионного показателя. Таким образом, влияние температурных условий адгезионного контакта (при постоянной относительной влажности) на показатель γ_{max} незначительно. Это позволяет рассчитать среднее значение γ_{max} для данной влажности, используя его средние значения при всех исследованных температурах. Анализ полученных таким образом максимальных чисел адгезии γ_{max} для $0.65 < \varphi \leq 0.98$ показал, что их зависимость от влажности (рис. 2) с достаточно высокой точностью (коэффициент детерминации $R^2 > 0.98$) аппроксимируется линейным уравнением вида

$$(\gamma_{max})_{\varphi} = (\gamma_{max})_{\varphi_1} \pm \alpha(\varphi_1 - \varphi),$$

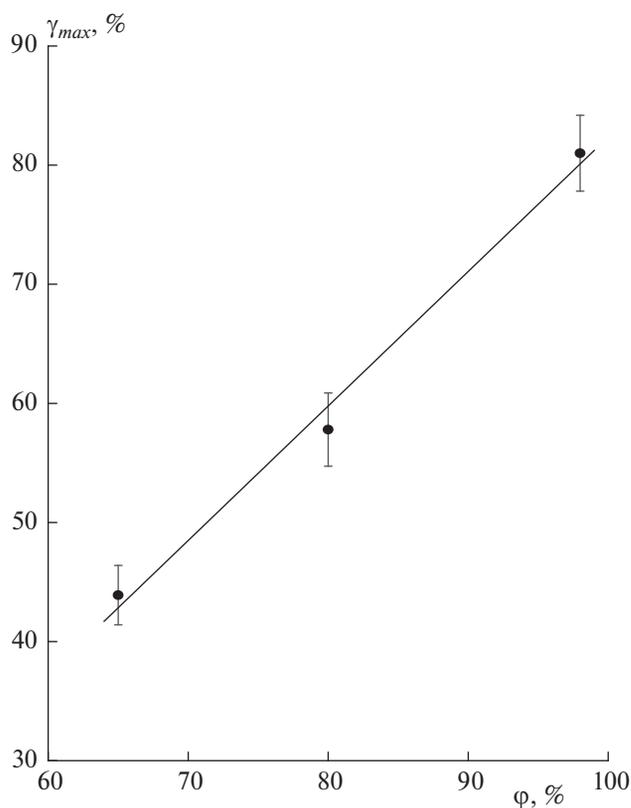


Рис. 2. Зависимость числа адгезии γ_{max} спор гриба *A. niger* к лактозани от относительной влажности воздуха (φ). Точки – средние значения при всех изученных температурах.

где $(\gamma_{max})_{\varphi}$ – значение γ_{max} при относительной влажности воздуха φ ; $(\gamma_{max})_{\varphi_1}$ – значения γ_{max} при относительной влажности φ_1 ; α – влажностной коэффициент, характеризующий степень влияния влажности на параметр γ_{max} . При $\varphi < \varphi_1$ правая часть уравнения представляет собой сумму, а при $\varphi > \varphi_1$ – разность соответствующих величин. Значение влажностного коэффициента α составляет 1.130.

Таким образом, можно заключить, что определяющее воздействие на процесс адгезии спор грибов к лактозани оказывает влажность окружающей среды. Уравнение позволяет проводить сравнительные и прогностические оценки адгезионного взаимодействия гриба с лактозанию при любых сочетаниях температуры и влажности воздуха в исследованном диапазоне их изменения. Необходимо отметить, однако, что эмпирический характер выявленных зависимостей ограничивает возможности их применения только для исследованной пары “лактозань – гриб *A. niger*”.

Ранее объектами наших исследований были полимерные материалы, различающиеся по химическому строению, структуре и составу входящих в них компонентов. При этом для всех иссле-

дованных адгезионных пар имеет место общность закономерностей формирования адгезионного взаимодействия [3, 4, 9]. Поэтому, по-видимому, рассмотренный подход к проведению оценок адгезионного взаимодействия лакоткани с грибом *A. niger* при различных температурно-влажностных условиях может быть использован для широкого круга полимерных материалов и микроорганизмов-биодеструкторов.

Единые закономерности адгезии различных материалов и микроорганизмов свидетельствуют также о том, что силы, обуславливающие это явление, имеют общую природу. Представленные в статье экспериментальные результаты позволяют предложить гипотезу о природе взаимодействия спор с материалом [10–12].

Известно [8, 13–16], что адгезия частиц небиологической природы, а также бактериальных клеток может обуславливаться взаимодействиями различных типов. Наиболее важными из них являются химические, электростатические и капиллярные взаимодействия. Характерным признаком многих химических и биохимических процессов служит увеличение их скорости при повышении температуры. Однако установлено (рис. 1), что изменение температуры не оказывает заметного влияния на величину показателя γ_{max} при незначительной тенденции к его возрастанию с понижением температуры в интервале от 28 до 15°C. Такой характер температурной зависимости дает основания предполагать, что химические процессы не оказывают определяющего влияния на адгезионное взаимодействие спор грибов с лакотканью.

В качестве иного механизма адсорбции можно рассматривать результаты работы [14], которые свидетельствуют о заметной роли в адгезионном процессе веществ, продуцируемых микроорганизмами при их контакте с материалом. Однако этот механизм, по-видимому, реализуется только в активной фазе жизнедеятельности, а не в состоянии покоя, в котором находятся споры грибов.

В условиях эксперимента при высокой относительной влажности (более 65%) вероятно присутствие пленки воды между контактирующими поверхностями спор и материала. В этом случае практически исключается возможность заметного влияния на адгезионную связь электростатического взаимодействия, обусловленного донорно-акцепторными процессами при непосредственном контакте между телами. Следовательно, можно полагать, что для используемых нами режимов испытаний электростатическое взаимодействие не оказывает заметного влияния на адгезию спор грибов к поверхности.

Вероятно, наличие воды обеспечивает как увеличение площади контакта за счет снижения микрошероховатости, так и “активацию” поверхностей спор и материала за счет увеличения моле-

кулярной подвижности. Кроме того, в условиях высокой относительной влажности существенное влияние на адгезию могут оказывать и капиллярные эффекты, обусловленные конденсацией жидкости в зазоре между поверхностями.

В монографии [13] приведены теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение зависимости адгезионного взаимодействия от размеров (эффективного радиуса) мелкодисперсных частиц. Учитывая это и другие имеющиеся данные, в целях дальнейшего изучения природы адгезионного взаимодействия целесообразно провести экспериментальные исследования адгезии к материалу спор грибов различных видов, различающихся по геометрическим размерам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование в качестве параметра максимально достигаемого в эксперименте числа адгезии γ_{max} спор гриба *A. niger* к лакоткани позволяет оценивать способность пары “материал – микроорганизм” к адгезионному взаимодействию в различных температурно-влажностных условиях. При благоприятной для развития грибов температуре (свыше 15°C) и влажности (более 65%) величина γ_{max} определяется преимущественно влажностью и практически не чувствительна к температуре окружающей среды. Получена аналитическая зависимость, связывающая этот адгезионный параметр с величиной влажности воздуха. Результаты исследований могут быть использованы для разработки методов оценки и прогнозирования стойкости материалов к заражению микроорганизмами-биодеструкторами в различных климатических условиях.

Предложена гипотеза о физико-химической природе процессов, обуславливающих адгезию спор гриба *A. niger* к лакоткани в исследованных температурно-влажностных условиях. По-видимому, это межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами материала и спор с участием в качестве активатора прослойки воды между материалом и спорами, роль которой может усиливаться вследствие капиллярной конденсации жидкости в зазоре между ними.

В целях дальнейшего изучения природы адгезионных сил целесообразно провести экспериментальные исследования адгезии к материалу спор грибов различных видов, различающихся геометрическими характеристиками, способными влиять на соотношение и характер сил адгезии.

Работа выполнена в рамках финансирования госзадания ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН № ГЗ-0082-2019-0008 (АААА-А20-120030590042-8), а также в соответствии с госзаданием № 0082-18-006

(номер государственной регистрации АААА-А18-118020890097-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 3.
2. Gumargaliev K.Z., Semenov S.A., Kalinina I.G. et al. // Rubber, Fibre, Plastic, Intern. 2011. V. 6. № 2. P. 114.
3. Калинина И.Г., Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 54.
4. Калинина И.Г., Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Казарин В.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 78.
5. ГОСТ 9.048-89. ЕСЗКС. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994.
6. ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: Изд-во стандартов, 1994.
7. Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир, 1987.
8. Calleja G.B. // Microbial adhesion and aggregation / Ed. Marshall K.C. Berlin, 1984. P. 303.
9. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А., Казарин В.В., Жданова О.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 70.
10. Bert-Ewald Priegnitz, Andreas Wargenau, Ulrike Brandt et al. // Fungal Genetics and Biology. 2012. V. 49. P. 30.
11. Beng Joo Reginald Thio, J. Carson Meredith // Colloids Surf., B. 2008. V. 65. P. 308.
12. Kevin Kendall. Molecular adhesion and its Applications. N.Y., Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Acad. Publ., 2004.
13. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков. М.: Химия, 1967.
14. Звягинцева И.С., Звягинцев Д.Г. // Биол. наука. 1998. № 5. С. 20.
15. Jianyu Zhu, Qian Li, Weifeng Jiao et al. // Colloids Surf., B. 2012. V. 94. P. 95.
16. Hyunjung N. Kim, Sharon L. Walker // Ibid. 2009. V. 71. P. 160.

ЗАМЕДЛЕНИЕ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ИНФИЛЬТРАЦИИ В ГРУНТ РАЗЛИВШИХСЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2021 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, А. М. Скрыльников¹,
Е. О. Панин¹, И. Д. Эпинатьев¹, А. В. Роцин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019;
после доработки 31.03.2020;
принята в печать 20.04.2020

Разработан метод замедления и предотвращения проникновения нефти и продуктов ее перегонки в грунт. Показано, что пропитка грунта водным раствором полиакрилата натрия (ПАН) в малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на его пропускную способность. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАН в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания нефти и нефтепродуктов в грунт резко падает, доходя практически до нуля при концентрации ПАН в пропитываемом водном растворе 2 мас.% и толщине пропитываемого слоя грунта 1 см. Такое влияние пропитки на способность к фильтрации нефти и нефтепродуктов наблюдается практически для всех изученных типов грунтов.

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты, аварийные разливы, просачивание в грунт, глубина просачивания.

DOI: 10.31857/S0207401X21060091

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее экологически опасных последствий разлива нефти и нефтепродуктов (ННП) на земной поверхности является их просачивание (инфильтрация) в грунт, приводящее к загрязнению почвы и грунтовых вод [1–4]. В нашей предыдущей работе [5] мы уже отмечали, что углеводороды, составляющие основу ННП, являются одними из наиболее вредных органических загрязнителей и могут отрицательно воздействовать на физико-химические свойства почвы, ее структуру, а также на физиоэкологию растений и микроорганизмов почвы [6–9]. Токсические компоненты ННП, попадающие из почвы как в продукцию сельскохозяйственного производства, так и в грунтовые воды, представляют опасность для здоровья человека.

Для того чтобы минимизировать экологически вредное воздействие углеводородов, входящих в состав ННП, в особенности высокомолекулярных разветвленных или циклических соединений, желательно замедлить, а лучше предотвратить процесс их просачивания в грунт. В работе [5] нами были представлены результаты лабораторных исследований зависимости от времени глубины вертикальной инфильтрации тяжелой и легкой нефтей и некоторых нефтепродуктов в грунтах различной по-

ристости. Полученные экспериментальные кривые данной зависимости были описаны эмпирической функцией с экспонентной асимптотического вида.

В настоящей статье мы вначале апробировали возможность такого описания аналогичных зависимостей, взятых из литературных источников, для других систем “жидкость–инфильтрационная среда”, а затем исследовали предложенный нами способ замедления и предотвращения просачивания ННП через различные грунты.

2. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ННП В ГРУНТ ОТ ВРЕМЕНИ

Ранее нами было показано [5], что экспериментально измеренные зависимости глубины проникновения d (см) ННП в грунт от времени t (с) имеют вид кривых, начинающихся в точке, близкой к началу координат, монотонно возрастающих и асимптотически приближающихся к значению максимальной глубины просачивания d_{as} (см). Такой ход кривых объясняется тем обстоятельством, что главной движущей силой вертикального перемещения слоя ННП (наряду с капиллярными эффектами) является вес (высота)

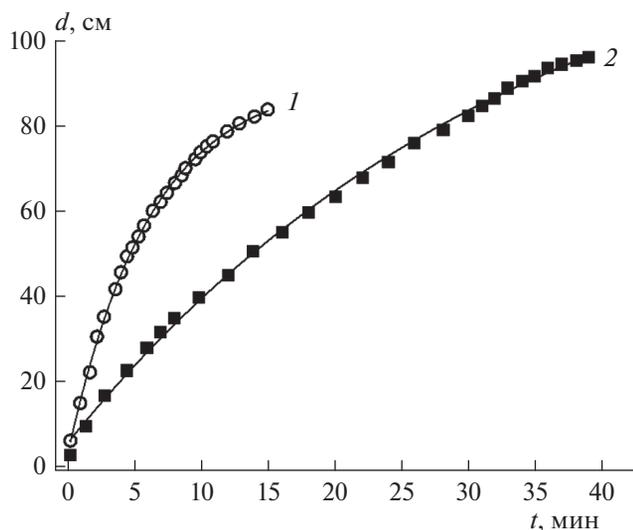


Рис. 1. Зависимости глубины d проникновения изооктана от времени t в мелкозернистом песке [10]: 1 – образец песка № 1, 2 – образец песка № 2.

столба жидкости, который в процессе просачивания уменьшается по мере ее иссыхания из-за частичного удержания в грунте.

Наблюдаемый вид кривых, как было эмпирически установлено [5], хорошо описывается функцией

$$d = d_{as} + a \exp(r_0 t), \quad (1)$$

где a (см) – определяет положение точки начала кривой зависимости $d(t)$ при $t = 0$, r_0 (мин^{-1}) – па-

раметр показателя экспоненты, характеризующий “крутизну” возрастания функции. В случае, если точка начала кривой совпадает с началом координат, $a = -d_{as}$ и зависимость (1) принимает вид

$$d = d_{as} [1 - \exp(r_0 t)]. \quad (2)$$

На рис. 1–3 точками показаны экспериментальные данные, взятые из работ [10–12] и частично пересчитанные нами в целях единообразия изложения материала. Кривые, показанные на этих рисунках, получены аппроксимацией экспериментальных зависимостей формулой (1). Полученные в ходе аппроксимации величины параметров d_{as} , a , r_0 из (1), а также коэффициенты детерминации R^2 приведены в табл. 1. Там же приведены взятые из [12] значения скоростей просачивания v_s жидкостей через соответствующие грунты.

Из рис. 1–3 видно, что качество аппроксимации экспериментальных зависимостей формулой (1) вполне удовлетворительное. Этот же вывод следует из анализа величин коэффициентов детерминации, представленных в табл. 1: для всех кривых $R^2 > 0.98$, а для большинства из них $R^2 > 0.99$. Обратим также внимание на следующее обстоятельство. Параметры d_{as} и a по абсолютной величине близки между собой, но имеют противоположные знаки: $d_{as} \approx -a$. Это означает, что кривая функциональной зависимости $d(t)$ берет свое начало в точке, близкой к $d = 0$, $t = 0$, и экспериментальные зависимости глубины просачивания d от времени t с высокой степенью точности могут быть описаны формулой (2).

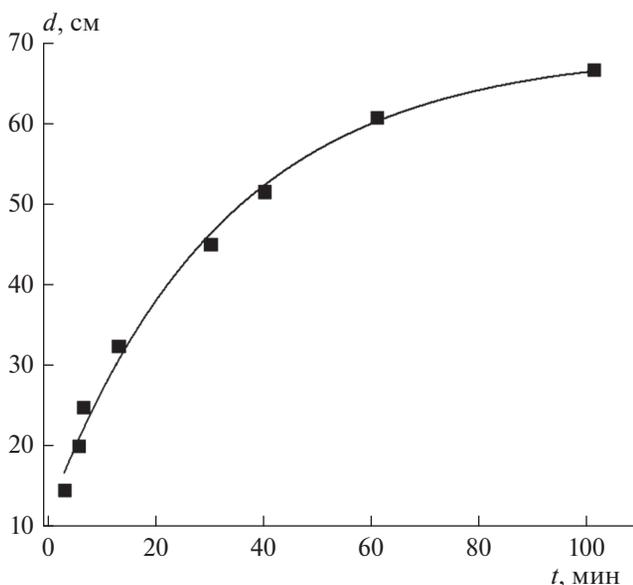


Рис. 2. Зависимость глубины d проникновения растворителя Soltrol от времени t в песке однородного гранулометрического состава [11].

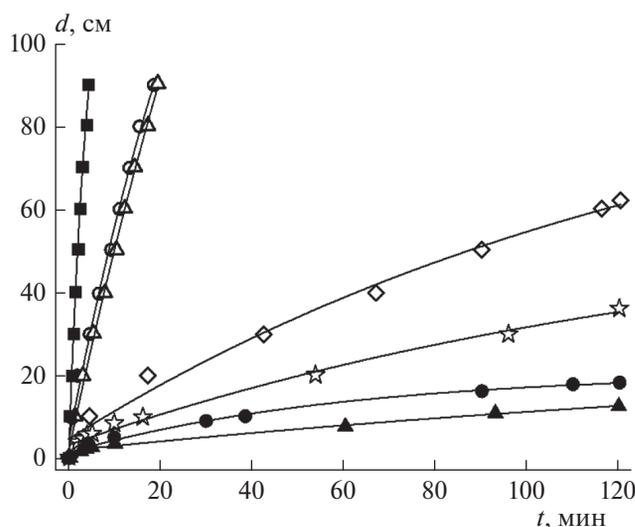


Рис. 3. Зависимости глубины d проникновения газа и дизельного топлива от времени t в различных грунтах [12]: ■ – песок – 6%-ный газолин, ○ – песок – 12%-ный газолин, △ – песок – 6%-ное дизтопливо, ◇ – торф – газолин, ☆ – глина – газолин, ● – торф – дизтопливо, ▲ – глина – дизтопливо.

Таблица 1. Параметры d_{as} , a , r_0 из (1), коэффициенты детерминации R^2 , полученные в процессе аппроксимации с помощью этой формулы экспериментальных зависимостей, показанных на рис. 1–3, и скорости просачивания v_s по данным [12]

Грунт	Жидкость	d_{as}	a	r_0	R^2	v_s , м/ч	Ссылки
Песок мелкозернистый (образец №1)	изооктан	91.05	-87.15	-0.163	0.99915	–	[10, рис. 6]
Песок мелкозернистый (образец №2)	изооктан	138.89	-133.14	-0.0293	0.9983	–	
Песок однородного гранулометрического состава	растворитель Soltrol	68.96	-56.95	-0.0307	0.99022	–	[11, рис. 7]
Гравелистый песок (влажность – 6%)	газолин	373.41	-371.25	-0.0684	0.98431	13.2	[12, рис. 3, табл. 4]
Гравелистый песок (12%)	газолин	216.61	-212.14	-0.0279	0.99228	2.9	
Гравелистый песок (6%)	дизельное топливо	208.73	-206.87	-0.0282	0.9962	2.8	
Торф (150%)	газолин	102.98	-98.28	-0.0071	0.98209	0.31	
Валунная глина (6%)	газолин	60.16	-56.91	-0.0069	0.98447	0.18	
Торф (150%)	дизельное топливо	20.79	-19.35	-0.0166	0.98758	0.093	
Валунная глина (6%)	дизельное топливо	28.17	-26.27	-0.0044	0.99109	0.065	

Авторы работы [12] экспериментально определили скорости просачивания v_s (м/ч) газаolina и дизельного топлива через различные грунты. Эти данные также приведены в табл. 1. Воспользовавшись ими, по аналогии с рис. 9 из работы [5], нами была построена зависимость предельной глубины d_{as} просачивания ННП в грунт от скорости просачивания v_s , которая показана на рис. 4. Однако, в отличие от рис. 9 из [5], на рис. 4 в настоящей статье по оси абсцисс отложены не логарифмы

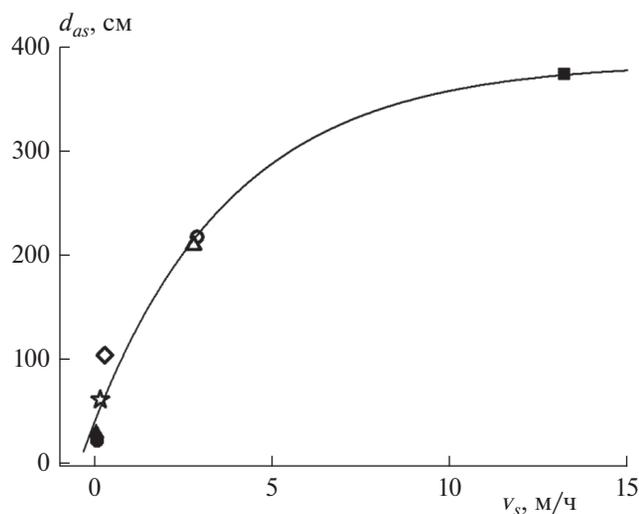


Рис. 4. Зависимость предельной глубины d_{as} просачивания газаolina и дизельного топлива от скорости фильтрации v_s в различных грунтах [12]. Обозначения те же, что и на рис. 3.

коэффициентов фильтрации lgc , а скорости фильтрации v_s , что в данном случае непринципиально, так как коэффициент фильтрации равен скорости фильтрации при гидравлическом уклоне, равном единице, и нашей целью были не расчеты конкретных величин, а простая демонстрация возможностей предлагаемого подхода.

Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки ложатся на единую кривую, в данном случае близкую к экспоненте. Таким образом, на основе анализа литературных данных подтверждаются полученные в работе [5] с использованием нашего собственного эксперимента выводы о том, что

– зависимость глубины просачивания ННП в грунт от времени во многих случаях может быть описана экспонентой асимптотического вида (1) или (2);

– зависимость предельной глубины просачивания разных ННП через различные грунты от коэффициента фильтрации или скорости фильтрации имеет вид единой кривой, с помощью которой можно заранее определять границы вертикального проникновения ННП в грунт в случае их разлива на поверхности.

3. ЗАЩИТА ГРУНТОВ ОТ ПРОСАЧИВАНИЯ ННП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛЕОФОБНОЙ ПРОПИТКИ

Выбор олеофобной пропитки

Из приведенных в табл. 1 литературных данных, взятых из работы [12], видно, что увеличение влажности одного и того же песчаного грунта от 6

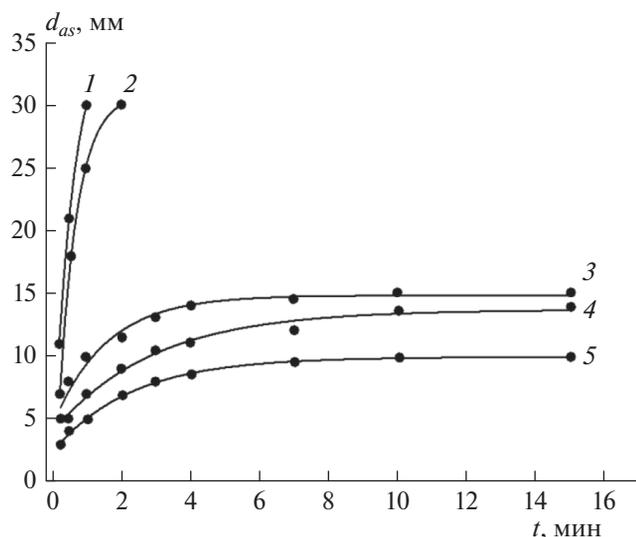


Рис. 5. Зависимости глубины d_{as} проникновения в песчаный грунт растворов ПАНа от времени. Концентрация полимера (мас. %): 1 – 0.25, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 1.5, 5 – 2.0.

до 12% значительно снижает скорость просачивания gasoline (с 13.6 до 2.9 м/ч) и уменьшает предельную глубину его проникновения (с 373.41 до 216.61 см). Этот факт указывает на то, что для снижения вероятности вертикального проникновения ННП в грунты может быть использована их предварительная пропитка водой или олеофобным составом, который в отличие от воды не испаряется.

В одной из наших предыдущих работ [13] мы показали, что в качестве такого пропиточного состава можно использовать водные растворы полиакрилата натрия (ПАН). Тогда же мы измерили зависимости глубины проникновения растворов ПАНа в грунт от времени, хотя математически не обрабатывали их из-за отсутствия в то время подходящих формул. Восполним этот пробел сейчас. На рис. 5 приведены эти зависимости, которые были нами аппроксимированы формулой (1), что оказалось возможным благодаря их асимптотическому виду. Асимптотический ход кривых зависимостей, показанных на рис. 5, можно объяснить тем, что остаточное насыщение грунта раствором в районе фронта распространения вязкой жидкости не достигло своих пороговых значений.

Аппроксимация позволила определить предельные глубины проникновения раствора и их зависимость от концентрации, которая представлена на рис. 6. Из этого рисунка следует, что с ростом концентрации полимера в растворе время, необходимое для его полного проникновения в песчаный грунт, увеличивается, а глубина просачивания (толщина фиксированного поверхностного слоя) уменьшается. В частности, глубина

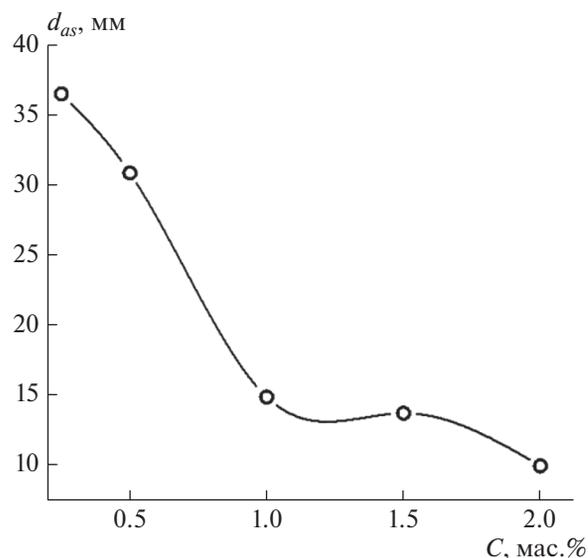


Рис. 6. Зависимость предельной глубины d_{as} проникновения в песчаный грунт растворов ПАНа от его концентрации C .

проникновения в грунт растворов полимера при его концентрации 1.0, 1.5 и 2.0 мас. % за время более 8 мин асимптотически достигает предельных значений, равных 15, 14 и 10 мм соответственно.

Следовательно, в результате пропитки раствором ПАНа в приповерхностном слое грунта образуется зона, фильтрация ННП через которую заторможена. В настоящей статье мы не исследовали детально довольно сложный механизм такого торможения, а для начала изучили экспериментально, как образование защитного слоя с помощью пропитки водным раствором различной концентрации влияет на ход кривых зависимости глубины проникновения d ННП в грунт от времени t .

Влияние пропитки поверхностного слоя грунта водным раствором ПАНа на процесс просачивания ННП

Конкретно в работе исследовалось влияние концентрации водного раствора ПАНа, которым предварительно пропитывался грунт, на ход кривых зависимости глубины d просачивания ННП от времени t . Исследования проводились на установке, описанной в работе [5].

Напомним, что объектами наших исследований были шесть ННП и пять типов грунта (см., например, табл. 4–6 в работе [5]), т.е. 30 пар сочетаний ННП–грунт. Из-за экономии места мы не будем приводить все рисунки экспериментальных зависимостей d от t для 30 изученных систем, а продемонстрируем детально ход исследований лишь на примере исследования влияния пропитки поверхности грунта водным раствором ПАНа

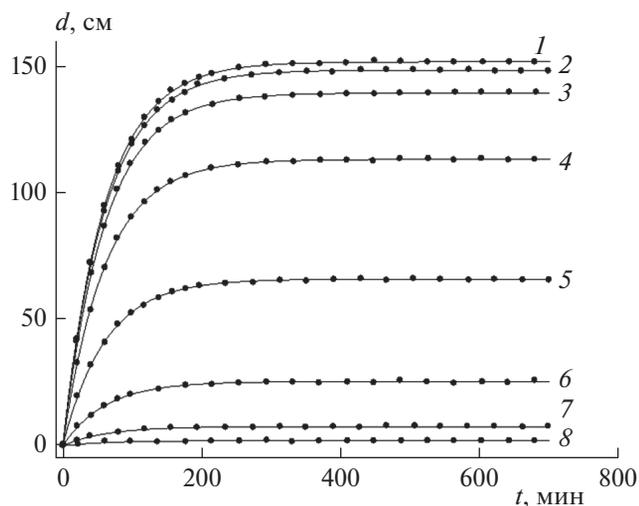


Рис. 7. Зависимости глубины d проникновения в песчаную морену, предварительно обработанную водными растворами ПАН с различными концентрациями, бензина АИ-92 зимнего от времени t . Концентрации ПАН (мас. %): 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 0.75, 4 – 1.0, 5 – 1.25, 6 – 1.5, 7 – 1.75, 8 – 2.0.

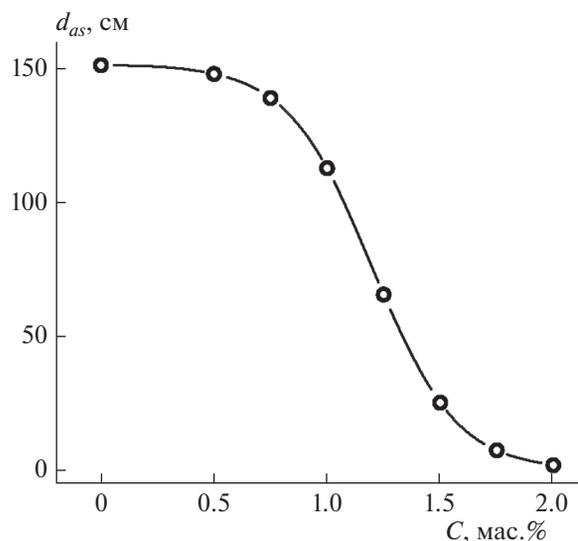


Рис. 8. Зависимость предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену бензина от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН.

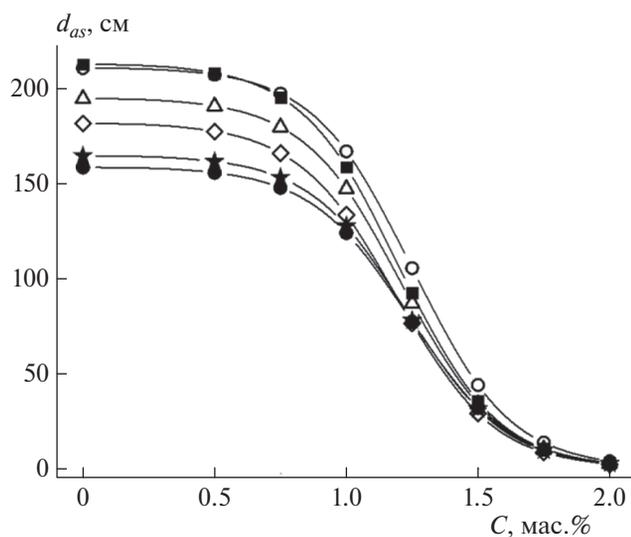


Рис. 9. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок гравелистый ННП от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН. Испытаны следующие ННП: ■ – бензин АИ-92 зимний, ○ – керосин, △ – дизельное топливо зимнее, ◇ – дизельное топливо летнее, ★ – нефть легкая, ● – нефть тяжелая (см., например, табл. 4–6 в статье [5]).

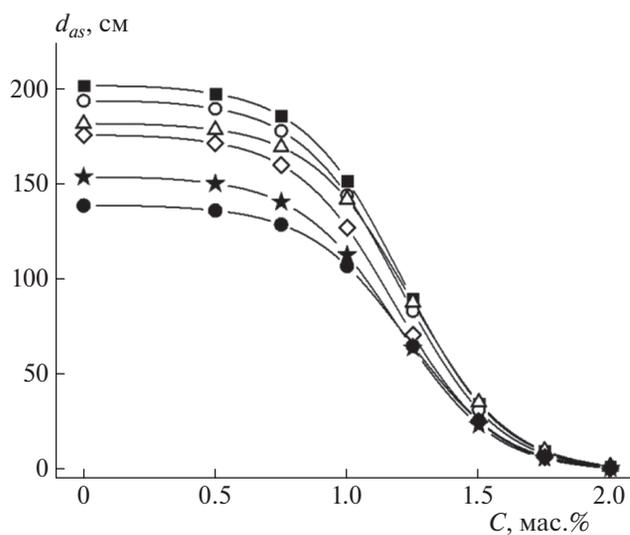


Рис. 10. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок (мелкозернистый образец № 1) ННП от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

на зависимость от времени t глубины проникновения d бензина АИ-92 зимнего в песчаную морену.

Измерялись зависимости d от t для песчаной морены, поверхностный слой которой был предварительно пропитан водными растворами ПАН с концентрациями 0.5–2.0 мас. %. Экспериментальные зависимости имеют асимптотический вид и показаны точками на рис. 7. Аппроксимированные функцией (2) экспериментальные за-

висимости изображены кривыми, проходящими через соответствующие экспериментальные точки.

Зависимость полученных в ходе аппроксимации величин предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену бензина, соответствующих положению асимптот кривых, от концентрации обрабатывающего водного раствора ПАН представлена на рис. 8. Другими словами, абсциссы точек, показанных на рис. 8, совпадают с концен-

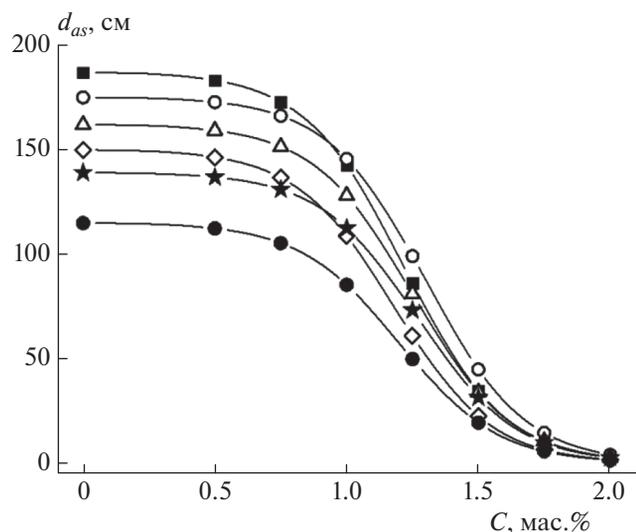


Рис. 11. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок (мелкозернистый образец № 2) ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

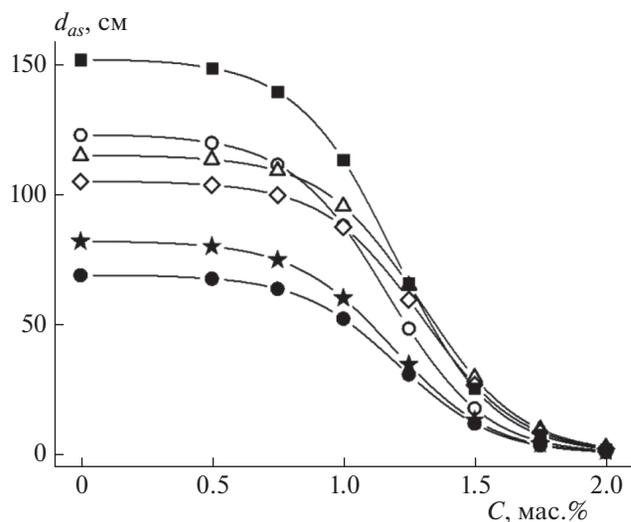


Рис. 12. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

трациями ПАН, приведенными в подписи к рис. 7, а ординаты — с ординатами асимптот кривых, представленных на рис. 7.

Зависимость на рис. 8 имеет характерный S-образный вид и описывает уменьшение глубины просачивания при концентрации обрабатываемого раствора, увеличивающейся в относительно узком концентрационном интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, приблизительно в 6 раз, а при концен-

трации 2.0 мас.% — почти до нуля. Другими словами, пропитка песчаной морены 2%-ным водным раствором ПАН создает на поверхности грунта “запирающий” слой, имеющий в соответствии с данными рис. 6 толщину ~ 1 см.

Как уже отмечалось выше, аналогичные исследования проводились для всех рассмотренных в настоящей работе систем ННП–грунт. Все полученные зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в грунт ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН приведены на рис. 9–13.

Проведенные исследования указывают на то, что пропитка раствором ПАН при малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на пропускную способность грунта. Однако при дальнейшем увеличении концентрации в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания в грунте резко падает, доходя практически до нуля при концентрации ПАН в пропитываемом водном растворе 2 мас.%. Такое влияние пропитки оказывает на способности к фильтрации практически всех изученных ННП. Единственным исключением здесь является глубина проникновения тяжелой нефти в торф, которая и без пропитки не превышает нескольких сантиметров.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод замедления и предотвращения просачивания ННП в глубь грунта. В качестве такого метода была выбрана пропитка грунта

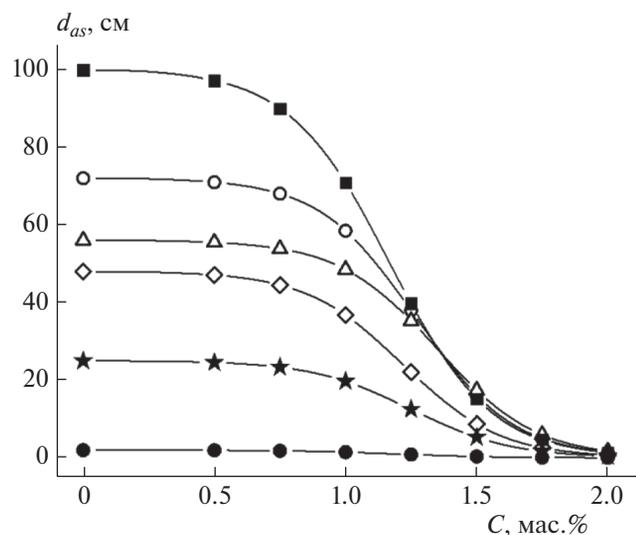


Рис. 13. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в торф ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

олеофобным составом – водным раствором полиакрилата натрия.

2. Проведенные исследования указывают на то, что пропитка раствором ПАН в малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на пропускную способность грунта. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАН в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания ННП в грунт резко падает, доходя практически до нуля при его концентрации в пропитываемом водном растворе 2 мас.%. Такое влияние пропитки оказывает на способности к фильтрации практически всех изученных ННП и наблюдается для всех типов грунтов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО – 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hussein M., Jin M., Weaver J.W.* // J. Contam. Hydrol. 2002. V. 57. № 3–4. P. 281; [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00220-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00220-0)
2. *Cary J.W., Simmons C.S., McBride J.F.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1989. V. 53. № 2. P. 335; <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300020004x>
3. *Grimaz S., Allen S., Stewart J.R., Dolcetti G.* // Proc. 3rd Intern. Conf. on Safety & Environment in Process Industry (CISAP-3). Italy: Ital. Associat. Chem. Eng., 2008. P. 11.
4. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф.* // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 24; <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11430>
5. *Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 45.
6. *Li H., Zhang Y., Zhang C.G., Chen G.X.* // J. Environ. Quality. 2005. V. 34. P. 1073; <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0438>
7. *Plaza G., Nalecz-Jawewski G., Ulfing K., Brigmon R.L.* // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.049>
8. *Rao C.V., Afzal M., Malallah G., Kurian M., Gulshan S.* // Environ. Monit. Assess. 2007. V. 132. P. 439; <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9546-5>
9. *Ye B., Zhang Z., Mao T.* // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 140; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.074>
10. *Reible D.D., Illangasekare T.H., Doshi D.V., Malhiet M.E.* // Groundwater. 1990. V. 28. № 5. P. 685; <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1990.tb01984.x>
11. *Weaver J.W., Charbeneau R.J., Lien B.K.* // Water Resour. Res. 1994. V. 30. № 1. P. 93; <https://doi.org/10.1029/93WR02341>
12. *Halmemies S., Grondahl S., Nenonen K., Tuhkanen T.* // Spill Sci. Technol. Bull. 2003. V. 8. № 5–6. P. 451.
13. *Усин В.В., Кумпаненко И.В., Иванова Н.А. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 69.