

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 4, 2021

## Физико-химические процессы на межфазных границах

- Влияние величины ограниченности объема системы на поверхностные натяжения в системе пар–жидкость–твердое тело  
*Е. С. Зайцева, Е. Е. Гвоздева, Ю. К. Товбин* 339
- Адсорбция на поверхности с дефектами стеклообразного типа: молекулярные механизмы и термодинамика  
*С. В. Шевкунов* 351
- Металл-органическая структура MIL-125 для адсорбционного аккумулирования метана и водорода  
*О. В. Соловцова, А. В. Маевский, Д. Ю. Полонеева, А. В. Емелин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, М. К. Князева, В. Ю. Яковлев, А. Л. Пулин* 364
- Влияние химического модифицирования целлюлозы 4-аминобензойной кислотой на сорбцию ионов  $\text{Cu(II)}$   
*Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, Е. Н. Карасева* 373

## Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Фотоэлектрокаталитическая деградация органических соединений на полупроводниковых наноразмерных материалах  
*В. А. Гринберг, В. В. Емец, М. В. Цодиков, Н. А. Майорова, Д. А. Маслов* 381
- Электрохимическое поведение нанокompозитного покрытия на основе полианилина и терморасширенного графита на графитовой фольге в литиевом апротонном электролите  
*Л. И. Ткаченко, Г. В. Николаева, О. Н. Ефимов, Н. Н. Дремова, С. Г. Ионов* 396
- Кинетика окисления композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением метода магнетронного распыления  
*С. Н. Несов, П. М. Корусенко, В. В. Болотов, К. Е. Ивлев, С. Н. Поворозник, Ю. А. Стенькин* 407
- Эффект дисперсности металлических и металлсодержащих наполнителей на неупругость композитных полимеров  
*Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев, Н. Ю. Ломовская, В. А. Ломовской, А. Ю. Цивадзе* 417
- Оптимизация толщины функциональных слоев полимерных солнечных элементов: моделирование и эксперимент  
*О. Д. Яacobсон, О. Л. Грибкова, А. Р. Тамеев* 425
- Формирование сферических и древовидных частиц при росте алмаза химическим газофазным осаждением  
*А. Н. Блаут-Блачев, А. А. Аверин, А. В. Шапагин, Б. В. Спицын* 432
- Плавление и кристаллизация полипропилена в смесях с некоторыми низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением  
*В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. А. Котенев* 436
- Возможности регулирования текстурных параметров пористых углеродных материалов, получаемых щелочным дегидрохлорированием поливинилхлорида с последующей термообработкой образующихся поливиниленов  
*Ю. Г. Кряжев, И. В. Анিকেева, Т. И. Гуляева, А. Б. Арбузов, М. В. Тренихин* 444



---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**


---

УДК 541.12+536.77

**ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОГРАНИЧЕННОСТИ ОБЪЕМА СИСТЕМЫ  
НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ НАТЯЖЕНИЯ  
В СИСТЕМЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО**
© 2021 г. Е. С. Зайцева<sup>1</sup>, Е. Е. Гвоздева<sup>1</sup>, Ю. К. Товбин<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 02.12.2020 г.

Рассмотрено унифицированное описание на базе модели решеточного газа (МРГ) трех видов двухфазных границ раздела: пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость, в системе “мениск пара и жидкости” внутри ограниченной по размерам поры в виде прямоугольного параллелепипеда. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Изложена методика расчета молекулярных распределений и формы менисков в рассматриваемой изолированной поре, обеспечивающая равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей трех границ раздела. Разработана методика расчета поверхностного натяжения (ПН) на трех типах двухфазных границ системы жидкость–пар–твердая стенка”. Описана процедура введения контактного угла в системе жидкость–пар–твердая стенка поры по молекулярным распределениям адсорбата в рассматриваемой поре. Получено, что с уменьшением системы, критическая температура снижается, а давление, химпотенциал и значения ПН флюида с твердым телом растут. ПН жидкость–пар с уменьшением площади оснований пор (т.е. при сужении поры) убывает, а при уменьшении высоты поры ПН жидкость–пар растет. Построены зависимости ширины переходной области жидкость–пар и контактного угла паро-жидкостного мениска как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

*Ключевые слова:* молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, термодинамические характеристики, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044185621040252

**ВВЕДЕНИЕ**

Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния [1–9]. При температурах  $T$  ниже критической температуры расслаивания флюида  $T_{cr}(H)$ , реализуется двухфазное состояние адсорбата “пар в поре” и “жидкость в поре” в виде двух сосуществующих фаз [10–12]. Условия расслаивания флюида зависят от ширины поры  $H$  и энергий взаимодействий адсорбент–адсорбат  $Q$ . В реальных условиях объем отдельных пор является ограниченным и важную роль играют структурные параметры пористого материала, отражающие не только ширину пор, но и их протяженность и наличие искажений в геометриях пор от традиционных идеальных структур. Активно изучаемыми объектами с расслаиванием адсорбата являются мезопористые

системы в нанометровом диапазоне: в широких порах порядка 100 нм температура расслаивания  $T_{cr}(H)$  приближается к значениям  $T_{cr}(b)$  для объемной фазы в неограниченной системе, а в узких порах расслаивание исчезает при некотором минимальном размере (порядка 4–5 нм), зависящем от геометрии пор [12]. При  $T < T_{cr}(H)$  расслаивание флюида реализуется с образованием мениска границы раздела пар–жидкость. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае, так называемых капиллярных механизмов течений флюида. Они во многом определяют общее сопротивление прохождению вещества через пористые материалы [1, 5–8, 11].

Чтобы при описании адсорбционных систем можно было использовать понятия термодинамики Гиббса нужно иметь в изучаемой системе соответствующие фазовые области. В основе

классической термодинамики находятся положения континуальной теории [13–15]. По мере уменьшения размеров системы начинают проявляться дискретные свойства молекул и уравнения классической термодинамики нарушаются [13, 16–22]. Это положение известно с работы Гиббса по статистической механике [13], но влияние ограниченности объема системы на ее термодинамическое состояние практически не изучалось. Раньше основное внимание было уделено “малым телам”, окруженных макроскопической средой. Традиционно к ним относятся жидкие капли в пересыщенном паре и пузырьки в жидких фазах, микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, полимерные частицы в жидких фазах, и так далее. В малых телах доля поверхности составляет заметную часть полной свободной энергии тела: вклады от внутренней части и от поверхности становятся соизмеримыми. В настоящее время в литературе обсуждается достаточно широкий спектр малых систем, которые относятся к так называемым “микро-реакторам” и их модификациям по мере увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, микрокристаллы, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и т.д., имеющих размеры от нескольких нанометров до сотен нанометров. Также внимание привлекают процессы адсорбции веществ из пара и жидкости на поверхности ультрадисперсных частиц и диффузия внутри них. Это связано с развитием широко спектра каталитических, мембранных и других нанотехнологий, а также с вопросами стабилизации синтезируемых наночастиц в различных активных средах [23–36].

В работе [37] было рассмотрено влияние ограниченности сферической полости на термодинамические характеристики границы пар–жидкость сферической капли: фазовые состояния вещества и поверхностное натяжение. В данной системе имеется единственный размерный параметр – радиус системы. Получено, что при уменьшении радиуса системы понижаются критическая температура, а внутреннее давление, величина химического потенциала и поверхностное натяжение увеличиваются. В работах [38, 39] впервые был поставлен вопрос об унифицированном описании трех видов ПН (пар–жидкость, твердое тело–пар и твердое тело–жидкость) с помощью одного подхода (модели решеточного газа (МРГ)) для щелевидных пор.

Целью данной работы является изучение молекулярных распределений адсорбата на границе раздела фаз между паром и жидкостью, находящимися в ограниченной по объему поре в виде прямоугольного параллелепипеда. Данная система обладает отличием по числу характерных размеров: их может быть от одного (для куба) до трех – по числу осей прямоугольного параллелепипеда. Пусть в поре находится вещество А в паро-жидкостном

равновесии. Однородные области фаз жидкости и пара внутри поры имеют форму двух параллелепипедов, разделенных переходной областью жидкость–пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для расслаивающегося флюида. Состояние сосуществующих фаз “пар в поре” и “жидкость в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала, исключая появление метастабильных состояний.

Адсорбат находится в поре поверхностных потенциалов, которые формируют свои индивидуальные приповерхностные области для больших линейных размеров, и которые перекрываются по мере уменьшения этих линейных размеров. Уменьшение линейных размеров сторон поры меняет области вблизи ограничивающих стенок вдоль соответствующей оси, и это передается в центральную область, содержащую границы пар–жидкость в зависимости от потенциалов стенок. Процесс адсорбции адсорбата обычно трактуется как формирование адсорбционной пленки адсорбата на поверхности твердого тела/адсорбента под влиянием достаточно большого потенциала стенки. Изменение состояния адсорбата в поре (пар или жидкость) соответственно меняет и состояние адсорбционной пленки. Размеры однородных областей и переходной области жидкость–пар между ними зависят от: числа ограниченных сторон поры, длины сторон параллелепипеда, потенциала стенок. Для анализа свойств границ раздела фаз нужно отделить попарные границы раздела от области кооперативного поведения трех фаз, которая приводит к появлению контактного угла [5–7, 10, 11, 40–43]. Уравнения изучаемой системы твердое тело–мобильная фаза получены в работе [44, 45] в рамках модели решеточного газа (МРГ), которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества [12, 36–41]. Эти уравнения для молекулярного распределения системы пар–жидкость использовались в работе [12, 37–39] для пор разной геометрии, включая и щелевидные.

В работе обсуждаются условия для выделения областей системы, находящихся вне трехфазного контакта твердое тело–жидкость–пар. Как и в работах [38, 39], предложенная методика позволяет описать молекулярное распределение адсорбата и формы менисков на границах раздела пар–жидкость и рассчитать его поверхностное натяжение. Описана процедура введения контактного угла флюида жидкость–пар с твердыми стенками поры по молекулярным распределениям флюида в щелевидной поре, а также построены зависимости ширины переходной области между разными фазами и контактного угла как функции от ширины поры и потенциала стенок пор.

МОДЕЛЬ ЗАКРЫТОЙ ПОРЫ

Закрытая пора имеет форму прямоугольного параллелепипеда на примитивной кубической решетке с к.ч.  $z = 6$ . Задаются размеры поры (стороны параллелограмма)  $M_x$ ,  $M_y$  и  $M_z$  в числа монослоев шириной в межмолекулярное расстояние  $\lambda$  (все расстояния в работе представлены в числах монослоев, т.е. нормированы на межмолекулярное расстояние  $\lambda$ ). Объем поры  $M_{sys} = M_x M_y M_z$ . Сторона длиной  $M_x$  – высота параллелепипеда – это самая большая сторона. Две другие стороны длиной  $M_y$  и  $M_z$  образуют основание параллелепипеда в форме квадрата:  $M_y = M_z$ .

Поле стенки действует на  $r_s$  число монослоев. Потенциалы полей стенок с удалением от стенки от первого монослоя к пятому спадают как  $1 : 0.21 : 0.06 : 0.03 : 0.01$ . Рассмотрены потенциалы в основаниях параллелепипеда, разные у левого торца со значением  $Q_{x1}$  и у правого со значением  $Q_{x2}$ . Потенциалы всех боковых сторон параллелепипеда равны между собой и равны значению  $Q_{yz}$ . Одновременно на узел может действовать  $n_s$  число полей стенок,  $0 \leq n_s \leq 3$  ( $n_s = 3$  в углах параллелепипеда), их потенциалы действуют аддитивно.

Внутри параллелепипеда содержатся однородные объемы пара и жидкости равных объемов  $M_{vap} = M_{x|v} M_{y|v} M_{z|v}$  и  $M_{liq} = M_{x|l} M_{y|l} M_{z|l}$  соответственно:  $M_{x|v} = M_{x|l}$ ,  $M_{y|v} = M_{y|l} = M_{z|v} = M_{z|l}$ . Между однородными объемами пара и жидкости располагается переходная область жидкость–пар шириной  $k_0$ . Всего при заданном расстоянии от боковых стенок профиль жидкость–пар состоит  $k = k_0 + 2$  значений локальных плотностей, включая плотности жидкости и пара. При заданных размерах системы  $M_{sys} = M_x M_y M_z$  и заданных  $r_s$  и  $k_0$  можно рассчитать длины сторон фаз:  $M_{x|v} = M_{x|l} = (M_x - k_0 - 2r_s)/2$  и  $M_{y|v} = M_{y|l} = M_{z|v} = M_{z|l} = M_y - 2r_s$ .

По типу различаем узлы с разной удаленностью  $r_x$ ,  $r_y$  и  $r_z$  от стенок, перпендикулярных осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно, вплоть до расстояния  $(r_s + 1)$ , а также узлы в разных монослоях  $q$  переходной области жидкость–пар,  $1 \leq q \leq k_0$ . Все узлы  $(r_x, r_y, r_z)$ , у которых  $r_x > (r_s + 1)$ , относятся к тому же типу, что и  $(r_s + 1, r_y, r_z)$ , при постоянных  $r_y$  и  $r_z$ . Аналогично для  $r_y > (r_s + 1)$  и  $r_z > (r_s + 1)$ . В итоге, в задаче на распределение плотности по всему объему параллелепипеда имеем в системе число типов  $t$ , равное сумме удвоенного числа сочетаний  $r_x, r_y, r_z$ , чьи значения меняются от 1 до  $(r_s + 1)$ , для двух фаз и их переходных областей с твердым телом (стенками поры) и числа сочетаний  $r_y$  и  $r_z$ , умноженного на  $k_0$ , для переходной области жидкость–пар. Это величина  $t = 2(r_s + 1)^3 + k_0(r_s + 1)^2$ . Таким образом, если мы учитываем потенциал

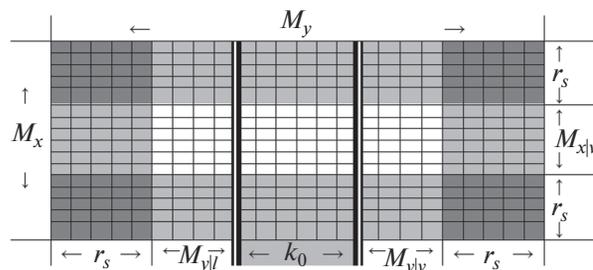


Рис. 1. Плоское сечение поры.

поля стенок в пределах, допустим,  $r_s = 5$  числа монослоев, то ячейки на расстоянии 6 и более монослоев от всех стенок образуют центральную часть системы, включающую фазы жидкости и пара и переходную область между ними, и всего типов в системе в форме параллелепипеда при, допустим,  $k_0 = 6$  будет  $t = 648$ . На рис. 1 показана схема плоского сечения закрытой поры при  $r_s = 5$  и  $k_0 = 6$ .

На рис. 1 центральная часть, окрашенная в белый, образует центр системы без влияния поля стенок. Светло-серая часть – область влияния одной стенки, в которой каждый монослой, лежащий на разном расстоянии от соответствующей стенки, образует отдельный тип. Темно-серая часть – область влияния двух стенок, в которой каждая ячейка обладает собственным типом. На рис. 1 выделена переходная область жидкость–пар шириной  $k_0$  двойными жирными линиями по обе стороны. Слева и справа от этой области находятся жидкость и пар (области, закрашенные белым) и их переходные области со стенками поры (светло-серая и темно-серая области).

Каждый тип узла обладает своим весом, равным доле узлов данного типа  $M_f$  от общего числа узлов  $M_{sys}$  в домене. Узлы заданного типа образуют  $(z - m_s)$  пар с окружающими узлами, где  $m_s$  – число стенок, с которыми непосредственно соприкасаются узлы заданного типа,  $0 \leq m_s \leq 3$ . У узлов одного типа могут быть разные окружения (разные комбинации типов окружающих узлов). Подсчитываются веса  $z_{fg}$  пар узлов типа  $f$  с узлами типа  $g$  от общего числа пар, образуемых узлами типа  $f$  с их окружением. Выполняется баланс  $M_f z_{fg} = M_g z_{gf}$ .

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Молекулярные распределения описываются в квазихимическом приближении учета взаимодействия между ближайшими молекулами [12, 44, 45]. Локальные числовые плотности  $\theta_f$  частиц А в узлах типа  $f$ ,  $1 \leq f \leq t$ , связаны с давлением  $P$  как:

$$\beta v_0 a_f P = \theta_f^A \Lambda_f / (1 - \theta_f^A), \quad \Lambda_f = \prod_g [1 + t_{fg} x_{AA}]^{z_{fg}}, \quad (1)$$

где  $t_{fg}$  — это условные вероятности, рассчитываемые как  $t_{fg} = 2\theta_g / [\delta_{fg} + b_{fg}]$ ,  $\delta_{fg} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_f - \theta_g)$ ,  $b_{fg} = \left\{ [\delta_{fg}]^2 + 4x_{AA}\theta_f\theta_g \right\}^{1/2}$ ,  $x_{AA} = \exp\{-\beta\varepsilon_{AA}\} - 1$ ,  $\beta = 1/(R_B T)$ ,  $R_B$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $\varepsilon_{AA}$  — энергия взаимодействия частиц в первой к.с.;  $a_f = a_f^0 \exp\{\beta Q_f\}$  — константа Генри частиц в узлах  $f$ ,  $a_f^0$  — предэкспоненциальный фактор.

Распределение плотностей по типам узлов закрытой поры определяется по системе уравнений (1) при условии равенства химпотенциала во всей системе  $\ln(a_f P)$  и равенства внутренних давлений в фазах (жидкости  $\pi_L$  и пара  $\pi_V$ ):  $\pi_L = \pi_V$ , рассчитываемых согласно:

$$\pi_f = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left( \frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \quad (2)$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражении (2) индекс  $f$  относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс  $g$  относится к порядковому номеру типов узлов из окружения  $G(f)$  узла типа  $f$ .

**Поверхностное натяжение.** ПН рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела [36, 38, 39]. Допускается, что разделяющая поверхность в области флюид–твердое тело находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. В этом случае ПН запишется как:

$$\sigma_A = \sum_{q=1}^{r_s+1} [\pi_q - \pi_{r_s+1}], \quad (3)$$

где  $A$  — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое тело–жидкость и твердое тело–пар;  $q$  — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от стенки поры,  $1 \leq q \leq r_s + 1$ .

При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток, определяющий величину ПН.

Выражение на локальное значение ПН пар–жидкость  $\sigma_{h,k}$  в монослое на расстоянии  $h$  и  $k$  от двух смежных боковых стенок параллелепипеда имеет вид:

$$\sigma_{h,k} A_{h,k} = \sum_{q=1}^{\rho_{h,k}} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,1}] + \sum_{q=\rho_{h,k}+1}^{\kappa} [\pi_{h,k,q} - \pi_{h,k,\kappa}], \quad (4)$$

где комбинации индексов  $h$ ,  $k$  и  $q$  отвечает свой порядковый номер типа узлов  $f$ ;  $\rho_h$  — положение эквимолекулярной границы в монослое с индексами  $h$  и  $k$ ;  $q$  — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от жидкости,  $q = 1$ , через переходную область жидкость–пар,  $2 \leq q \leq \kappa - 1$ , до пара,  $q = \kappa$ .

При расчете ПН жидкость–пар площадь  $A_{h,k}$  рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина  $A_{h,k}$  равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое с индексами  $h$  и  $k$ , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности.

Положение каждой точки  $\rho_{h,k}$  эквимолекулярной поверхности определяется по материальному балансу в монослое с индексами  $h$  и  $k$ :

$$\sum_{q=1}^{\rho_{h,k}} F_{q|h,k} (\theta_{h,k,1} - \theta_{h,k,q}) = \sum_{q=\rho_{h,k}+1}^{\kappa} F_{q|h,k} (\theta_{h,k,q} - \theta_{h,k,\kappa}), \quad (5)$$

где  $F_{q|h}$  — доля узлов  $q$  в монослое с индексами  $h$  и  $k$ ,  $\theta_{h,k,q}$  — плотность в ячейках на расстоянии  $h$  и  $k$  от боковых стенок параллелограмма и монослоя  $q$ , отсчитываемом от жидкости через переходную область жидкость–пар до пара,  $1 \leq q \leq \kappa$ .

Усредненное по ширине поры вдоль  $h$  при постоянной  $k$  значение ПН жидкость–пар будет равно:

$$\sigma_{lv}^k = \sum_{h=1}^{H/2} F_{h,k} \sigma_{h,k}, \quad (6)$$

где  $F_{h,k}$  — доля узлов с индексами  $h$  и  $k$  от общего числа узлов в переходной области  $1 < q < \kappa$ .

## УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Расчеты проводились при действии поля стенки на  $r_s = 5$  число монослоев. Рассматривались значения  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  ( $Q_{x1} \geq Q_{x2}$ ), и в результате получаем, что вблизи левого основания располагается жидкость, а вблизи правого основания — пар. Использование разных потенциалов на разных стенках позволяет нам на примере одной поры детально рассмотреть влияние величины потенциалов на разные фазы.

Ниже в результатах рассматриваются на рис. 2 критические температуры ограниченной системы и на рис. 3–5 температура, отвечающая приведенной величине  $\tau = 0.82$  ( $\tau = T/T_{cr}$ ,  $T_{cr}$  — критическая температура расслаивания неограниченной системы).

В работе рассматриваются размерные зависимости критической температуры паро–жидкостного расслаивания в закрытой поре формы параллелепипеда с общим для всех стенок потенци-

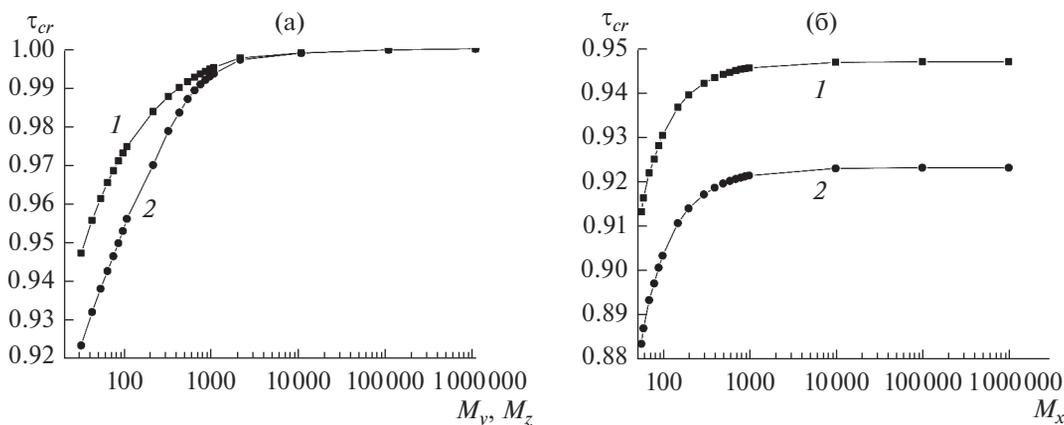


Рис. 2. Размерные зависимости нормированной критической температуры в закрытой поре.

алом  $Q_{x1} = Q_{x2} = Q_{yz} = 0.3$  и  $0.4$ . Также исследуется влияние на молекулярные распределения в поре и физико-химические свойства (ПН) (а) варьирования размера основания параллелепипеда  $M_y = M_z$  при макроразмерах высоты поры  $M_x = 10^6$  (аналог поры, ограниченной вдоль двух координационных осей и бесконечной вдоль третьей оси); (б) варьирования размера высоты параллелепипеда  $M_x$  при малом основании  $M_y = M_z = 30$  (пора, ограниченная вдоль всех трех координационных осей); (в) варьирования разности потенциалов противоположных оснований поры  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  (рассмотрены три набора значений: (1)  $Q_{x1} = 1.5$  и  $Q_{x2} = 0$ , (2)  $Q_{x1} = 4.5$  и  $Q_{x2} = -3$  и (3)  $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$ ); а также (г) варьирования потенциала боковых стенок параллелепипеда  $Q_{yz}$  (рассмотрено два значения  $Q_{yz} = 0.3$  и  $0.4$ ) с малыми размерами  $M_x = 57$  и  $M_y = M_z = 30$  (нанопора с ориентирующим внутри полем). Выбор минимального размера вдоль каждой из осей поры обусловлен оценками, полученными в работе [46] (см. также [12]), по возникновению двухфазного состояния пор в ходе конденсации, фиксируемого экспериментально по реализации капиллярного гистерезиса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

### Критическая температура расслаивания

На рис. 2 показаны размерные зависимости нормированной критической температуры  $\tau_{cr}$  паро-жидкостного расслаивания в закрытой поре формы параллелепипеда с общим для всех стенок потенциалом  $Q = 0.3$  (кривые 1) и  $0.4$  (кривые 2). На рис. 2а показано варьирование размера основания параллелепипеда  $M_y = M_z$  при макроразмерах высоты поры  $M_x = 10^6$ , а на рис. 2б – варьирование размера высоты параллелепипеда  $M_x$  при малом основании  $M_y = M_z = 30$  (пора, ограниченная вдоль всех трех координационных осей). Зна-

чения критических температур на рис. 2 нормированы на критическую температуру расслаивания неограниченной системы  $T_{cr}$ . Ось абсцисс с размерами поры представлены с логарифмической шкалой.

Наблюдается уменьшение критической температуры от значения в неограниченной системе с уменьшением размеров системы  $M_x$  и  $M_y = M_z$  и увеличением потенциала стенок  $Q$ .

Рис. 2а показывает уменьшение критической температуры от значения в неограниченной системе на 5.3% при  $Q = 0.3$  и 7.7% при  $Q = 0.4$  с уменьшением размера основания параллелепипеда  $M_y = M_z$  до 30 монослоев при макроразмерах высоты поры  $M_x = 10^6$ . В случае уменьшения размера высоты параллелепипеда  $M_x$  до 57 монослоев при малом основании  $M_y = M_z = 30$  (рис. 2б) критическая температура падает до 8.2% при  $Q = 0.3$  и 11.7% при  $Q = 0.4$ .

### Профили плотности и давления

При заданной температуре ниже критической температуры при заданных размерах закрытой поры устанавливается паро-жидкостное равновесие из условия равенства химпотенциала  $\ln(a_0P)$  во всей системе и равенства внутренних давлений в фазах  $\pi$ . При этом фазы жидкость и пар характеризуются однородной плотностью со значениями  $\theta_L$  и  $\theta_V$  соответственно. Между однородными объемами пара и жидкости располагается переходная область жидкость–пар шириной  $k_0$ , значение которой определяется из условия минимума свободной энергии.

В табл. 1 приведены значения свойств сосуществующих в закрытой поре фаз  $\theta_L$ ,  $\theta_V$  и  $\pi$ , нормированные на соответствующие значения  $\theta_L(b)$ ,  $\theta_V(b)$  и  $\pi(b)$  соответственно в неограниченной си-

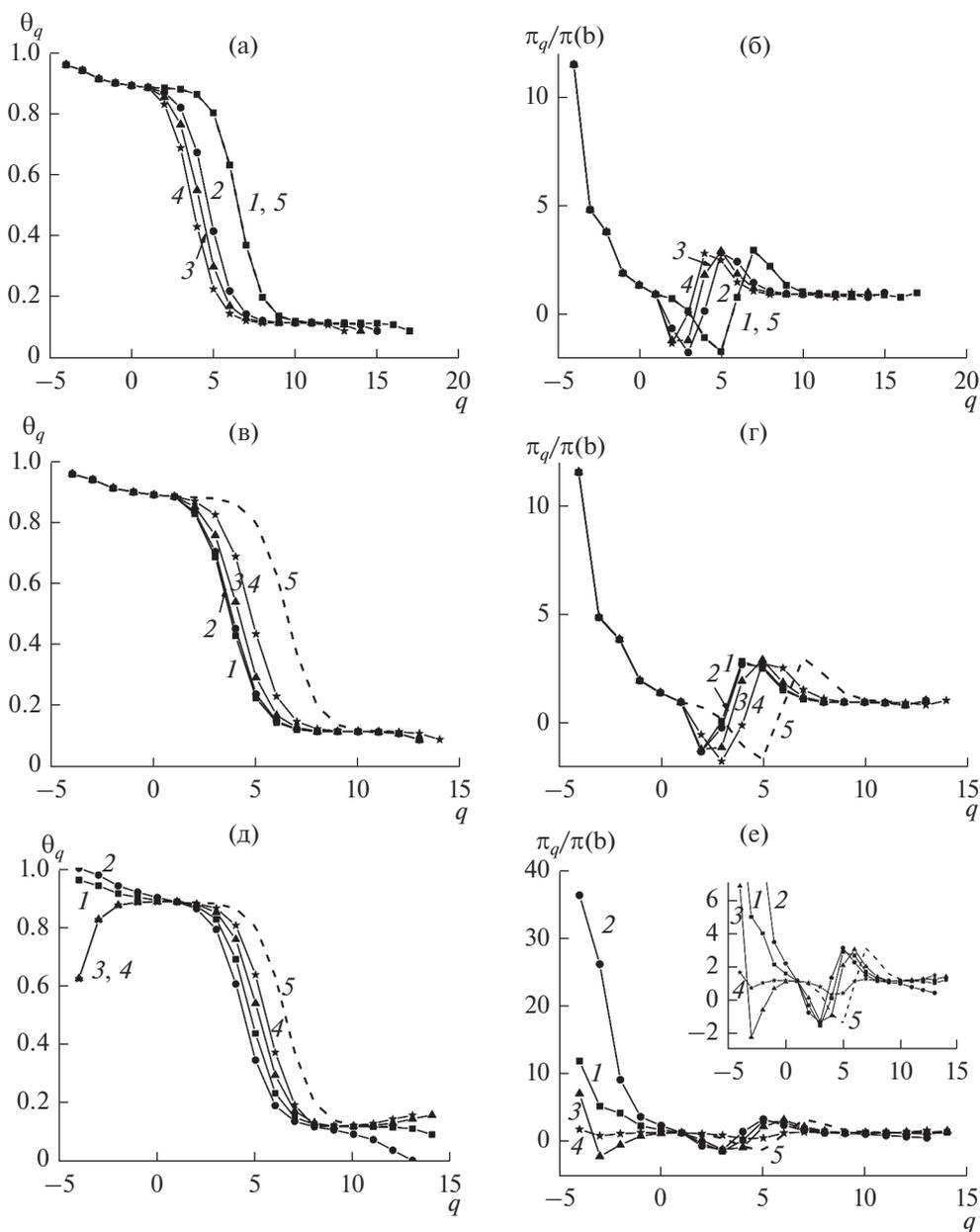


Рис. 3. Профили локальных значений плотности и внутреннего давления.

стеме, а также ширина  $\kappa_0$  при параметрах системы  $M_x, M_y = M_z, Q_{x1}, Q_{x2}$  и  $Q_{yz}$ .

Из табл. 1 следует, что уменьшение сторон поры  $M_x$  и  $M_y = M_z$  и уменьшение разности потенциалов  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  приводит к увеличению внутреннего давления  $\pi$  в них с одновременным ростом плотностей сосуществующих жидкости  $\theta_L$  и пара  $\theta_V$ . В ходе увеличения потенциала боковых стенок  $Q_{yz}$  плотности фаз  $\theta_L$  и  $\theta_V$  сближаются, а давление уменьшается. В общем, табл. 1 показывает увеличение плотности жидкости  $\theta_L$  до 0.1%, плот-

ности пара до 1.8% и внутреннего давления  $\pi$  до 1.4%.

В неограниченной системе ширина переходной области жидкость–пар составляет  $\kappa_0 = 10$  или  $\kappa = 12$ . В закрытой поре согласно табл. 1 при макроскопической высоте  $M_x = 10^6$  (такие размеры можно считать аналогом неограниченной высоты) при сужении основания параллелепипеда  $M_y = M_z$  ширина переходной области убывает до  $\kappa_0 = 6$  при  $M_y = M_z = 30$ . Уменьшение высоты параллелепипеда  $M_x$  при малом основании параллелепипеда  $M_y = M_z = 30$  увеличивает ширину пере-

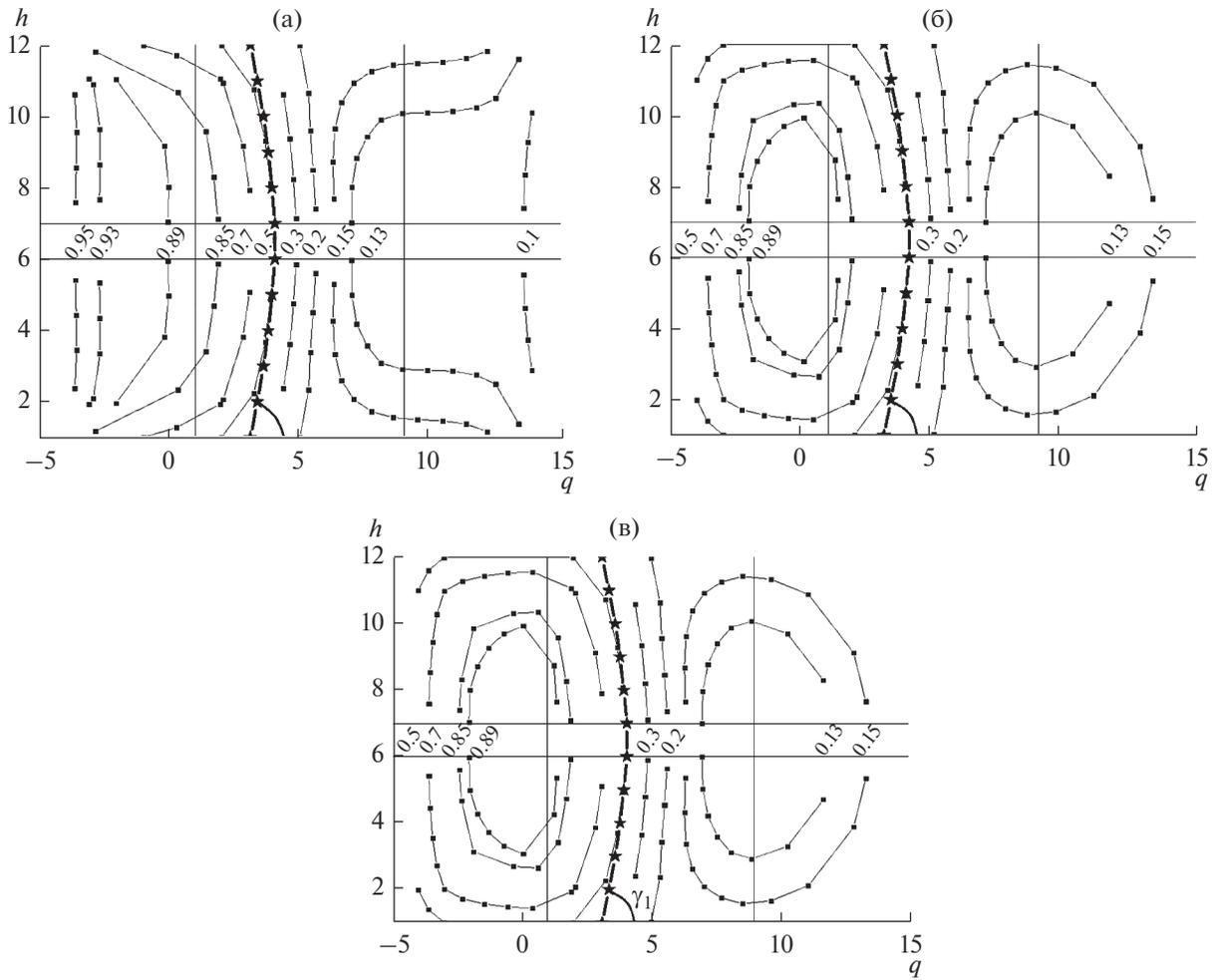


Рис. 4. Диаграммы с изолиниями плотности.

ходной области с  $\kappa_0 = 6$  при  $M_x = 10^6$  до  $\kappa_0 = 7$  при  $M_x = 57$ . Увеличение разницы потенциалов  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  и увеличение потенциала  $Q_{yz}$  приводят к уменьшению ширины переходной области жидкость–пар  $\kappa_0$ .  $\sigma_{lv}(b)$

Вне однородных областей фаз реализуется градиент плотности и внутренних давлений в переходных областях жидкость–пар, твердое тело–жидкость и твердое тело–пар. На рис. 3 показаны профили локальных плотностей  $\theta_q$  (рис. 3а, 3в, 3д) и локальных внутренних давлений  $\pi_q$  (рис. 3б, 3г, 3е), нормированных на внутреннее давление фаз в неограниченной системе  $\pi(b)$ , при температуре  $\tau = 0.82$ . Профили показаны в области вдоль длинных стенок параллелепипеда от центра одного его основания до центра противоположного основания вне области действия потенциала поля боковых стенок, т.е.  $r_y = r_s + 1$  и  $r_z = r_s + 1$ . На оси абсцисс на рис. 3 отложен порядковый номер монослоя  $q$ , отсчитываемый от левого основания параллелограмма,  $q = 1 - r_s$ , через переходную об-

ласть твердое тело–жидкость,  $1 - r_s \leq q < 1$ , через жидкость,  $q = 1$ , через переходную область жидкость–пар,  $2 \leq q \leq \kappa - 1$ , через пар,  $q = \kappa$ , через пе-

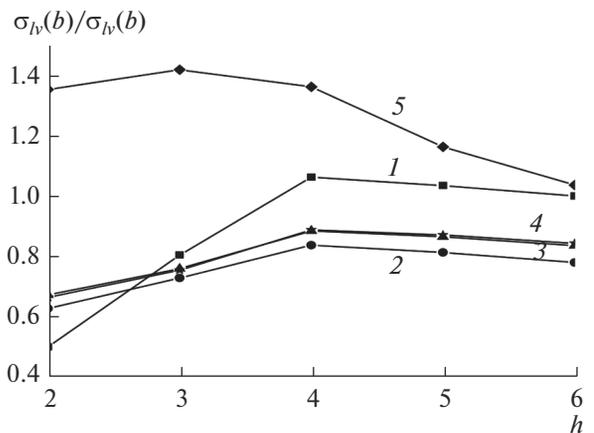


Рис. 5. Профиль локальных значений ПН жидкость–пар.

**Таблица 1.** Свойства сосуществующих жидкости и пара в закрытой поре

$M_x$	$M_y = M_z$	$\kappa_0$	$Q_{x1}$	$Q_{x2}$	$Q_{yz}$	$\theta_L/\theta_L(b)$	$\theta_V/\theta_V(b)$	$\pi/\pi(b)$
$10^6$	$10^6$	10	1.5	0	0.3	1	1.00001	1
$10^6$	500	8	1.5	0	0.3	1	1.00005	1.00012
$10^6$	100	7	1.5	0	0.3	1	1.00025	1.00064
$10^6$	30	6	1.5	0	0.3	1.00001	1.00111	1.00284
$10^3$	30	6	1.5	0	0.3	1.00015	1.00262	1.00379
200	30	6	1.5	0	0.3	1.00055	1.00691	1.00701
57	30	7	1.5	0	0.3	1.00091	1.01129	1.01100
57	30	6	4.5	-3	0.3	1.00073	1.00972	1.00998
57	30	7	0.3	0.3	0.3	1.00107	1.01384	1.01477
57	30	6	0.3	0.3	0.4	1.00018	1.01755	1.00584

реходную область пар–твердое тело,  $\kappa < q \leq \kappa + r_s$  до правого основания параллелепипеда,  $q = \kappa + r_s$ . Кривые на рис. 3 представляют собой наглядное изображение распределения плотности и давления в трехмерной системе, сокращенное через представление распределений не в пространстве, а по типам узлов. Оно дает общее представление о перепаде плотностей/давления по всей системе.

На рис. 3а и 3б показано изменение профилей при варьировании размера основания параллелепипеда  $M_y = M_z = 10^6$  (кривая 1), 500 (2), 100 (3) и 30 (4) при постоянной высоте  $M_x = 10^6$  и  $Q_{yz} = 0.3$ ,  $Q_{x1} = 1.5$ ,  $Q_{x2} = 0$ . На рис. 3в и 3г представлены профили при варьировании высоты параллелепипеда  $M_x = 10^6$  (кривая 1),  $10^3$  (2), 200 (3) и 57 (4) при постоянном размере основания  $M_y = M_z = 30$  и  $Q_{yz} = 0.3$ ,  $Q_{x1} = 1.5$ ,  $Q_{x2} = 0$ .

На рис. 3д и 3е показаны профили для потенциалов  $Q_{yz} = 0.3$ ,  $Q_{x1} = 1.5$  и  $Q_{x2} = 0$  (кривая 1),  $Q_{yz} = 0.3$ ,  $Q_{x1} = 4.5$  и  $Q_{x2} = -3$  (2),  $Q_{yz} = 0.3$ ,  $Q_{x1} = 0.3$  и  $Q_{x2} = 0.3$  (3) и  $Q_{yz} = 0.4$ ,  $Q_{x1} = 0.3$  и  $Q_{x2} = 0.3$  (4) при постоянных размерах  $M_y = M_z = 30$  и  $M_x = 57$ . Вставка на рис. 3е иллюстрирует тот же графика в более крупном масштабе. На всех полях рис. 3 пунктирная кривая 5 – профиль плотности жидкость–пар в неограниченной системе,  $1 \leq q \leq \kappa$ .

На графиках рис. 3а, 3в и 3д плотность от жидкости  $q = 1$  к пару  $q = \kappa$  изменяется монотонно. С уменьшением размеров закрытой поры  $M_y = M_z$  (рис. 3а) и  $M_x$  (рис. 3в) концентрационный профиль жидкость–пар сдвигается в сторону жидкости, т.е. со стороны жидкости профиль жидкость–пар имеет больший наклон кривой, чем со стороны пара. Из этого следует, что мениск в поре выпуклый, т.е. боковые стенки поры не смачиваются жидкостью. Значит, потенциал у боковых стенок параллелепипеда  $Q_{yz} = 0.3$  приводит к слабым силам притяжения молекулами поверхности твердого тела по сравнению с межмолекулярны-

ми силами вещества в закрытой поре. На рис. 3д видно, что со сближением потенциалов от  $Q_{x1} = 4.5$  и  $Q_{x2} = -3$  (кривая 2) до  $Q_{x1} = 1.5$  и  $Q_{x2} = 0$  (1) и до  $Q_{x1} = 0.3$  и  $Q_{x2} = 0.3$  (3) концентрационный профиль жидкость–пар сдвигается, наоборот, к пару, увеличивая наклон кривой уже со стороны пара. К этому же приводит на рис. 3д увеличение потенциала боковых стенок от  $Q_{yz} = 0.3$  (кривая 3) до  $Q_{yz} = 0.4$  (4). Значит, потенциал у боковых стенок параллелепипеда  $Q_{yz} = 0.4$  приводит к преобладанию сил притяжения молекулами поверхности твердого тела над межмолекулярными силами вещества в закрытой поре. Последнее приводит к образованию в центре вогнутого мениска, т.е. стремящегося образовать пузырек пара.

Значения внутреннего давления в области от жидкости  $q = 1$  к пару  $q = \kappa$  на графиках рис. 3б, 3г и 3е изменяются качественно единым образом при всех параметрах, увеличиваясь и уменьшаясь относительно общего внутреннего давления фаз  $\pi$  при заданных параметрах. Подобно профилю плотностей профиль внутреннего давления сдвигается вправо с уменьшением размеров закрытой поры  $M_y = M_z$  (рис. 3б) и  $M_x$  (рис. 3г), а также с расхождением потенциалов  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  (кривые 1, 2 и 3 на рис. 3е) и уменьшением потенциала  $Q_{yz}$  (кривые 3 и 4 на рис. 3е).

Профили плотности и внутреннего давления в переходных областях твердое тело–жидкость,  $1 - r_s \leq q < 1$ , и пар–твердое тело,  $\kappa < q \leq \kappa + r_s$ , практически не меняются с варьированием размеров закрытой поры  $M_y = M_z$  (рис. 3а, 3б) и  $M_x$  (рис. 3в, 3г) и потенциала боковых стенок  $Q_{yz}$  (кривые 3 и 4 на рис. 3е). Профили плотности в переходных областях флюида с твердым телом имеют монотонный вид. Высокие потенциалы  $Q_{x1} = 1.5$  и 4.5 (кривые 1 и 2 соответственно на рис. 3д и 3е) приводят к увеличенной плотности и внутреннего давления у стенки по сравнению с жидкостью, а

плотности  $Q_{x2} = 0$  и  $-3$  (кривые 1 и 2 соответственно на рис. 3д и 3е) – к заниженной плотности и внутреннего давления у стенки по сравнению с паром. Потенциал  $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$  (кривая 3) дает плотность у левого основания ниже плотности жидкости, а у правого основания плотность выше плотности пара.

#### Диаграммы с изолиниями плотности

На рис. 4 показаны диаграмма с изолиниями локальных плотностей (кривые с символами-квадратами) в сечении закрытой поры с малой высотой  $M_x = 57$  и малыми основаниями  $M_y = M_z = 30$  вдоль середины одной из боковых сторон  $r_z = r_s + 1$  при температуре  $\tau = 0.82$ . У каждой изолинии по центру оси ординат подписана своя плотность. На оси абсцисс на рис. 4 отложен порядковый номер монослоя  $q$ , подобно рис. 3 отсчитываемый от левого основания параллелограмма,  $q = 1 - r_s$ , до правого основания параллелограмма,  $q = \kappa + r_s$ . На оси ординат отложен порядковый номер монослоя  $h$ , отсчитываемый от одной боковой стороны параллелограмма,  $h = 1$ , через центр поры  $r_s + 1 \leq h \leq r_s + 2$  и до противоположной боковой стороны параллелепипеда  $h = 2(r_s + 1)$ . Тонкие сплошные прямые проведены на уровнях монослоев  $q = 1, q = \kappa$  и  $h = r_s + 1, h = r_s + 2$ , лежащих на расстоянии  $r_s + 1$  от соответствующей стенки. Жирной кривой с символами-звездами на рис. 4 отмечена эквимолекулярная поверхность, каждая точка которой определяется по выражению (5) внутри монослоя  $h$ .

Рис. 4а построен для поры с разницей в потенциалах стенок  $Q_{yz} = 0.3, Q_{x1} = 1.5, Q_{x2} = 0$ . Рис. 4б – для поры с общим для всех стенок потенциалами  $Q_{yz} = Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$ . Рис. 4в – для поры с общим на основаниях параллелепипеда потенциалами  $Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$  и потенциалом на боковых стенках  $Q_{yz} = 0.4$ .

Изолинии плотности на диаграммах на рис. 4 дают представление о форме фаз в закрытой поре. На рис. 4а потенциал у левого основания параллелепипеда  $Q_{x1} = 1.5$  создает сильное поле для жидкости слева, вследствие чего жидкость смачивает основание параллелепипеда, а потенциал у правого основания параллелепипеда  $Q_{x2} = 0$  создает крайне слабое поле для пара справа, так что пар подобно жидкости “растекается” по противоположному основанию поры.

На рис. 4б наоборот потенциал у левого основания параллелепипеда  $Q_{x1} = 0.3$  создает силы притяжения молекулами поверхности твердого тела, слабее, чем притяжение молекул жидкости, в результате чего жидкость слева уже не смачивает соответствующее основание поры. При этом то же значение потенциала  $Q_{x2} = 0.3$  основания

справа приводит к концентрации вещества по сравнению с плотностью пара, и мы наблюдаем отделение пузырька пара от соответствующего основания поры.

При этом для обоих полей рис. 4а, 4б использовался потенциал для боковых стенок параллелепипеда  $Q_{yz} = 0.3$ , который, как сказано в предыдущем абзаце, приводит к преобладанию межмолекулярных сил вещества в поре над потенциалом боковых стенок. Таким образом, на обоих полях рис. 4а, 4б эквимолекулярная поверхность имеет форму выпуклого мениска, т.е. жидкость не смачивает боковые стенки. При этом эквимолекулярная поверхность образует острый угол  $\gamma_1$  с боковыми стенками поры в первом от них монослое  $h = 1$ .

Увеличение потенциала боковых стенок поры до  $Q_{yz} = 0.4$  (рис. 4в) приводит к росту сил притяжения молекулами поверхности твердого тела со стремлением к образованию адсорбционной пленки, которая была рассмотрена в [38, 39]. Данная пленка в виде изолинии высокой плотности вдоль всей боковой стенки еще отсутствует на рис. 4в в виду невысокого потенциала  $Q_{yz} = 0.4$ . Однако признаком ее скорого появления является то, что на эквимолекулярной линии в четвертом монослое  $h = 4$  от боковой стенки появился наклон с тупым углом  $\gamma^*$ . Последнее указывает на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность.

#### ПН трех двухфазных границ

Относительно точек эквимолекулярной поверхности на рис. 4 рассчитываются по выражению (4) локальные значения ПН жидкость–пар  $\sigma_{h,k}$ ,  $k = r_s + 1$ . На рис. 5 показан профиль локальных значений ПН жидкость–пар  $\sigma_h = \sigma_{h,r_s+1}$  от второго монослоя  $h = 2$  от боковой стенки параллелепипеда до центра поры  $h = r_s + 1$ . Значения ПН нормированы на ПН жидкость–пар в неограниченной системе  $\sigma_{lv}(b)$ . Кривая 1 – пора с макроскопическими сторонами  $M_x$  и  $M_y = M_z$ . Кривая 2 – пора с макроскопической высотой  $M_x$ , малыми основаниями  $M_y = M_z = 30$ . Кривая 3 – пора с малой высотой  $M_x = 57$  и малыми основаниями  $M_y = M_z = 30$ . Кривые 1, 2 и 3 построены для поры с разницей в потенциалах стенок  $Q_{yz} = 0.3, Q_{x1} = 1.5, Q_{x2} = 0$ . Кривые 4 и 5 построены для поры с малой высотой  $M_x = 57$  и малыми основаниями  $M_y = M_z = 30$ . Кривая 4 – пора с общим для всех стенок потенциалами  $Q_{yz} = Q_{x1} = Q_{x2} = 0.3$ . Кривая 5 – пора с общим на основаниях параллелепипеда потенциалами  $Q_{x2} = 0.3, Q_{x1} = 0.3$  и потенциалом на боковых стенках  $Q_{yz} = 0.4$ .

Таблица 2. ПН трех двухфазных границ и контактный угол

$M_x$	$M_y = M_z$	$\kappa_0$	$Q_{x1}$	$Q_{x2}$	$Q_{yz}$	$\sigma_{lv}^*/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{lv}^{av}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sl}/\sigma_{lv}(b)$	$\sigma_{sv}/\sigma_{lv}(b)$	$\text{tg } \gamma_1$	$\text{tg } \gamma^*$
$10^6$	$10^6$	10	1.5	0	0.3	1	1	-12.6379	0.0698	2.002	—
$10^6$	30	6	1.5	0	0.3	0.7799	0.7799	-12.6388	0.0701	4.083	—
57	30	7	1.5	0	0.3	0.8356	0.8296	-12.6857	0.0708	3.728	—
57	30	7	0.3	0.3	0.3	0.8432	0.8360	-0.0067	-0.3596	3.728	—
57	30	6	0.3	0.3	0.4	1.0168	1.0530	0.0050	-0.3439	3.844	-9.048

Крайние левые точки на рис. 5 – ПН жидкость–пар во втором монослое ( $h = 2$ ) от боковой стенки параллелепипеда. Крайние правые точки – ПН жидкость–пар в центре поры ( $h = 6$ ). На кривой 1 для поры с макроразмерами всех стенок правая крайняя точка лежит на уровне ПН жидкость–пар  $\sigma_{lv}(b)$  в неограниченной системе. Сужение основания поры (переход к кривой 2) приводит к росту ПН у стенки  $h = 2$  в результате существенного роста давления в системе, но при этом наблюдается уменьшение ПН в остальных монослоях, включая центр поры, вследствие искривления паро-жидкостного мениска, что компенсирует рост давления. Уменьшение длины поры (переход к кривой 3) приводит к равномерному сдвигу ПН к большим значениям по всей ширине поры в результате существенного роста давления в системе. Рост разницы потенциалов на основаниях поры (переход к кривой 4) едва заметно изменил ПН. Рост потенциала на боковых стенках (переход к кривой 5) существенно повысил ПН жидкость–пар, причем ПН во всех точках, где действует потенциал поля боковой стенки  $h \leq r_s$ , превышает ПН в центре поры в виду увеличения концентрации вещества в приповерхностной области.

По выражению (6) получаем усредненное значение ПН  $\sigma_{lv}^{av}$  жидкость–пар по ширине поры. В табл. 2 приведены нормированные значения ПН жидкость–пар в центре поры  $\sigma_{lv}^*$ , усредненного ПН жидкость–пар  $\sigma_{lv}^{av}$ , ПН твердое тело–жидкость  $\sigma_{sl}$  и твердое тело–пар  $\sigma_{sv}$ , а также контактные углы  $\gamma_1$  и  $\gamma^*$  при параметрах системы  $M_x$ ,  $M_y = M_z$ ,  $\kappa_0$ ,  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  и  $Q_{yz}$ , рассмотренных для рис. 4.

Получено, что уменьшение основания поры  $M_y = M_z$  при макроразмерах ее высоты  $M_x$  уменьшает ПН жидкость–пар и увеличивает по модулю ПН с твердым телом (твердое тело–жидкость и твердое тело–пар). Уменьшение высота поры  $M_x$  при малых размерах ее основания  $M_y = M_z$  увеличивает по модулю все три типа ПН. Уменьшение разности потенциалов  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  на противоположных основаниях поры увеличивает ПН жидкость–пар, уменьшает по модулю ПН твердое тело–жидкость, а ПН твердое тело–пар при этом

меняет знак. Увеличение потенциала боковых стенок поры  $Q_{yz}$  увеличивает ПН жидкость–пар до значений, превышающих значение в неограниченной системе, уменьшает по модулю ПН твердое тело–пар, а также меняет знак ПН твердое тело–жидкость.

Причины роста и падения ПН жидкость–пар были рассмотрены выше в комментариях к рис. 5. Значения ПН с твердым телом (твердое тело–жидкость и твердое тело–пар) растут по модулю при уменьшении размеров системы в результате роста внутренних давлений в фазах при практически неизменных внутренних давлениях в приповерхностной области. При варьировании потенциалов стенок поры ПН с твердым телом убывает, если уменьшается перепад плотности в области твердое тело–флюид (жидкость/пар). Отрицательные значения ПН с твердым телом свидетельствуют о том, что в приповерхностных областях внутренние давления выше, чем внутренние давления в фазах (см. рис. 3б, 3г, 3е), что напрямую коррелирует с плотностью в приповерхностных областях и в фазах (см. рис. 3а, 3в, 3д).

Таким образом, положительные значения ПН твердое тело–жидкость говорят о несмачивании соответствующего основания поры жидкостью, а отрицательные значения ПН твердое тело–жидкость – о смачивании. Наоборот, отрицательные значения ПН твердое тело–пар говорят об отделении пузырька пара от соответствующего основания поры, а положительные значения ПН твердое тело–пар – о “растекании” пузырька пара на соответствующем основании поры.

В табл. 2 показаны значения тангенса контактного угла  $\gamma_1$  паро-жидкостного мениска у стенки поры в первом монослое. Данный угол  $\gamma_1$  растет с уменьшением основания поры  $M_y = M_z$  и ростом высоты поры  $M_x$ . Контактный угол  $\gamma_1$  практически не меняется с изменением потенциалов оснований  $Q_{x1}$  и  $Q_{x2}$  и растет с ростом потенциала боковых стенок  $Q_{yz}$ .

В случае последнего набора параметров с  $Q_{yz} = 0.4$  в табл. 2 паро-жидкостной мениск по мере удаления от боковой стенки в четвертом монослое меняет сторону наклона и тангенс угла  $\gamma^*$  меняет знак.

Наклон угла  $\gamma^*$  обусловлен ростом потенциала  $Q_{yz}$ , т.е. ростом сил притяжения молекулами поверхности твердого тела по сравнению с межмолекулярными силами вещества в закрытой поре, и указывает, как было отмечено в комментариях к рис. 4, на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность. Угол  $\gamma^*$  паро-жидкостного мениска более подробно рассмотрен в статьях [38, 39].

Для первых 4 наборов параметров с  $Q_{yz} = 0.3$  из табл. 2 (строчки под номерами 1–4) паро-жидкостный мениск не меняет сторону своего наклона вследствие малого  $Q_{yz}$ , поэтому для них приведены только значение  $\gamma_1$ , а на месте угла  $\gamma^*$  стоят прочерки.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В закрытой поре в форме прямоугольного параллелепипеда из условия однородности фаз выделены границы сосуществующих фаз жидкости и пара с переходными областями жидкость–твердое тело, пар–твердое тело и жидкость–пар шириной  $k_0$ . Переходные области флюида с твердым телом рассматривались постоянной ширины, равной  $r_s$ . Ширина переходной области жидкость–пар  $k_0$  определялась из условия минимума свободной энергии. Получено, что ширина  $k_0$  убывает с уменьшением площади оснований параллелограмма поры, с ростом высоты параллелограмма, с увеличением разности потенциалов на противоположных основаниях поры и уменьшением потенциала боковых стенок.

Рассчитаны критические параметры флюида в закрытых порах в форме прямоугольного параллелепипеда. Получено убывание критической температуры с уменьшением размера пор и ростом потенциала стенок пор.

Выделение трех двухфазных границ флюида в закрытой поре и их унифицированное описание, в том числе оценка ПН на границе трех фаз: жидкость–пар, твердое тело–жидкость и твердое тело–пар, проводится на основе анализа молекулярных распределений флюида на базе МРГ, которая обеспечивает равнозначный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела.

Построены зависимости от размеров закрытой поры в форме параллелепипеда и потенциала ее стенок значений ПН жидкость–пар  $\sigma_{lv}$ , твердое тело–жидкость  $\sigma_{sl}$  и твердое тело–пар  $\sigma_{sv}$ . Получено, что ПН жидкость–пар  $\sigma_{lv}$  убывает при тех же условия, описанных выше, при которых убывает ширина переходной области жидкость–пар  $k_0$ . ПН твердое тело–жидкость  $\sigma_{sl}$  и твердое тело–пар  $\sigma_{sv}$  растет по модулю с уменьшением размеров поры и является знакопеременной функцией от

значений потенциала стенок: сильные потенциалы стенок приводят к отрицательным значениям  $\sigma_{sl}$  и  $\sigma_{sv}$ , а слабые потенциалы, наоборот, дают положительные  $\sigma_{sl}$  и  $\sigma_{sv}$ . Положительные значения  $\sigma_{sl}$  и  $\sigma_{sv}$  говорят о несмачивании основания поры жидкостью и о “растекании” пузырька пара на основании поры соответственно. А отрицательные значения  $\sigma_{sl}$  и  $\sigma_{sv}$  о смачивании основания поры жидкостью и об отделении пузырька пара от основания поры

В целом, было получено, что с уменьшением характерных размеров системы, критическая температура снижается, а давление, химпотенциал и значения ПН флюида с твердым телом растут. ПН жидкость–пар с уменьшением площади оснований пор (т.е. при сужении поры) убывает, а при уменьшении высоты поры ПН жидкость–пар растет. Последний факт совпадает с полученным ранее результатом для капли в изолированной сферической поре [37].

Использованная модель флюида в закрытой поре позволяет изучить границу трехфазного контакта на микроскопической шкале, дающей угол контакта  $\gamma_1$  как функцию от ширины поры и потенциала ее стенок. Значение  $\gamma_1$  получено по углу наклона эквимолекулярной поверхности жидкость–пар у самой стенки поры. Получено, что величина  $\gamma_1$  растет при тех же условия, описанных выше, при которых убывает ширина переходной области жидкость–пар  $k_0$  и убывает ПН жидкость–пар  $\sigma_{lv}$ .

В случае сильного потенциала поля боковых стенок наблюдается образование пленки из адсорбированного флюида с близкой к однородной плотностью. В процессе образования пленки у боковых стенок поры появляется двойной изгиб эквимолекулярной поверхности, когда тангенс угла наклона мениска у стенки  $\gamma_1$  противоположен по знаку углу наклона паро-жидкостного мениска ближе к центру поры  $\gamma^*$ . Последнее указывает на тенденцию к образованию вогнутого мениска, когда жидкость смачивает поверхность.

Проведенные расчеты показывают, что микроскопическая модель позволяет определять трехфазные контактные углы на микроуровне непосредственно из знания потенциальных функций и молекулярных распределений молекул без использования данных о поверхностных натяжениях, активно используемых в термодинамических построениях [3–5, 16–19, 25].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лыков А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.
2. *Carman P.C.* Flow of Gases through Porous Media. London: Butterworths, 1956.
3. *Рачинский В.В.* Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
4. *Радушкевич Л.В.* Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
5. *Чизмаджев Ю.А. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
6. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
7. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
8. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1984.
9. *Мэйсон Э., Малинаускас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
10. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
11. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
12. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.*, Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017).
13. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
14. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
15. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Части 1 и 2. Ленинград: изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
16. *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 0. 12. P. 3182.
17. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc., Publ., 1963. + Part 2. 1964.
18. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. Publ., 1964.
19. *Gross D.H.E.* Microcanonical thermodynamics: Phase transitions in "Small" systems. Lecture Notes in Physics. V. 66. Singapore: World Scientific, 2001. 269 p.
20. *Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 74.
21. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 7. С. 1301.
22. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 3. С. 551.
23. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
24. *Петрий О.А., Цирлина Г.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
25. *Naruta M., Date M.* // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
26. *Daniel M.-C., Austric D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
27. *Naruta M.* // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
28. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А.* // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2215.
29. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. с. 47.
30. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
31. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, нанонструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
32. *Суздаев И.П.* Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: Красанд, 2011. 475 с.
33. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin–Heidelberg–New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
34. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Известия Академии наук. Сер. Химич. 2008. № 1. С. 18.
35. *Полухин В.А., Ватолин Н.А.* Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2011. 463 с.
36. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018).
37. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 52. С. 451.
38. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
39. *Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 563–569.
40. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. (*Volmer M.*, Kinetik der Phasenbildung. Verlag TheodorSteinkopff, Dresden, 1939).
41. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
42. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
43. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. (*Rowlinson J.S., Widom B.* Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon-Press, 1982.)
44. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.*, Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991).
45. *Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
46. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Изв. РАН. Сер. химич. 2008. № 1. С. 18.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2:544.272

### АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ С ДЕФЕКТАМИ СТЕКЛООБРАЗНОГО ТИПА: МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ И ТЕРМОДИНАМИКА

© 2021 г. С. В. Шевкунов\*

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия*

*\*e-mail: shevk54@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Компьютерное моделирование осаждения молекул водяного пара на твердой подложке при температуре 260 К выполнено методом Монте-Карло. Сравнительные расчеты проведены для базовой грани кристалла йодистого серебра с идеальной кристаллической решеткой и на той же поверхности с нарушениями кристаллического порядка стеклообразного типа. Термодинамические характеристики получены статистико-механическим расчетом с учетом всех межмолекулярных корреляций высоких порядков. Адсорбционные кривые, свободная энергия, работа образования, энтропия и энтальпия адсорбции вычислены методом биканонического статистического ансамбля. Дефекты стеклообразного типа приводят к существенному вытягиванию адсорбционной кривой в сторону низких давлений пара, при этом дефекты делают адсорбат термодинамически устойчивым. Усиление нарушений сопровождается последовательной трансформацией адсорбционной кривой. Пятна мономолекулярной пленки после введения дефектов распадаются на молекулярные кластеры, размеры которых обратимым образом следуют за вариациями давления пара. Форма адсорбционной кривой, поведение энтропии и свободной энергии поглощения пара позволяют судить о наличии на поверхности подложки дефектов, и их плотности.

DOI: 10.31857/S0044185621040215

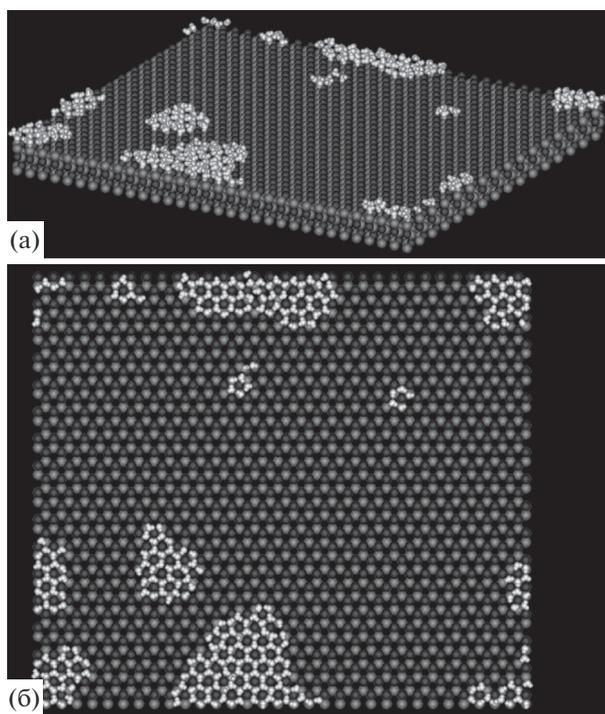
#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов защиты твердых поверхностей от воздействия окружающей среды являются стеклообразные покрытия [1–4]. Пленки такого рода способны замедлить деградацию материалов в несколько раз и более. Защитные свойства пленок и их прочность зависят от множества факторов, среди которых не последнюю роль играет их адсорбционная способность, способность отталкивать или удерживать молекулы агрессивных паров, среди которых особый интерес в приложениях представляют пары воды.

Поверхности со стеклообразной структурой представляют повышенный интерес в связи с поиском эффективных, экологически безопасных и недорогих стимуляторов нуклеации паров воды в естественной атмосфере. Со времен пионерских работ Воннегута [5] йодистое серебро ( $\beta$ -AgI) в форме аэрозоля известно как наиболее активный агент нуклеации паров воды при отрицательных температурах шкалы Цельсия [6–12]. Аномальные льдообразующие свойства йодистого серебра связывают с его кристаллической структурой, которая по своим параметрам близка к структуре льда Ih. В то же время поверхность макроскопи-

ческого кристалла йодистого серебра во взаимодействии с водой не проявляет каких-либо аномальных свойств, умеренно смачивается и в воде не растворяется. Общепринятого объяснения аномальных адсорбционных свойств йодистого серебра до сих пор не найдено. По всей видимости, не последнюю роль здесь играют поверхностные дефекты, обеспечивающие удержание влаги на поверхности частиц на начальной стадии поглощения, когда количество адсорбированного материала остается недостаточным для кристаллизации в лед.

Аэрозоль йодистого серебра приготавливают сублимацией кристаллов в пламени ацетоновых горелок или в выхлопных газах пиропатронов, подвешиваемых к фюзеляжу самолета [13, 14]. В результате сублимации и резкого охлаждения, в зависимости от режима приготовления образуются аэрозольные частицы, которые в свою очередь служат центрами нуклеации паров воды. Быстрое остывание поверхности частиц увеличивает вероятность образования на ней наряду с точечными дефектами также и пространственно протяженных нарушений, переходящих в стекловидные формы. Хотя стекловидная поверхность напря-



**Рис. 1.** Компьютерные изображения фрагмента базовой грани кристаллической поверхности  $\beta$ -AgI размером в одну ячейку периодичности с катионами серебра в поверхностном слое на субмолекулярной стадии адсорбции паров воды при температуре 260 К: (а) вид под углом к поверхности адсорбции, (б) вид в направлении, перпендикулярном к поверхности.

мую не стимулирует кристаллизацию воды, она способна влиять на способность поверхности удерживать или наоборот отталкивать воду на начальной стадии, еще до кристаллизации в лед.

Если молекулярные механизмы взаимодействия паров с бездефектными кристаллическими поверхностями [15–24], включая поверхность йодистого серебра [25–27] и наноструктурированными подложками [28, 29], а также в микропорах [30, 31] последнее время интенсивно исследовались методами компьютерного моделирования, аналогичные исследования для поверхностей стеклообразного типа малочисленны [32], и совершенно отсутствуют данные для поверхностей промежуточного типа. Представленная работа является попыткой заполнить это пробел. Целью исследования является изучение характерных особенностей, общих для кристаллов со структурой, комплементарной структуре льда. В первую очередь предстоит выяснить, как нарушение комплементарной структуры поверхности влияет на ее адсорбционные свойства, происходит ли это при усилении таких нарушений последовательно или пороговым образом, как молекулярная структура адсорбата связана с его термодинамическими свойствами и как стеклообразная по-

верхность влияет на термодинамическую устойчивость адсорбата.

## ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

Компьютерное моделирование осаждения молекул водяного пара на базовой грани кристалла  $\beta$ -AgI (см. изображение элементарной ячейки на рис. 1 в [33]) выполнено методом Монте-Карло в биканоническом статистическом ансамбле (БСА) [34–38]. Метод БСА относится к эталонным. Для заданных межмолекулярных взаимодействий статистико-механическая часть задачи решается в методе БСА принципиально точно. С помощью программного генератора случайных чисел моделируются два случайных марковских процесса блужданий по конфигурациям (микросостояниям) системы, содержащих  $n$  и  $n - 1$  молекул и переходами между ними, гарантирующими распределение большого канонического статистического ансамбля [39]. Разность в свободной энергии между состояниями с  $n$  и  $n - 1$  молекулами рассчитывается через отношение частот реализации этих состояний в процессе блужданий по конфигурациям. Расчет производится для серии опорных значений  $n$  с последующей интерполяцией полученных разностей кубическими сплайнами для численного интегрирования и построения зависимостей свободной энергии как функции  $n$ . Из полученных таким образом зависимостей вычисляются остальные термодинамические характеристики, в том числе работа адсорбции и энтропия.

Метод БСА позволяет выполнить расчет, как в устойчивых, так и в неустойчивых равновесных состояниях, отвечающих барьерам свободной энергии. Исследование подбарьерных областей делает возможным прогноз метастабильных состояний и гистерезисных явлений. Все действия по численной обработке результатов, в том числе их графическое представление, запрограммированы и выполняются в автоматическом режиме, что исключает погрешности, связанные с субъективным фактором.

В расчетах равновесных средних для каждого значения  $n$  генерировались случайные процессы длиной 30 млн шагов, из которых 6 млн представляли собой попытки сдвинуть и изменить ориентацию случайным образом выбранной молекулы, а остальные 24 млн – попытки добавить или изъять из системы молекулу. Попытки первого типа завершались удачей с частотой 50–60%, а второго типа – 0.1%. Первая половина шагов исключалась из расчета средних. Для построения зависимостей от количества адсорбата применялась процедура последовательного наращивания величины  $n$  с построением исходного микросостояния на основе достигнутого в предыдущем сеансе

расчетов. Данная процедура позволяет существенно сократить расход вычислительных ресурсов на термализацию системы.

Из соображений преемственности, в представленных расчетах, как и в [33], для описания элементарных взаимодействий применена модель [40], дополненная поляризационными взаимодействиями с подложкой и взаимодействиями индуцированных диполей. Парные взаимодействия между молекулами воды  $U_{pair}^{w-w}$  описываются пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинжера [41, 42]. Здесь и далее, для краткости электростатические формулы представлены без характерного для международной системы Si множителя  $1/4 \pi \epsilon_0$ .

Электростатическое взаимодействие молекул воды с ионами кристаллической решетки  $U_{coul}^{I-W}$  записывается в виде суммы кулоновских взаимодействий четырех точечных зарядов модели ST2 молекул воды  $q_k$  и зарядов ионов  $Q_0^n$ :

$$U_{coul}^{I-W} = \sum_{i,n} \left[ \sum_{k=1}^{k=4} \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|} q_k \right], \quad (1)$$

где  $Q_0^n$  – точечный заряд в центре  $n$ -го иона, а  $\mathbf{x}_0^n$  – его координата. Энергия поляризации молекул, расположенных в точках  $\mathbf{r}_0^i$ , в поле ионов записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{pol}^{W-I} = -\frac{1}{2} \alpha_w \sum_i \left[ \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i) \right]^2, \quad (2)$$

где  $\alpha_w$  – изотропная поляризуемость молекулы воды,  $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i)$  – напряженность электрического поля  $n$ -го иона в точке  $\mathbf{r}_0^i$ , где находится  $i$ -я молекула:

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n). \quad (3)$$

Энергия поляризации молекул в поле других молекул в неявной форме уже содержится в модели ST2. Поэтому в явной форме учитывается только энергия индуцированных полей подложки на молекулах диполей  $\mathbf{p}_j^{ind}$  с электрическим полем молекул  $\mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j)$ , которая представляет собой сумму по всем молекулам:

$$U_{ind,perm}^{W-W} = -\sum_j \mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) \mathbf{p}_j^{ind}. \quad (4)$$

Поле молекул в точке  $\mathbf{r}_0^j$ , где расположена  $j$ -ая молекула

$$\mathbf{E}^W(\mathbf{r}_0^j) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^4 \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \quad (5)$$

а дипольный момент  $j$ -ой молекулы, индуцированный полем ионов, включает сумму по всем ионам:  $\mathbf{p}_j^{ind} = \alpha_w \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^j)$ .

Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{ind,ind}^{W-W} = \sum_{i < j} \left[ \frac{(\mathbf{p}_i^{ind} \mathbf{p}_j^{ind})}{(r_{ij})^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_i^{ind} \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j^{ind} \mathbf{r}_{ij})}{(r_{ij})^5} \right]. \quad (6)$$

Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионами и молекулами представлено в форме потенциала Леннард–Джонса

$$U_{LD}^{I-W} = \sum_n \sum_i 4 \epsilon_n \left( \left[ \frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^6 \right), \quad (7)$$

где  $R_{ni} = |\mathbf{r}_0^i - \mathbf{x}_0^n|$  – расстояние между центром  $n$ -го иона и атомом кислорода  $i$ -ой молекулы.

Энергия поляризации ионов в поле других ионов и поле молекул получается суммированием по всем ионам:

$$U_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} (\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) + \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2, \quad (8)$$

где  $\alpha_m^I$  – поляризуемость  $m$ -го иона. Поле остальных ионов в точке  $\mathbf{x}_0^m$ , где расположен центр  $m$ -го иона, рассчитывается по формуле

$$\mathbf{E}^I(\mathbf{x}) = \sum_{n \neq m} \left[ \frac{Q_0^n (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n|^3} \right]. \quad (9)$$

Выражение (8) можно переписать в виде

$$U_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} ((\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2 + (\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m))^2 + 2\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m)). \quad (10)$$

Поскольку ионы кристаллической решетки фиксированы в пространстве, постоянное слагаемое  $(\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m))^2$  в (10), относящееся к внутренней энергии кристаллической решетки, не влияет на вероятности переходов между микросостояниями и поэтому исключалось из гамильтониана взаимодействия молекул с подложкой. Из-за взаимной компенсации вкладов противоположных знаков знакопеременный член  $2\mathbf{E}^I(\mathbf{x}_0^m) \mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m)$  вносит в сумму (10) относительно малую величину и в целях экономии вычислительных ресурсов также из расчетов исключался. Таким образом, использовалась сокращенная форма записи энергии поляризации:

$$\tilde{U}_{pol}^{I-(WI)} = -\sum_m \frac{\alpha_m^I}{2} ((\mathbf{E}^W(\mathbf{x}_0^m))^2). \quad (11)$$

Полный гамильтониан взаимодействий представляет сумму членов (1)–(13):

$$U^{tot} = U_{pair}^{W-W} + U_{coul}^{I-W} + U_{LD}^{I-W} + U_{pol}^{W-I} + U_{ind,perm}^{W-W} + U_{ind,ind}^{W-W} + \tilde{U}_{pol}^{I-(WI)}. \quad (12)$$

Численные значения параметров в потенциале взаимодействия ионов с молекулами воды совпадают с таковыми в [33, 40]: поляризуемость молекулы воды  $\alpha_w = 1.44 \text{ \AA}^3$ , эффективный заряд иона  $\text{Ag}^+$  в кристалле равен  $Q_0^+ = 0.6 \times e = +0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ , параметры потенциала Леннард–Джонса  $\epsilon_0^+ = 0.38027 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $\sigma_+ = 3.17 \text{ \AA}$ , поляризуемость иона  $\alpha_+^I = 2.40 \text{ \AA}^3$ ; аналогичные значения для иона  $\Gamma^-$  составляют  $Q_0^- = -0.6 \times e = -0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ , а также  $\epsilon_0^- = 0.43241 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ ,  $\sigma_- = 3.34 \text{ \AA}$  и  $\alpha_-^I = 6.43 \text{ \AA}^3$ .

Для предотвращения краевых эффектов в плоскости адсорбции накладывались периодические граничные условия. Ячейка периодичности прямоугольной формы имела размеры  $12.692 \times 14.656 \text{ нм}$  или  $32 \times 32$  кристаллографических слоя. В плоскости адсорбции дальние взаимодействия между молекулами и молекул с кристаллической решеткой бесконечной подложки суммировались двумерным методом Эвальда представляющим собой разложение электрического поля системы в ряд Фурье [42, 43]. Длинноволновая часть суммируется в пространстве волновых чисел, а коротковолновая в координатном пространстве. Кроме электрического поля, методом Эвальда суммировались также и поляризационные взаимодействия [44]. В форме заранее рассчитанных и табулированных поправок учитывались дисперсионные взаимодействия с ионами кристаллической решетки в пределах шести слоев ячеек вокруг основной ячейки периодичности. В явной форме учитывались взаимодействия молекул со всеми ионами на глубину в шесть кристаллографических слоев. В расчетах с дефектами стеклообразного типа рандомизации подвергались первые два поверхностных слоя подложки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**А. Структурирование адсорбата на идеальной кристаллической поверхности.** На компьютерных изображениях идеальной кристаллической поверхности базовой грани кристалла  $\beta\text{-AgI}$  в контакте с парами воды при достижении порогового значения давления наблюдается быстрое формирование и рост двумерных кластеров молекул воды — пятен мономолекулярной пленки с ярко выраженной гексагональной структурой, напоми-

нающей пчелиные соты, органически вписывающейся в гексагональную структуру поверхности кристалла. При более детальном рассмотрении выясняется, что пленка двухслойная и состоит из молекул, располагающихся на двух уровнях с разностью по высоте над адсорбирующей поверхностью, измеряемой долями ангстрема. Пленка удерживается на поверхности за счет связующих взаимодействий атомов водорода молекул воды, проникающих в сторону анионов йода второго кристаллографического слоя, при этом взаимодействие молекул с катионами серебра первого кристаллографического слоя в целом отталкивающее. Связующее взаимодействие со вторым слоем более сильное, чем разрушающее взаимодействие с первым слоем. Разность между ними по абсолютной величине энергии на порядок меньше каждого из них. За счет этой разницы в пользу связующих взаимодействий и происходит удержание пленки на поверхности.

В идеальной структуре целостность шестизвенных колец в пленке обеспечивается за счет шести водородных связей между соседями по кольцу. Из оставшихся шести атомов водорода три задействованы в образовании водородных связей с соседними кольцами в качестве доноров и еще три — в сцеплении с анионами второго кристаллографического слоя адсорбирующей поверхности. В сцеплении с соседними кольцами действуют также три водородные связи, в которых молекулы исходного кольца выступают в качестве акцепторов водородных связей.

Данная конструкция, несмотря на свою внешнюю схожесть с кристаллической, не может в полном смысле этого слова быть отнесена к кристаллу по двум причинам: пленка в отсутствие подложки неустойчива и под действием тепловых флуктуаций разрушается, при наращивании толщины пленки следующие слои не образуют достаточно прочных сцеплений с первым слоем, что необходимо для построения устойчивого трехмерного кристалла.

Идеальная структура даже при отрицательных температурах шкалы Цельсия подвержена частым нарушениям в ориентационном порядке молекул. В процессе теплового движения молекулы обмениваются своими функциями: те, что обеспечивали сцепление с подложкой, образуют связи с соседними циклами и наоборот. Образующиеся точечные дефекты беспорядочно мигрируют в пленке, нарушая дальний порядок, свойственный кристаллам. Иногда шестизвенные циклы теряют одно звено и становятся пятизвенными, чаще это происходит на краях пятен. Несмотря на гексагональную симметрию базовой грани кристалла, пятизвенным одиночным циклам отвечает более низкая свободная энергия, чем одиночным шестизвенным. Свое преимущество шестиз-

венные циклы получают только в составе достаточно крупных фрагментов пленки, являясь, таким образом, результатом коллективных взаимодействий.

Поверхность мономолекулярной пленки может обладать гидрофобными свойствами, о чем свидетельствует осциллирующий характер зависимости свободной энергии пленки от ее толщины [44, 45], а также полученное методом молекулярной динамики, по всей видимости, метастабильное состояние не растекающейся микрокапли, лежащей на поверхности подобного рода пленки в [46]. Гидрофобность препятствует росту пленки в толщину, и следующие слои образуются не раньше, чем вся адсорбирующая поверхность покрывается сплошным мономолекулярным слоем. Поскольку мономолекулярная пленка покрывает адсорбирующую поверхность уже при экстремально низких давлениях пара, каковые в обыденном смысле относятся к чрезвычайно сухой естественной атмосфере, лабораторные измерения угла смачивания в контакте с кристаллом будут относиться не к контакту с кристаллом как таковым, а к контакту с покрывающей его мономолекулярной пленкой воды. Измерение истинного значения угла смачивания на поверхности такого кристалла представляет непростую задачу, так как область, прилегающая к контакту жидкой воды с кристаллом, оказывается постоянно наполненной парами воды, испаряющимися с поверхности жидкости. Плотность паров в этой области динамически поддерживается на высоком уровне, достаточном для формирования на поверхности кристалла мономолекулярной пленки. По всей видимости, на границе жидкой объемной фазы с пленкой возможно формирование метастабильных состояний, которые приведут к разбросу измеренных значений угла смачивания в зависимости от условий измерений. Данное обстоятельство необходимо учитывать при интерпретации результатов прямых измерений.

Гидрофобность пленки воды, растущей на адсорбирующей поверхности со структурой, комплементарной структуре льда, объясняется дефицитом на ее поверхности свободных атомов водорода, способных обеспечить сцепление со следующими слоями адсорбата. Дефицит незадействованных доноров водородных связей является причиной гидрофобности пленки и ее относительной устойчивости: для разрушения пленки требуется совершить большую работу, чем оторвать ее от поверхности целиком.

Как и пленка графена [47, 48], мономолекулярная пленка воды на поверхности кристалла йодистого серебра демонстрирует структуру, напоминающую пчелиные соты, однако, несмотря на внешнюю схожесть, последняя качественно

отличается от графена. Пленка графена не нуждается во внешних поддерживающих полях, как в случае водяной пленки, и сохраняет устойчивость даже в условиях умеренных деформаций: например, ее можно свернуть в нанотрубку [49].

Устойчивость пленки графена обеспечивается валентными связями между атомами углерода. Ввиду сферической симметрии атомов, говорить об ориентационной упорядоченности здесь не приходится. В водяной пленке действуют узконаправленные водородные связи, а мигрирующие множественные дефекты в ориентационном порядке являются характерной чертой, не позволяющей отнести это формирование к кристаллам в их традиционном понимании.

Пятна мономолекулярной пленки на адсорбирующей поверхности представляют собой газ из двумерных кластеров. Края пятен играют роль поверхности зародышей конденсированной фазы. Тенденция к слиянию мелких кластеров в более крупные свидетельствует о положительной свободной энергии на краях пятен. По аналогии с поверхностным натяжением в классической теории капиллярности, здесь естественно оперировать понятием “линейного натяжения” — избыточной свободной энергии на краях пятен. Положительная избыточная свободная энергия на краях влечет нелинейную зависимость свободной энергии пятен от их размера и максимум на зависимости работы образования. В приближении сплошных сред свободная энергия пятна молекулярной пленки зависит от числа молекул  $n$  в ней как

$$F_{cl}(n, T) = a(T)n + b(T)n^{1/2}. \quad (13)$$

Первое слагаемое в (1) представляет собой свободную энергию внутренней области пятна, а второе — избыточную положительную ( $b(T) > 0$ ) свободную энергию на краях. Работа образования пятна из пара с температурой  $T$  давлением  $p$  и химическим потенциалом молекул  $\mu(p, T)$ , равная

$$A_{cl}(n, p, T) = F_{cl}(n, T) - n\mu(p, T) = (a(T) - \mu(p, T))n + b(T)n^{1/2}, \quad (14)$$

имеет в точке  $n = \left( \frac{b(T)}{2(\mu(p, T) - a(T))} \right)^2$  максимум  $\left( \frac{\partial^2 A_{cl}(n, p, T)}{\partial n^2} < 0 \right)$ , отвечающий критическому размеру пятна  $n^*$ . С ростом давления пара  $p$  растет химический потенциал  $\mu(p, T)$ . Вместе с ним уменьшается критический размер  $n^*$  и растет вероятность флуктуационного преодоления барьера на сторону роста пятна. Ширина барьера определяет скорость образования сплошной пленки на адсорбирующей поверхности [50]. При механизме нуклеации через критический зародыш

следует ожидать пороговый характер адсорбции, возможность метастабильных состояний, а в адсорбционно-десорбционном цикле развитие явлений гистерезиса.

**Б. Структура адсорбата на поверхности с нарушениями в кристаллическом порядке.** Нарушения кристаллического порядка в форме точечных дефектов типа вакансий и замещений, а также более крупные поверхностные дефекты в виде башен и ступеней, электронейтральные или несущие избыточный заряд, будучи источниками неоднородного электрического поля, играют роль центров нуклеации пара, определяя специфическую форму адсорбционной кривой и термодинамики адсорбции в целом.

В представленной работе поставлена цель исследовать влияние на адсорбцию паров воды на кристаллической поверхности нарушений специального типа, отличных от перечисленных выше. Исследуются пространственно протяженные относительно умеренные возмущения, выражающихся в беспорядочных отклонениях в положениях поверхностных ионов от их позиций в идеальной кристаллической решетке. Такие близкие к стеклообразным состояния могут возникать в результате поверхностного разогрева с последующим резким охлаждением или в специальных условиях осаждения поверхностных частиц на подложку. Формирование стеклообразных состояний является весьма вероятным в генераторах аэрозоля йодистого серебра, действие которых основано на сублимации кристаллов в турбулентных потоках с высокими температурными градиентами.

Строго говоря, любая стеклообразная, как и переходная к стеклообразной, фаза является долгоживущим метастабильным состоянием, однако макроскопически большие времена релаксации таких состояний позволяют рассматривать их как равновесные, оперируя в их термодинамическом описании равновесными характеристиками такими, как температура.

В представленном исследовании изучаются промежуточные состояния между кристаллическим и полностью стеклообразным, когда следы кристаллического порядка в той или иной степени присутствуют в хаосе стеклообразной фазы. В компьютерном моделировании для получения состояний с различной степенью хаотизации в структуре адсорбирующей поверхности поверхностные кристаллографические слои подвергались резкому “разогреву”, приводящему к их “плавлению” – случайным смещениям ионов относительно позиций в узлах решетки. После этого ионы жестко фиксировались; их координаты хранились в памяти компьютера и использовались для расчетов взаимодействий молекул с поверхностью. Считается, что в такой модельной

системе в своих позициях, отклоняющихся от регулярной решетки, ионы удерживаются за счет нарушений в структуре более глубоких слоев подложки. Степень хаотизации контролировалась виртуальным временем разогрева – количеством марковских шагов, отведенных на эту процедуру.

Размещение адсорбированных молекул пара на подложке с описанным выше нарушением в кристаллической структуре поверхностных слоев, рис. 2, качественно отличается от структуры адсорбата на идеальной кристаллической поверхности, рис. 1. Вместо пятен мономолекулярной пленки с ярко выраженной гексагональной структурой, на рандомизированной поверхности адсорбированные молекулы организуются в отдельные небольшие кластеры, в основном в виде коротких цепочек. Шестизвенные циклы, являющиеся основным структурным элементом адсорбата на идеальной кристаллической поверхности, на рандомизированной поверхности полностью отсутствуют. С вариациями давления пара над поверхностью количество адсорбированного материала обратимым образом следует за давлением, увеличиваясь с ростом и уменьшаясь с падением последнего. Резкого роста адсорбированной массы с ростом давления пара, как в случае идеальной кристаллической поверхности, здесь не наблюдается. Рост адсорбированной массы происходит как за счет роста размера кластеров, так и увеличения их количества.

Детальное изучение структуры адсорбата показывает, что кластеры молекул воды формируются на адсорбирующей поверхности в местах наиболее сильной неоднородности электрического поля. Обладая относительно большим собственным дипольным моментом, молекулы воды втягиваются в такие ловушки и формируют в них кластеры. Рост кластеров ограничен пространственными размерами ловушек, не превышающими 1–3 нм.

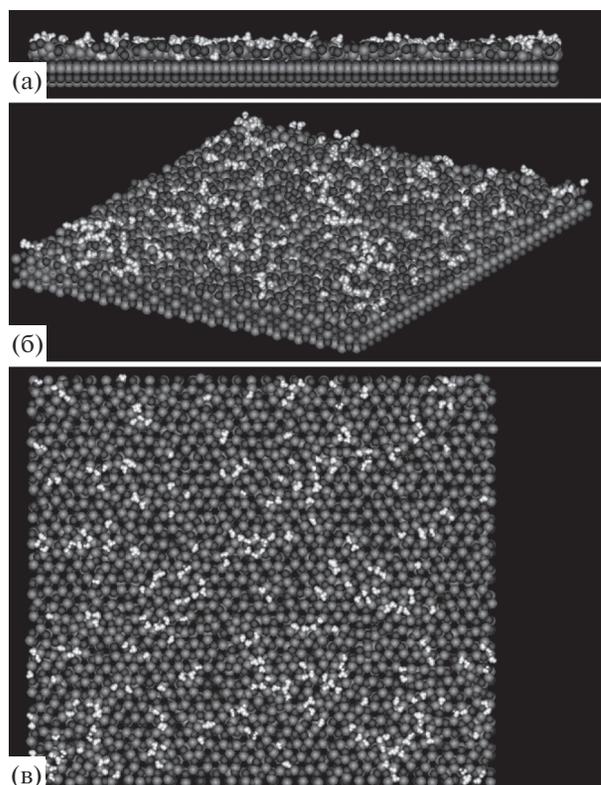
Причины высокой термодинамической устойчивости наноскопических зародышей в таких ловушках обусловлены поведением химического потенциала молекул при варьировании размеров кластеров. Признаком устойчивости является рост химического потенциала  $\mu_{cl}(n, T)$  с ростом количества молекул в молекулярном кластере  $n$ . Действительно, рост химического потенциала с  $n$  означает положительность его первой производной и второй производной свободной энергии кластера  $F_{cl}(n, T)$ ,  $\frac{\partial \mu_{cl}(n, T)}{\partial n} = \frac{\partial^2 F_{cl}(n, T)}{\partial n^2} > 0$ , а также и второй производной работы образования из пара:  $\frac{\partial^2 A_{cl}(n, p, T)}{\partial n^2} = \frac{\partial^2 F_{cl}(n, T)}{\partial n^2} > 0$ .

В свою очередь, положительность второй производной работы образования в точке ее экстремума, которая одновременно является точкой равновесия пара с кластером  $\frac{\partial A_{cl}(n, p, T)}{\partial n} = \mu_{cl}(n, T) - \mu(p, T) = 0$ , означает, что в точке равновесия работа образования кластера имеет минимум, и равновесие термодинамически устойчивое, в отличие от неустойчивого равновесия пятен критического размера на бездефектной адсорбирующей поверхности.

Химический потенциал молекул, удерживаемых в потенциальной яме, каковую представляют собой ловушки на адсорбирующей поверхности, как правило, с ростом количества молекул растет. Действительно, если первые попавшие в потенциальную яму молекулы оказываются на ее дне, то следующие размещаются ближе к периферии ямы. Их потенциальная энергия там тем выше, чем дальше они от центральной части ямы. С наращиванием размеров кластера энергия новых присоединяемых к кластеру молекул растет. Вместе с энергией растет и химический потенциал. Энтропийная составляющая химического потенциала  $-TS_{cl}$  на периферии ямы за счет ослабления взаимодействий, вызывающих рост энтропии  $S_{cl}$ , может меняться в противоположную сторону, однако при температуре  $T$ , отвечающей конденсированному состоянию, ее влияние оказывается недостаточным, чтобы скомпенсировать рост энергетической составляющей.

Рандомизация в кристаллической структуре поверхностных слоев приводит к разрушению пятен мономолекулярной пленки и качественно меняет термодинамику адсорбции: с наращиванием давления пара над поверхностью, вместо порогового характера поглощения молекул, сопровождаемого гистерезисными явлениями, следует ожидать последовательный и обратимый рост адсорбируемой массы, при котором количество адсорбируемой влаги непрерывно следует за давлением, увеличиваясь с ростом давления и уменьшаясь с его падением. Форма адсорбционной кривой, которая является характеристикой, непосредственно измеряемой в лабораторном эксперименте, может быть использовано для идентификации структуры адсорбирующей поверхности. Справедливо и обратное: хаотическими нарушениями в идеальной структуре адсорбирующей кристаллической поверхности можно целенаправленно менять адсорбционные свойства поверхности, сужая или расширяя интервал давлений, в границах которого развивается адсорбция.

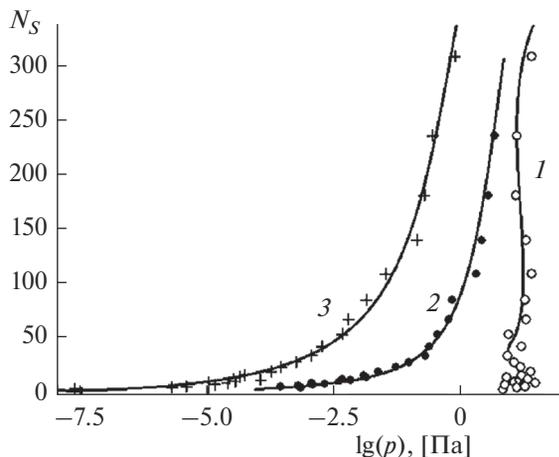
**В. Адсорбционные кривые.** На рис. 3 представлены адсорбционные кривые (равновесное количество адсорбированных молекул пара  $N_s$  в рас-



**Рис. 2.** Компьютерные изображения фрагмента базовой грани кристалла  $\beta$ -AgI с разрушенным кристаллическим порядком в первых двух кристаллографических слоях и с той же плотностью адсорбированных молекул воды, что на рис. 1, при температуре 260 К: (а) вид на фрагмент с торца, (б) вид под углом, (в) перпендикулярно к поверхности. Молекулы воды представлены в более светлых тонах на фоне более темных ионов кристаллической решетки адсорбирующей поверхности.

чете на одну ячейку периодичности как функция давления пара над поверхностью) для бездефектной поверхности (1) и двух поверхностей с меньшей (2) и большей (3) степенью рандомизации в кристаллической структуре поверхностного слоя. Если в первом случае кривая проходит почти вертикально, и ее наклон на отдельных участках даже отрицательный  $\left(\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T < 0\right)$ , то во втором и третьем случаях кривые вытянуты на несколько порядков величины в сторону низких давлений и имеют везде положительный наклон (с ростом давления количество адсорбируемого материала растет и наоборот).

Из сопоставления адсорбционных кривых видно, что рандомизация поверхностных слоев качественно меняет характер адсорбции: адсорбция после рандомизации начинается существенно раньше (при меньших на порядки величинах давлений) и стабилизируется, причем эффект не-



**Рис. 3.** Адсорбционные кривые – равновесное количество молекул воды, в расчете на одну ячейку периодичности, адсорбированных при температуре 260 К как функции давления пара: 1 – на базовой грани  $\beta$ -AgI с идеальным кристаллическим порядком в поверхностных слоях, 2 – на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух поверхностных кристаллографических слоях, 3 – на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка.

прерывным образом усиливается при усилении рандомизации поверхности. Вопреки ожидаемому стимулирующему эффекту правильной кристаллической структуры поверхности на адсорбцию, на начальной стадии разрушение правильной структуры адсорбцию усиливает, а не ослабляет. Это не означает, что дальнейший ход поглощения молекул пара будет происходить на рандомизированной поверхности интенсивнее. Хаотическое расположение первых поглощенных молекул, скорее всего, оказывает угнетающее действие на присоединение следующих и рост зародышей льда. В то же время, известно, что именно при отрицательных температурах шкалы Цельсия йодистое серебро с ее кристаллической решеткой, близкой по своим характеристикам к кристаллической решетке льда Ih, в форме аэрозоля является самым эффективным стимулятором нуклеации атмосферной влаги. Следует ожидать, что наиболее высокую льдообразующую активность поверхности обеспечит наличие одновременно участков с нарушенной и идеальной кристаллической структурой. Первые обеспечивают интенсивное поглощение пара на начальной стадии, а вторые – разрастание зародышей с их одновременной кристаллизацией. В свою очередь кристаллические зародыши, быстро растут в выделенных кристаллографических направлениях, не испытывая тормозящего действия барьера свободной энергии, как в случае жидких микрокапель. Наблюдать результат действия такого механизма можно в причудливых формах снежинок и

на обмерзающих в пересыщенных парах стеклах зимой. Именно такой механизм обеспечивает высокую рыхлость снега и его низкую теплопроводность.

Устойчивость конденсата к флуктуациям однозначно связана с направлением изменения количества адсорбированного материала при варьировании давления пара над поверхностью. Действительно, в точке материального равновесия между адсорбатом и паром  $\mu_a(N, T) = \mu(p, T)$  при  $N = N_s$  из равенств

$$\left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} = \left. \frac{\partial \mu_a(N, T)}{\partial N} \right|_{N=N_s} = \left( \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial N_s}{\partial p} \right)_T^{-1},$$

где  $\mu_a(N, T)$  – химический потенциал молекул адсорбата, а  $F_a(N, T)$  – свободная энергия адсорбата в расчете на одну ячейку периодичности, и выражения для химического потенциала молекул пара в приближении идеального газа жестких

ротаторов [51]  $\mu(p, T) = -k_B T \ln \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{\sigma p} Z_{tr}^{kin} Z_{rot}^{kin} \right)$ ,

$Z_{tr}^{kin} = \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^{-3} = \frac{1}{\Lambda^3}$  – результат интегрирования по импульсам поступательного движения,

а  $Z_{rot}^{kin} = \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3}$  – по вращательным импульсам молекулы воды в статистической сумме,  $I_1, I_2, I_3$  – главные моменты инерции, а  $m$  – масса молекулы,  $h$  – постоянная Планка,  $\Lambda$  – тепловая длина волны Де-Бройля,  $\sigma$  – параметр вращательной симметрии молекул (= 2 для воды), следует термодинамическое тождество

$$\left( \frac{\partial N_s}{\partial p} \right)_T = \frac{k_B T}{p} \left( \left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{T, N=N_s} \right)^{-1}. \quad (15)$$

В области устойчивости работа адсорбции  $A_a(N, p, T) = F_a(N, T) - N\mu(p, T)$  в расчете на одну ячейку периодичности имеет минимум

$\left. \frac{\partial^2 A_a(N, p, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} = \left. \frac{\partial^2 F_a(N, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} > 0$ , и  $N_s$ , со-

гласно (15), растет с увеличением давления, а в области неустойчивости, наоборот, падает.

Форма адсорбционной кривой 1 на рис. 3 указывает на термодинамическую неустойчивость адсорбата, формирующегося на бездефектной

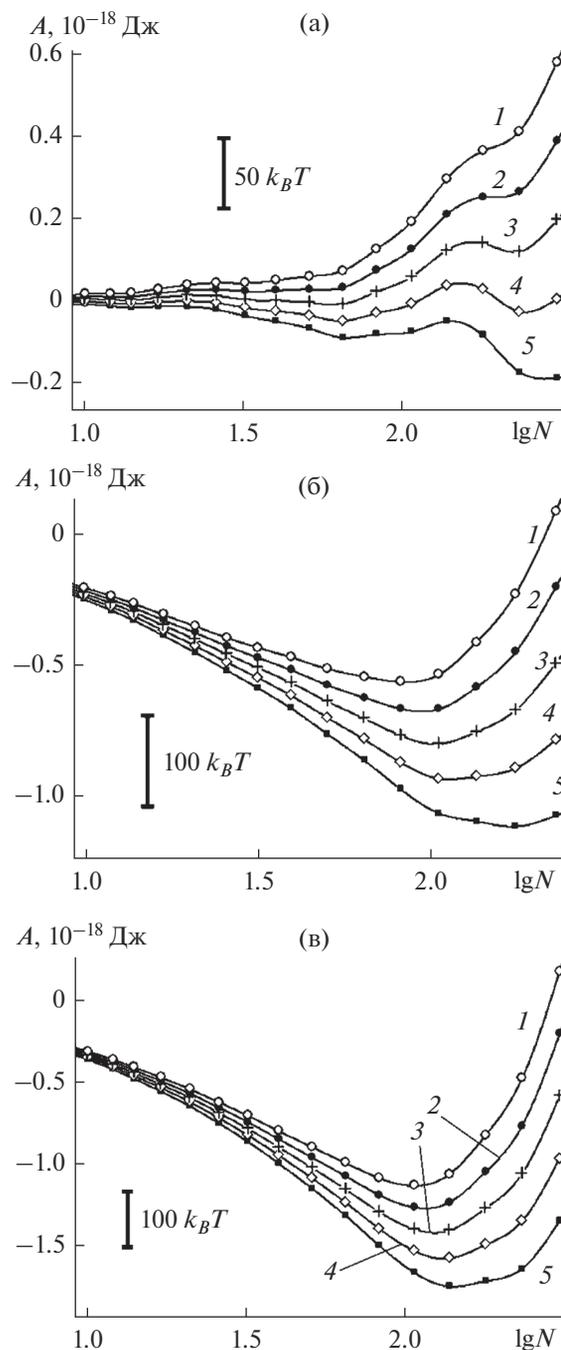
поверхности, в то время как ход кривых 2 и 3 свидетельствуют об устойчивости, возникшей благодаря рандомизации поверхностного слоя подложки. Из (15) видно, что минимум на зависимости работы адсорбции тем более узкий (величина

$$\left. \frac{\partial^2 A_a(N, p, T)}{\partial N^2} \right|_{N=N_s} \text{ больше), а значит,}$$

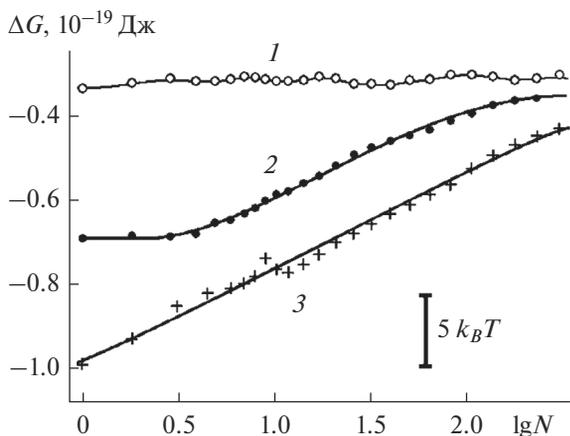
устойчивость более высокая, чем ниже наклон изотермы адсорбции  $N_s(p)$  (величина производной  $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T$  ниже). Более пологая адсорбционная кривая 3 на рис. 3, отвечающая более сильной рандомизации поверхности, указывает на более высокую устойчивость адсорбата.

**Г. Работа адсорбции.** Немонотонный ход кривой адсорбции 1 для бездефектной подложки на рис. 3 — наличие участков с положительным и отрицательным наклоном, отражает относительную неустойчивость растущей пленки. На зависимости работы адсорбции от количества адсорбируемого материала неустойчивость проявляет себя в виде осциллирующего поведения, рис. 4а. Максимумы на кривых работы адсорбции отвечают барьерам свободной энергии, а минимумы — относительно устойчивым состояниям. С увеличением давления пара, от кривой 1 к кривой 5 на рис. 4а, барьер понижается, а вероятность его флуктуационного преодоления растет. Высота барьера зависит от размера области на поверхности, к которой относится зависимости работы образования. С уменьшением ее размеров высота барьера уменьшается из-за уменьшения количества адсорбируемых на ней молекул. Увеличение размера области влечет взаимную компенсацию вкладов пятен пленки различных размеров, оказавшихся в пределах этой области, что также приводит к сглаживанию барьера. В условиях действия встречных факторов реализуется некоторый характерный размер области, в которой барьер максимален, а вероятность образования метастабильных состояний в предбарьерной области наиболее высокая. Области метастабильных состояний с характерными размерами, зависящими от температуры, спонтанно возникают и исчезают на бездефектной адсорбирующей поверхности. “Мерцающая” картина поглощения пара характерна для механизма формирования пленки посредством роста двумерных пятен и реализуется на бездефектной поверхности базовой грани кристалла.

Качественно иное поведение работы адсорбции наблюдается на рандомизированной поверхности, рис. 4б, 4в: зависимость от количества адсорбированного материала проходит через минимум, в полном соответствии с тождеством (15) и



**Рис. 4.** Равновесная работа адсорбции паров воды при 260 К на поверхности йодистого серебра в расчете на одну ячейку периодичности: (а) на базовой грани  $\beta$ -AgI с идеальным кристаллическим порядком и давлением пара 1 — 9.74, 2 — 13.8, 3 — 19.5, 4 — 27.6, 5 — 39.0 Па; (б) на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях и давлении пара 1 — 0.86, 2 — 1.22, 3 — 1.72, 4 — 2.44, 5 — 3.44 Па; (в) на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка и давлении пара 1 — 0.038, 2 — 0.054, 3 — 0.076, 4 — 0.108, 5 — 0.152 Па.



**Рис. 5.** Энергия Гиббса (свободная энергия) адсорбции молекулы воды на поверхности йодистого серебра при 260 К, приведенная к стандартному давлению в 1 атм. Как функция количества адсорбированных молекул в пределах ячейки периодичности: 1 – базовая поверхность с идеальным кристаллическим порядком, 2 – поверхность с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях, 3 – поверхность с сильным нарушением кристаллического порядка.

монотонно растущими кривыми 2 и 3 на рис. 3. Наличие минимума на зависимости работы образования означает термодинамическую устойчивость адсорбата. Положение минимума отвечает равновесному количеству адсорбированного материала. Глубина минимума в расчете на одну молекулу оценивается в  $(2-3)k_B T$ , и на поверхности с более сильной рандомизацией минимум глубже. С увеличением плотности пара над поверхностью минимум смещается в сторону увеличения количества адсорбата – поглощение усиливается.

**Д. Энергия Гиббса реакции присоединения.** На рис. 5 представлены зависимости энергии Гиббса (свободной энергии) реакции присоединения молекул пара к адсорбату  $\Delta G(N, p_0, T) = \mu_a(N, T) - \mu(p_0, T)$ , приведенные к “стандартному” давлению пара  $p_0 = 1$  атм. Состояние пара с давлением 1 атм. является виртуальным – пар в реальных условиях при таком давлении и температуре 260 К конденсируется. Стандартные условия используются для унификации представления данных. Пересчет к любому другому давлению  $p$  реального состояния пара может быть осуществлен по формуле  $\Delta G(N, p, T) = \Delta G(N, p_0, T) - k_B T \ln(p/p_0)$ . Переход к другому значению давления приводит к смещению кривой зависимости от  $N$ , вдоль вертикальной оси без изменения ее формы.

Свободная энергия присоединения на бездефектной поверхности в процессе адсорбции демонстрирует относительно слабые колебания, измеряемые десятками долями  $k_B T$ , кривая 1 на

рис. 5. Рандомизация поверхности приводит к понижению свободной энергии присоединения на величину, измеряемую несколькими  $k_B T$ , кривые 2, 3 на рис. 5. Наиболее сильный эффект наблюдается в начале адсорбции. По мере заполнения “ловушек” адсорбированными на поверхности молекулами свободная энергия присоединения растет и выходит на значение, отвечающее бездефектной поверхности.

Поскольку свободная энергия присоединения отличается от химического потенциала молекул адсорбата на величину, не зависящую от  $N$ , их производные совпадают  $\frac{\partial \mu_a(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}$ ,

и рост  $\Delta G(N, p, T)$  с  $N$  означает термодинамическую устойчивость адсорбата, что согласуется с данными, полученными для работы адсорбции на рис. 4. Равновесие между адсорбатом и парами воды над поверхностью наступает, когда свободная энергия присоединения обращается в ноль  $\Delta G(N_s, p, T) = 0$ .

В точке равновесия ( $N = N_s$ ) из тождества для про-

изводной неявной функции [52]  $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T =$

$$= -\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial p}\right)_{T, N=N_s} / \left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}\right)_{T, N=N_s} \quad \text{и}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial p}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p}\right)_T < 0 \quad \text{в случае рас-}$$

тущей зависимости свободной энергии присоеди-

нения  $\left(\frac{\partial \Delta G(N, p, T)}{\partial N}\right)_T > 0$  получаем  $\left(\frac{\partial N_s}{\partial p}\right)_T > 0$  – с

ростом давления количество адсорбированного материала растет, в соответствии с направлением смещения минимумов на рис. 4б, 4в.

**Е. Энтальпия.** Энтальпия реакции присоединения молекулы пара к адсорбату в приближении идеального газа для пара не зависит от давления:  $\Delta H_a(N, T) = E_a(N, T) + p\nu N - E_a(N-1, T) - p\nu(N-1) \approx E_a(N, T) - E_a(N-1, T) + k_B T$ , где  $\nu$  – объем пара в расчете на одну молекулу. Поэтому ее нет необходимости приводить к стандартному давлению.

На бездефектной поверхности, кривая 1 на рис. 6, энтальпия проходит через глубокий, узкий минимум в точке  $N = 5$ , отвечающей формированию пятизвенного молекулярного цикла. На кривой сводной энергии реакции присоединения этот минимум в значительной степени сглажен компенсирующим действием энтропийной составляющей, кривая 1 на рис. 7. Минимум наблюдается в точке  $N = 5$ , а не  $N = 6$ , как можно было бы предположить, исходя из гексагональной кристаллической структуры подложки. Присоединение шестой молекулы не вызывает столь

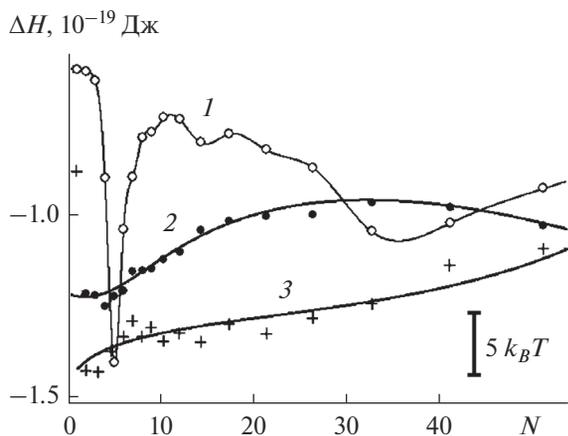


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для энтальпии адсорбции.

сильного понижения энергии сцеплений в кластере, как присоединение пятой. Эффект обусловлен специфическим распределением напряжений в водородных связях. Энергетический эффект не компенсируется полностью энтропийной составляющей, и свободная энергия присоединения с образованием изолированного пятизвенного кольца оказывается несколько ниже, чем изолированного шестизвенного.

На рандомизированной поверхности молекулярные циклы не образуются, и аналогичного минимума на зависимостях энтальпии нет. Кривые 2 и 3 на рис. 7 демонстрируют относительно плавный растущий ход, указывающий на последовательное ослабление сцепления молекул с адсорбатом по мере заполнения “ловушек”. Ход кривых указывает, что эффект роста свободной энергии адсорбата со всеми вытекающими последствиями для его устойчивости является энергетическим, а не энтропийным. Это, в свою очередь, означает, что с охлаждением системы он будет усиливаться.

**Ж. Энтропия.** Энтропия адсорбата тоже не зависит от давления:  $S_a(N, T) = (H_a(N, p, T) - G_a(N, p, T)) / T = (E_a(N, T) - F_a(N, T)) / T$  – энтропия,  $H_a(N, p, T) = E_a(N, T) + pV_a$  – энтальпия,  $E_a(N, T)$  – внутренняя энергия,  $G_a(N, p, T) = F_a(N, T) + pV_a$  – энергия Гиббса адсорбата,  $V_a$  – объем адсорбата. В пренебрежении сжимаемостью конденсированной фазы разницей между энергией Гиббса и свободной энергией можно пренебречь:  $G_a(N, p, T) \approx F_a(N, T)$ , где  $F_a(N, T)$  – свободная энергия адсорбата.

Удельная энтропия служит мерой жесткости молекулярной конструкции. Для адсорбата на базовой грани идеальной кристаллической подложки она достигает минимума в точке  $N = 7$  (жесткость максимальна). При дальнейшем наращива-

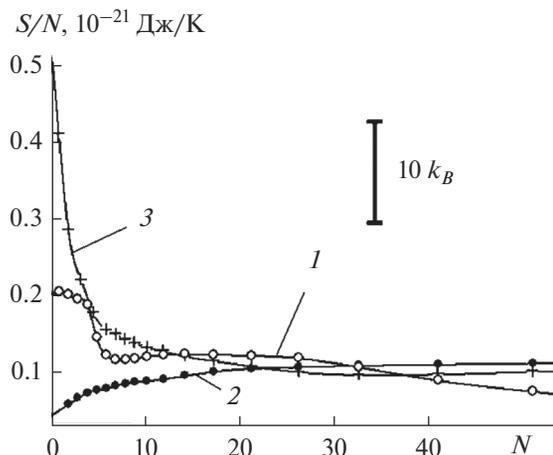


Рис. 7. Энтропия адсорбированной воды при 260 К в расчете на одну молекулу как функция количества молекул в пределах ячейки периодичности: 1 – на базовой грани  $\beta$ -AgI с идеальным кристаллическим порядком, 2 – на базовой грани с умеренным нарушением кристаллического порядка в первых двух кристаллографических слоях, 3 – на базовой грани с сильным нарушением кристаллического порядка.

нии объема адсорбата его удельная энтропия сначала незначительно увеличивается (жесткость снижается), а затем снова понижается, отражая консолидацию сети водородных связей в растущих пятнах мономолекулярной пленки.

Качественно иной ход удельной энтропии наблюдается на рандомизированных подложках. На поверхности с умеренной степенью рандомизации, кривая 2 на рис. 7, по мере увеличения массы адсорбированного материала удельная энтропия адсорбата монотонно растет, а на поверхности с повышенной степенью рандомизации, кривая 3 на рис. 7, наоборот, монотонно падает. В первом случае электрическое поле на адсорбирующей поверхности слабее, и недостаточно для разрушения связей между соседними молекулами. Во втором случае поле “ловушек” разрывает водородные связи между соседними молекулами, делая конструкцию на начальной стадии адсорбции менее жесткой, а энтропию адсорбата высокой.

Таким образом, в условиях поверхностных дефектов стеклообразного типа пространственная организация молекул адсорбата радикально зависит от степени рандомизации поверхностного слоя. Сильная рандомизация сопровождается массовым разрывом водородных связей между молекулами и снижением жесткости молекулярной конструкции в целом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании изучено влияние на адсорбцию паров воды нарушений в

структуре подложки, представляющих собой состояние, переходные к стеклообразному. Поверхностные дефекты этого типа формируются в результате случайных смещений ионов в поверхностных слоях относительно их положений в идеальной кристаллической решетке и стабилизируются за счет объемных кристаллических дефектов в подложке под ними. Рассмотрен случай, когда рандомизация в положении ионов пространственно не локализована, а охватывает всю адсорбирующую поверхность.

Адсорбционные кривые на бездефектной подложке и подложке с рандомизированной поверхностью радикально различаются. В случае бездефектной поверхности кривая проходит с крутым наклоном и укладывается в узкий интервал давлений — адсорбция при наращивании давления пара протекает лавинообразно. Адсорбционная кривая, построенная для наноскопического участка поверхности, содержит сегменты с отрицательным наклоном, указывающие на возможность образования метастабильных состояний и явлений гистерезиса. На поверхности наблюдается образование пятен мономолекулярной пленки, а механизм роста сплошной пленки сходен с нуклеацией насыщенных паров в трехмерных объемах. На рандомизированной поверхности адсорбционные кривые пологие, вытянутые в сторону низких давлений тем больше, чем выше степень рандомизации. Образование пятен мономолекулярной пленки здесь не наблюдается. Вместо этого, формируются и растут молекулярные кластеры, удерживаемые на поверхности в поле “ловушек”.

Поглощательные свойства поверхности со структурой, комплементарной льду, на начальной стадии адсорбции за счет рандомизации в ее поверхностных слоях не ослабляются, как это можно было ожидать, а наоборот существенно усиливаются. Поверхность со стеклообразной структурой способна поглощать пары воды с плотностью, на несколько порядков ниже, чем идеальная кристаллическая. В то же время, образующаяся на рандомизированной поверхности пленка не обладает гексагональной структурой, как в случае бездефектной поверхности, и поэтому не может способствовать льдообразованию. Условиями, оптимальными для быстрого льдообразования в парах воды, следует считать подложку, содержащую как сегменты рандомизированной, так и бездефектной поверхности. Первые должны обеспечить обволакивание поверхности жидкой пленкой воды, а вторые ее кристаллизацию с дальнейшим ускоренным ростом в благоприятных кристаллографических направлениях.

Рандомизация в поверхностных слоях не только усиливает поглощательную способность подложки, но повышает термодинамическую устойчи-

вость адсорбата: масса адсорбированного материала на такой поверхности обратимым образом следует за плотностью пара, увеличиваясь и уменьшаясь вместе с его давлением. Отсутствие порогового характера адсорбции и гистерезисных явлений может считаться признаком наличия на подложке множественных поверхностных дефектов. Наоборот, специальные режимы приготовления подложек, способствующие образованию поверхностных дефектов, могут служить инструментом, позволяющим осознанно контролировать их адсорбционную способность.

С последовательным увеличением степени рандомизации в поверхностном слое подложки на субмономолекулярной стадии в молекулярном порядке адсорбата наблюдается качественный скачок, проявляющийся в форме резкого увеличения энтропии. Рост энтропии свидетельствует о понижении молекулярной упорядоченности и вызван массовым разрывом водородных связей между адсорбированными молекулами. Разрыв связей происходит в сильно неоднородном поле рандомизированной поверхности. После разрыва связей молекулярные кластеры продолжают удерживаться за счет прямых взаимодействия с подложкой.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0784-2020-0025.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурков А.А., Зайцев А.В., Стой А.В., Зайкова Е.Р., Каминский О.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 72. [Burkov A.A., Zaitsev A.V., Syui A.V., Zaikova E.R., Kaminskii O.I., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces, 2019. V. 55. № 1. P. 102.]
2. Воронов В.А., Лебедева Ю.Е., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Гращенков Д.В., Артеменко Н.И., Заводов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 324. [Voronov V.A., Lebedeva Yu.E., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Grashchenkov D.V., Artemenko N.I., Zavadov A.V., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces, 2019. V. 55. № 3. P. 520.]
3. Петров Н.Н., Фалина И.В., Коваль Т.В., Горохов Р.В., Шельдешов Н.В., Буков Н.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 440.
4. Фроленков К.Ю., Цымай Д.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 547.
5. Vonnegut B. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 7. P. 593.
6. Bigg E.K., Turton E. // J. Appl. Meteorology. 1988. V. 27. № 5. P. 505.
7. Bolton J.G., Quresh N.A., Warburton J.A., Young L.G., Stone R.H. // J. Appl. Meteorology. 1995. V. 34. № 1. P. 121.
8. Bruintjes R. // Bull. Am. Meteorol. Soc. 1999. V. 80. № 5. P. 805.

9. Xue L., Tessororf S.A., Nelson E., Rasmussen R. // J. Applied Meteorology and Climatology. 2013. V. 52. № 6. P. 1458.
10. Власов С.А., Довгалюк Ю.А., Физика облаков и активных воздействий, Труды Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова / под ред. Воробьева Б.М., Зинченко А.В. Вып. 517. Ленинград, Гидрометеоиздат, 1988, с. 124.
11. Туров А.В., Арханов А.В., Коломиец Н.А., Даменко В.В., Олексенко Л.П. Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий, Труды всесоюзного семинара / Под ред. Федченко Л.М. Нальчик, 1989. Московское отделение Гидрометеоиздата. С. 190.
12. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Олейник Р.В., Физика облаков и активные воздействия, Труды Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. Московское отделение Гидрометеоиздата, 1989. Вып. 230. С. 11.
13. Тимофеев Н.Е., Льдообразующие пиротехнические составы и средства, Из-во Казанского государственного технологического университета, Казань. 1995. 71 с.
14. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Ким Н.С., Шкодкин А.В. Физика облаков и активные воздействия, Труды Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института / Под ред. Бахановой Р.А., Осокиной И.Н. / Московское отделение Гидрометеоиздата. 1991. С. 102.
15. Гумеров М.Р., Фоменков П.Е., Крюченкова Н.Г., Толмачев А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 115. [Gumerov M.R., Fomenko P.E., Kryuchenkova N.G., Tolmachev A.M. Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 207.]
16. Толмачев А.М., Фоменков П.Е., Кузнецова Т.А., Павлюченков А.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 461.
17. Diebold U.J. // Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 040901.
18. Sakong S., Forster-Tonigold K., Gros A. // J. Chem. Phys. 2016. V. 44. P. 194701.
19. Lupi L., Peters B., Molinero V. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 211910.
20. Pafong E., Geske J., Drossel B. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 114901.
21. Sayer T., Zhang Ch., Sprik M. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 104702.
22. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 8. P. 1726.
23. Terranova U., de Leeuw N. H. // J. Chem. Phys. 2016. V.144. P.094706.
24. Xu W., Lan Z., Peng B.L., Wen R.F., Ma X.H. // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 054701.
25. Frauxand G., Doye P. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 216101.
26. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 29. P. 9049.
27. Zielke S.A., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. № 9. P. 2291.
28. Meloni S., Giacometto A., Casciola C.M. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 211802.
29. Svoboda M., Malijevsky A., Lisal M. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 104701.
30. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Гвоздева Е.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 8. [Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B., Gvozdeva E.E., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 1. P. 41.]
31. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Крюченкова Н.Г., Фоменков П.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 339. [Tolmachev A.M., Kuznetzova T.A., Kruchenkov N.G., Fomenkov P.E., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 4. P. 487.]
32. Ferrara C.G., Grigera T.S. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 024705.
33. Шевкунов С.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 33. [Shevkunov S.V., Protection of Metals and Phys. Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 41.]
34. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 384. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2015. V. 77. № 3. P. 359.]
35. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 124. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2016. V. 78. № 1. P. 137.]
36. Шевкунов С.В. // Журн. эксп. и теор. Физики. 2009. Т. 135. № 3. С. 510. [Shevkunov S.V., J. Exp. Theor. Phys. 2009. V. 108. № 3. P. 447.]
37. Шевкунов С.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С. 1260. [Shevkunov S.V., Russ. Journal. Electrochemistry. 2014. V. 50. № 12. P. 1127.]
38. Shevkunov S.V., Singh J.K. // J. Molecular Liquids. 2018. V. 264. P. 150.
39. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука. 1977.
40. Hale B N., Kiefer J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 2. P. 923.
41. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1545.
42. Stillinger F.H., Rahman A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 4973.
43. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 391. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2006. V. 68. № 3. P. 357.]
44. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 691. [Shevkunov S.V., Colloid J. 2006. V. 68. № 3. P. 632.]
45. Шевкунов С.В. // Журн. эксп. и теор. физики. 2008. Т. 134. № 6. С. 1130. [Shevkunov S.V., J. Exper.Theor. Physics. 2008. V. 107. № 3. P. 965.]
46. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 884. [Shevkunov S.V., Russ. J. Phys. Chemistry. 2006. V. 80. № 3. P. 769.]
47. Wang Ch., Lu H., Wang Zh., Xiu P., Zhou B., Zuo G., Wan R., Hu J., Fang H. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 137801.
48. Fang Ch., Wu X., Yang F., Qiao R. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 064702.
49. Celebi T.A., Barisik M., Beskok A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 164311.
50. Mondelo-Martell M., Huarte-Larranaga F. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 33. P. 6501.
51. Plankova B., Vins V., Hruby J. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 164702.
52. Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960.
53. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления, Т. 1. Издание седьмое, М.: Наука, 1979. С. 451.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА MIL-125  
ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА И ВОДОРОДА

© 2021 г. О. В. Соловцова<sup>1,\*</sup>, А. В. Маевский<sup>2</sup>, Д. Ю. Полонеева<sup>2</sup>, А. В. Емелин<sup>2</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>,  
И. Е. Меньщиков<sup>1</sup>, А. А. Фомкин<sup>1</sup>, М. К. Князева<sup>1</sup>, В. Ю. Яковлев<sup>1</sup>, А. Л. Пулин<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: o.solovtsova@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принята к публикации 27.11.2020 г.

Синтезирована металл-органическая каркасная структура MIL-125 на основе титана и 1,4-бензолдикрбонной кислоты. Удельный объем микропор синтезированного образца составил  $W_0 = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельная площадь поверхности по методу БЭТ  $S_{\text{БЭТ}} = 1320 \text{ м}^2/\text{г}$ . Анализ свойств синтезированного материала показал возможность его применения для аккумулирования энергетически важных газов метана и водорода. Экспериментально исследована адсорбция водорода и метана на MIL-125 в интервале температур от 77 до 293 К для водорода и от 213 до 293 К для метана, при абсолютных давлениях до 1.5 бар. Установлено, что синтезированный образец имеет высокие теплоты адсорбции метана и водорода, около 26 и 14 кДж/моль, соответственно. Показано, что за счет узких пор, синтезированный адсорбент может быть эффективен при аккумулировании метана при повышенных температурах. Наилучшие адсорбционные характеристики MIL-125 показал по отношению к водороду. При температуре 77 К и атмосферном давлении образец способен аккумулировать до 2.3 мас. % водорода.

DOI: 10.31857/S0044185621040227

## ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) вот уже третье десятилетие, с начала 1990-х годов, привлекают внимание большого количества исследователей [1–4]. За это время были успешно синтезированы и нашли применение тысячи МОКС на основе органических лигандов и двух- или трехвалентных катионов и кластеров металлов [5], в том числе переходных металлов [6–9], лантаноидов [10, 11].

Большинство МОКС, синтезированные на основе солей двухвалентных металлов, включая многие традиционные высокопористые структуры (MOF-5, MOF-74, HKUST-1 и др.), характеризуются низкой стабильностью из-за слабого взаимодействия между ионом металла и органическими лигандами, что ограничивает их широкое применение [12–16]. Увеличение заряда катионов металлов приводит к усилению связи “металл–лиганд”, что улучшает стабильность МОКС [17]. Так, трехзарядные ионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др.) применяют при создании стабильных МОКС [18, 19], а повышенный интерес к химически ста-

бильным МОКС на основе циркония, начиная с прототипа UiO-66 [20], еще раз подтверждает целесообразность такой стратегии.

Титан считается наиболее привлекательным кандидатом среди четырехзарядных ионов для создания МОКС с высокой химической стабильностью [21], так как ион  $\text{Ti}^{4+}$  имеет гораздо меньший ионный радиус по сравнению с  $\text{Zr}^{4+}$ . Усилить такую стабильность МОКС на основе титана можно за счет использования карбоксилатных вторичных структурных единиц с сильными связями  $\text{Ti}-\text{O}$ . Еще одной особенностью  $\text{Ti}^{4+}$  является, его известная многофункциональность, в частности RedOx-активность (переход между  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ), фотохимические свойства, и биосовместимость [22]. Однако, использование титановых МОКС ограничено сложным синтезом и до настоящего времени синтезировано лишь несколько десятков  $\text{Ti}$ -МОКС [21].

Введение ионов или кластеров титана в пористые материалы долгое время ограничивалось замещением ионов кремния в различных цеолитах, таких как TS-1, Ti-beta, Ti-MCM-41 или TAPO-5 [23].

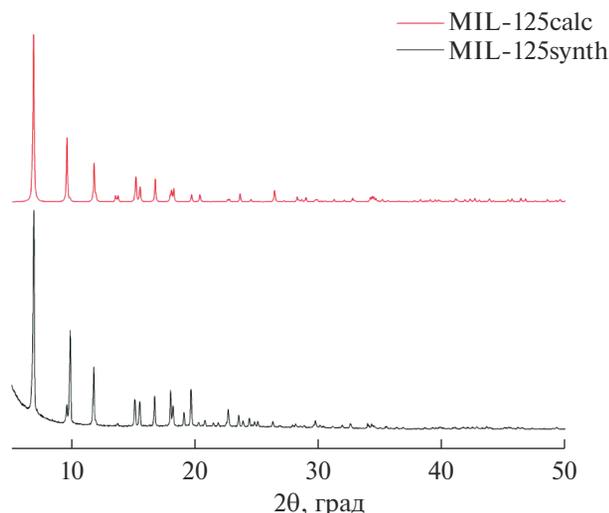


Рис. 1. Дифрактограммы: структура синтезированного MIL-125 (нижняя кривая) и расчетная дифрактограмма MIL-125 [25].

В 2009 году Dan-Hardi et al. [24] сольвотермальным методом успешно синтезировали пористую металл-органическую структуру на основе титана, названную MIL-125 с использованием 1,4-бензолдикарбоновой кислоты ( $H_2BDC$ ) и тетраизопропоксида титана(IV). Было показано, что MIL-125 состоит из основных единиц  $Ti_8O_8(OH)_4(O_2C-C_6H_5-CO_2)_6$ , с квазикубической тетрагональной структурой, в которой расположение титановых кластеров образует октаэдрические поры с эффективными диаметрами 12.6 и 6.1 Å, обеспечивающие доступ молекулам адсорбата [23].

Целью настоящей работы являлся синтез металл-органической каркасной структуры на основе титана MIL-125, исследование свойств ее пористой структуры, а также адсорбционной активности по энергетически важным газам метану и водороду. Эта проблема является важной и актуальной для создания систем хранения и мобильных источников энергии.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Синтез MIL-125

Для синтеза MIL-125 использовали следующие реактивы: (а) 1,4-бензолдикарбоновая кислота (терефталевая,  $C_8H_6O_4$ ), с содержанием основного компонента 99% (производитель Acros Organics); (б) тетраизопропилат титана  $Ti(Oi-Pr)_4$ , с содержанием основного компонента 98% (производитель Acros Organics); (в) сухой (безводный) метанол MeOH; (г) N,N'-диметилформамид (DMFA), с содержанием основного компонента 99.9% (производитель Scharlau); (д) изопропило-

вый спирт (*i*-PrOH), марка ОСЧ (производитель ЭКОС-1).

Синтез MIL-125 проводили с использованием методики, описанной в [25]. В стеклянную колбу помещали 2.5 г (15 ммоль) 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и 2.45 мл (9.0 ммоль) тетраизопропилата титана  $Ti(Oi-Pr)_4$ , после чего растворяли в смеси растворителей следующего состава ДМФА : MeOH (1.45 : 5 мл). Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин до полного растворения кислоты. Синтез MIL-125 проводили в тefлоновом вкладыше автоклава при 150°C в течение 16 ч. Температуру синтеза выбирали исходя из условия оптимизации скорости образования структуры MIL-125.

Выпавший золь белого цвета, отфильтровали на воронке Бюхнера, промывали ДМФА (30 мл × 3) и *i*-PrOH (20 мл × 1). Осадок сушили в термошкафу при температуре 50°C. Термовакuumную активацию образца проводили при температуре синтеза 150°C, во избежание возможной лабильности структуры синтезированного материала.

Выход реакции составил 42% от массы исходных компонентов.

Для исследования фазового состава MIL-125, а также его морфологии, использовали методы порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Исследование дифракции рентгеновских лучей на образце производили на порошковом дифрактометре *Empyrean* фирмы Panalytical в диапазоне углов от 0° до 50°, при этом использовали геометрию фокусировки Брэгга–Брентано  $CuK\alpha$ -фильтрацию рентгеновского излучения.

На рис. 1 представлены рентгеновская дифрактограмма синтезированного в работе образца MIL-125 и расчетная дифрактограмма синтезированного образца MIL-125 [25]. Как следует из рис. 1 основные рефлексы на малых углах при  $2\theta \approx 7, 10, 12$  на рентгеновской дифрактограмме синтезированного образца согласуются с расчетными данными. Подъем базовой линии на малых углах  $2\theta$  свидетельствует о наличии небольшого количества разупорядоченной структуры материала.

Исследование морфологии поверхности адсорбентов проводили на сканирующем электронном микроскопе *Quanta 650 FEG* фирмы FEI (США). Увеличение 51000 раз, ускоряющее напряжение 30 кВ. Характерный СЭМ снимок поверхности MIL-125 представлен на рис. 2.

Морфология образцов характеризуется частицами ярко выраженных двух видов: крупные шарообразные частицы диаметром ~30 мкм и более мелкие частицы продолговатой формы длиной ~20 мкм и диаметром ~10 мкм.

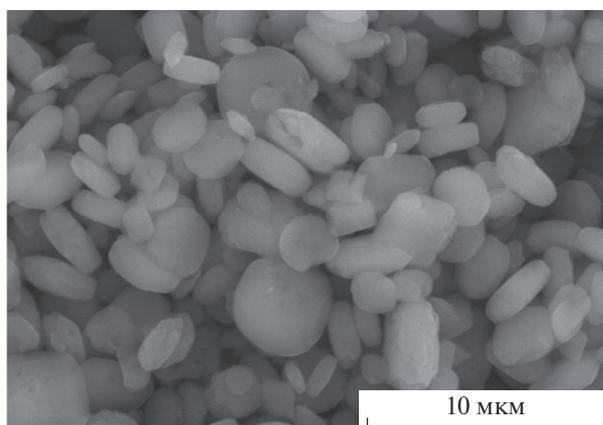


Рис. 2. СЭМ-снимок образца MIL-125. Масштабная линейка: 10 мкм.

Одновременно со сканирующей электронной микроскопией с использованием приставки спектрометра *Oxford Instruments X-Max 20 EDX* проводили и энерго-дисперсионный анализ образца MIL-125. Согласно полученным данным на поверхности образца MIL-125 содержится 7–12 ат. % титана, отношение O/Ti составляет около 4,5, т.е. кислорода в составе образца 31–54 ат. %, остальное углерод.

Пористую структуру полученного образца исследовали на анализаторе пористой структуры *Quantochrome iQ*. Структурно-энергетические характеристики MIL-125 определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

Как следует из рис. 3, изотермы адсорбции–десорбции совпадают, петля адсорбционного гистерезиса отсутствует, что указывает на практическое отсутствие мезопористой структуры. Адсорбент является микропористым. Формальное определение удельной поверхности  $S_{БЭТ}$  проводили с использованием подхода, описанного в [26]. Для анализа микропористой структуры – использовали Теорию объемного заполнения микропор [27].

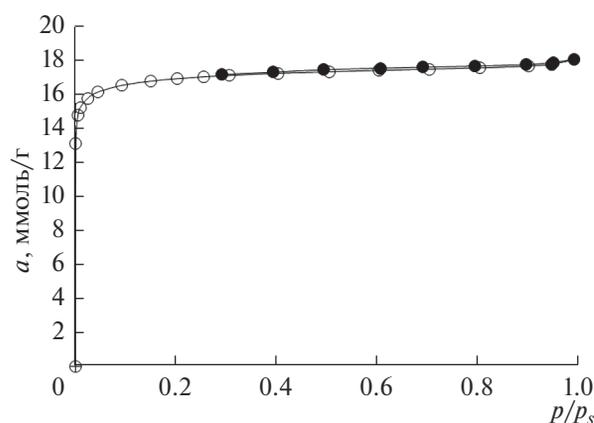


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота на образце MIL-125 при 77 К. Светлые символы – адсорбция; затемненные – десорбция. Линии – сплайн аппроксимация.

Результаты анализа пористой структуры для MIL-125 представлены в табл. 1.

Распределение микропор по размерам определяли методом теории функционала плотности (QSDFT), для цилиндрической модели пор. Распределение объема микропор по размерам MIL-125 представлено на рис. 4.

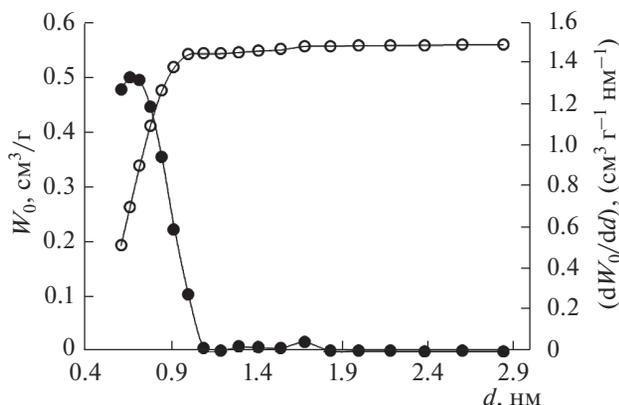
Согласно данным, представленным на рис. 4 и в табл. 1, образец MIL-125 обладает развитой микропористой структурой, с небольшим объемом, меньше 5%, транспортной мезопористости. При этом распределение микропор по размерам, определенное методом QSDFT, имеет один ярко выраженный максимум на уровне 0,7 нм, что близко к эффективному диаметру пор 0,9 нм, определенному по ТОЗМ.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ МЕТАНА И ВОДОРОДА

Измерение абсолютной адсорбции метана и водорода проводили на адсорбционно-вакуум-

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики синтезированного образца MIL-125

Характеристика, размерность	MIL-125
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	1320
Удельный объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0.59
Эффективный радиус микропор, $x_0$ , нм	0.45
Предельная величина адсорбции азота в микропорах, $a_0$ , ммоль/г	17.0
Характеристическая энергия адсорбции азота, $E$ , кДж/моль	8.7
Стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол, $E_0$ , кДж/моль	26.5
Суммарный объем пор, $W_s$ , см <sup>3</sup> /г	0.61
Объем мезопор, $W_{me}$ , см <sup>3</sup> /г	0.02



**Рис. 4.** Зависимость удельного объема микропор  $W_0$  от их диаметра,  $d$  (светлые знаки) и распределение объема микропор MIL-125 по размерам от их диаметра, определенное методом *QSDFT* для цилиндрической модели пор, по изотерме стандартного пара азота при 77 К.

ном стенде [28] гравиметрическим методом в интервале абсолютных давлений до 1.5 бар и широких интервалах температур: метан (213–293 К), водород (77–293 К).

Регенерацию образца MIL-125 проводили при температуре термовакuumной активации 150°C.

Суммарная и расширенная неопределенности измерения адсорбции, определенные по методике [29] составили 1.3 и 4% соответственно. С целью установления адсорбционных характеристик исследуемого адсорбента по метану и водороду использовали модификацию теоретических подходов, описанных в [30–33, 36], и основанных на математическом аппарате Теории объемного заполнения микропор.

В качестве модельной структуры использовали модель цилиндрических пор, аналогично модели, используемой при анализе распределения пор по размерам, рис. 4. В расчетах использовали уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) – уравнение Дубинина–Астахова (1) [27].

$$a = a_0(T) \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right), \quad (1)$$

где  $a$  – адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах;  $a_0$  – предельная величина адсорбции при давлении  $p$  равному давлению насыщенного пара  $p_s$ ;  $a_0(T) = W_0 \rho_{ads}^T$  – предельная величина адсорбции исследуемого вещества при температуре  $T$  и давлении  $p$  равному давлению насыщенного пара  $p_s$ ;  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции;  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол;  $\beta$  – коэффициент аффинности;  $W_0$  – удельный объем микропор;  $\rho_{ads}^T$  –

плотность исследуемого вещества в жидком состоянии при заданной температуре ( $T$ );  $n = 1, 2, \dots, 6$  – коэффициент, который обычно связывают с распределением пор по размерам, обычно выражаемый целочисленным значением. Для микропористых алюмосиликатных адсорбентов с узким распределением пор по размерам, например, кристаллических цеолитов,  $n = 3$  [27].

Для определения параметра  $n$  [34] использовали стандартный метод определения путем линеаризации изотермы адсорбции стандартного пара азота при 77 К. В координатах  $\ln a = f(A^n)$  для исследуемого образца MIL-125 получили  $n = 1.7$ .

Стандартную характеристическую энергию адсорбции в пересчете на бензол  $E_0$  определяли путем пересчета характеристической энергии адсорбции по азоту  $E_{N_2}$  с использованием коэффициента аффинности  $\beta = 0.33$  [27, 34].

Связь между полушириной микропор и характеристической энергией адсорбции в пересчете на бензол принимали в виде (2) [27].

$$E_0 \text{ (кДж/моль)} = 12/x_0 \text{ (нм)}, \quad (2)$$

где  $x_0 = X_0/2$  (нм) – полуширина (радиус) микропор без учета размера атомов кристаллической решетки МОКС.

Характеристическую энергию адсорбции исследуемых газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) определяли по (3)

$$E = \beta E_0. \quad (3)$$

Коэффициент аффинности  $\beta$  определяли по отношению парахов исследуемого и стандартного вещества. Паракоры  $P$  для исследуемых веществ определяли по уравнению [35]:

$$P = \frac{M \sigma^4}{\rho_{жид} - \rho_{пар}}, \quad (4)$$

где  $M$  – молярная масса исследуемых газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ );  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\rho_{жид}$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{пар}$  – плотность пара, г/см<sup>3</sup>. Все расчетные параметры принимали для температуры кипения.

Значения парахов, определенные по (5), составили:  $P_{H_2} = 34.24 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$ ;  $P_{CH_4} = 72.8 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$ . Паракор бензола по таблице атомных долей парахора [36]  $P_{C_6H_6} = 207.1 \text{ Дж}^{1/4} \text{ см}^{5/2}/\text{моль}$ . И, соответственно, коэффициенты аффинности  $\beta_{H_2} = 0.165$ ;  $\beta_{CH_4} = 0.35$ . Характеристические энергии адсорбции метана и водорода соответственно равны  $E_{CH_4} = 9.3 \text{ кДж/моль}$ ;  $E_{H_2} = 4.4 \text{ кДж/моль}$ .

Дифференциальную мольную работу адсорбции определяли по (5)

$$A = RT \ln(f_s/f), \quad (5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $f_s$  – летучесть насыщенного пара водорода;  $f$  – летучесть равновесной фазы.

При температуре кипения на линии насыщения считали, что плотность адсорбата  $\rho_{ad}$  равна плотности жидкости  $\rho_{жид}^{T_{кип}}$ . Величину предельной адсорбции при  $T_{кип}$  определяли по (6):

$$a_0^b(T) = W_0 \rho_{жид}, \quad (6)$$

где  $W_0$ , (см<sup>3</sup>/г) – удельный объем микропор адсорбента.

Температурную зависимость предельной адсорбции от температуры кипения  $T_{кип}$  до критической  $T_{кр}$  рассчитывали по методу Дубинина–Николаева (7) [27].

$$a_0 = a_0^b \exp[-\alpha(T - T_{кип})], \quad (7)$$

где  $a_0^b$  – предельная величина адсорбции при  $T_{кип}$ ;  $\alpha = -(d \ln a_0 / dT)_{ps} = \text{const}$  – термический коэффициент предельной адсорбции (ТКПА), имеющий положительный знак – адсорбция падает с ростом температуры. Здесь индекс  $p_s$  означает процесс на линии давления насыщенного пара.

Термический коэффициент предельной адсорбции  $\alpha$  для адсорбированного водорода в интервале  $T_{кип} \leq T \leq T_{кр}$  определяли по методу, используемому для квантовых газов, описанному, например, в [36–38]. Термический коэффициент предельной адсорбции для водорода составил  $\alpha_{H_2} = 4.87 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Для метана термический коэффициент предельной адсорбции определяли стандартным методом описанным, например, в [27]. Он составил  $\alpha_{CH_4} = 1.63 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции ( $q_{st}$ ), определяли как разность между мольной энтальпией равновесной газовой фазы  $h_g$  и дифференциальной мольной энтальпией системы адсорбент–адсорбат  $(\partial H / \partial a)_T$  по (8).

$$q_{st} = h_g - (\partial H / \partial a)_T. \quad (8)$$

С учетом неидеальности газовой фазы, а также адсорбционной и температурной неинертности адсорбента уравнение для расчета  $q_{st}$  имеет вид (9) [39, 40]:

$$q_{st} = -zR[\partial(\ln p) / \partial T^{-1}]_a [1 - (\partial v / \partial a)_T / v_g] - (\partial p / \partial a)_T [v - T(\partial v / \partial T)_a], \quad (9)$$

где  $z = pv_g / (RT)$  – коэффициент сжимаемости газовой фазы при давлении  $p$ , удельном объеме  $v_g$  и температуре  $T$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $v(a) = V(a, p, T) / m_0$  – удельный приведенный объем адсорбционной системы адсорбент–адсорбат;  $(V(a, p, T))$  – объем микропористого

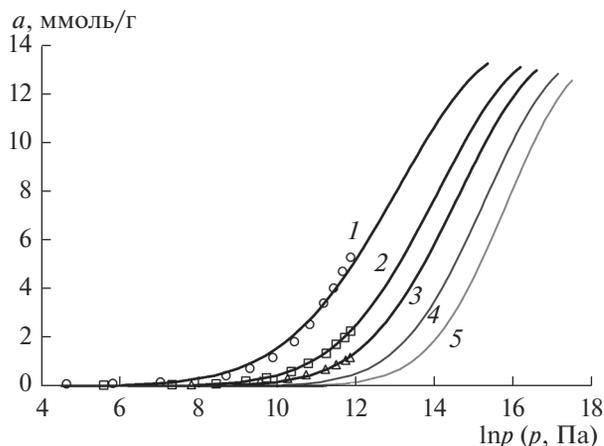


Рис. 5. Изотермы адсорбции метана на MIL-125 при температурах, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293, 5 – 323. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет по ТОЗМ [29, 31].

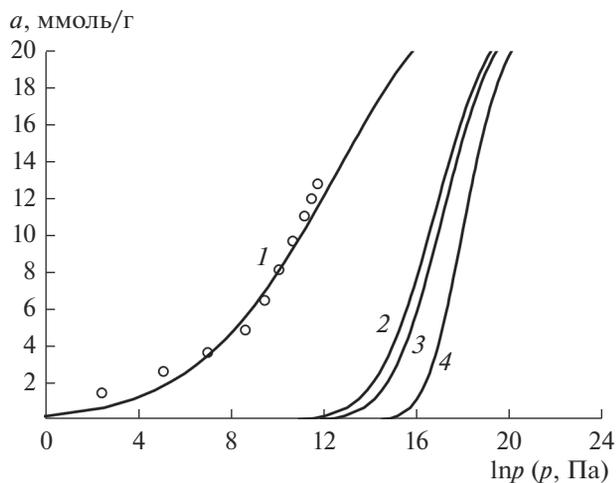
твердого тела вместе с микропорами, который зависит от параметров адсорбционного равновесия;  $m_0$  – масса регенерированного адсорбента;  $a$  – величина адсорбции, определяемая как полное содержание.

Из (9) следует, что теплота адсорбции зависит как от параметров адсорбционной системы ( $a, p, T$ ), так и от ее деформации (адсорбционной,  $(\partial v / \partial a)_T$ , и термической,  $(\partial v / \partial T)_a$ ). Оценка максимального значения производной  $(\partial v / \partial T)_a$  показала, что в исследованном интервале давлений и температур  $T(\partial v / \partial T)_a (\partial p / \partial a)_T \ll v(\partial p / \partial a)_T \ll \partial(\ln p) / \partial T^{-1}$  для обеих адсорбционных систем “MIL-125/CH<sub>4</sub>” “MIL-125/H<sub>2</sub>”. В связи с этим расчеты выполняли по (10).

$$q_{st} = -zR[\partial(\ln p) / \partial T^{-1}]_a. \quad (10)$$

Полученные изотермы абсолютной адсорбции метана и водорода на исследуемом образце в полулогарифмических координатах  $a = f(\ln p)$ , представлены на рис. 5 и 6.

Как следует из рис. 5, адсорбция метана на образце MIL-125 хорошо описывается ТОЗМ, увеличивается с ростом давления и с понижением температуры. При этом наблюдается крутой наклон изотерм адсорбции. Это приводит к быстрому насыщению адсорбента метаном при сравнительно малых давлениях. Так при температуре 213 К адсорбент близок к предельному заполнению микропор уже при давлении около 2 МПа ( $\ln p = 14.5$ ), при этом предельная величина адсорбции в этом случае составляет около 12 ммоль/г или в пересчете на объем адсорбента около 90 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup> при насыпном весе порошка адсорбента 0.76 г/см<sup>3</sup>. Такую же величину адсорбции можно достичь при комнатной темпе-

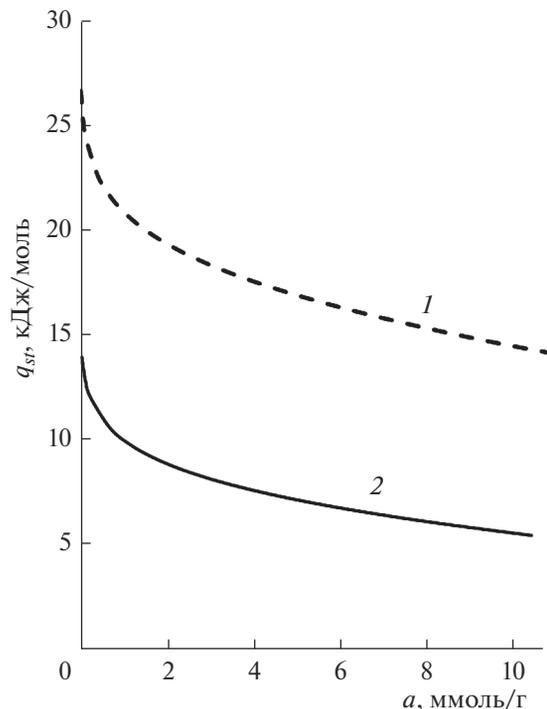


**Рис. 6.** Изотермы адсорбции водорода на MIL-125 при температурах, К: 1 – 77; 2 – 213; 3 – 293; 4 – 393. Символы – экспериментальные данные. Линии – расчет по ТОЗМ [32, 33].

ратуре 293 К при давлении около 10 МПа. В тоже время при температуре 213 К и давлении около 0.15 МПа емкость MIL-125 по метану составляет 40 м<sup>3</sup> (НТД)/м<sup>3</sup>, а при температуре 293 К – около 5 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup>.

Данные по адсорбционной емкости синтезированного образца MIL-125, по отношению к метану и водороду представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, адсорбционная емкость MIL-125 по метану невысока, несмотря на относительно большой объем микропор и высокую энергию адсорбции. Добиться повышенной эффективности применения данного материала будет возможно только при его компактировании в блоки высокой плотности, тем самым существенно уменьшив порозность характерную для порошкообразного материала, что позволит увеличить объемную плотность аккумулируемого газа [41].



**Рис. 7.** Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции: 1 – метана, 2 – водорода, на MIL-125.

При этом характер зависимости дифференциальной мольной теплоты адсорбции метана на MIL-125, определенный с условием неинертности адсорбента и отсутствием влияния неидеальности газовой фазы, показывающий резкое падение в области адсорбции до 4 ммоль/г (рис. 7), свидетельствует о наличии большого количества адсорбционных центров, на которых происходит адсорбция по механизму частично локализованной адсорбции. Падение теплоты адсорбции метана при величинах адсорбции больше 4 ммоль/г свидетельствует о заполнении адсорб-

**Таблица 2.** Адсорбционные емкости образца MIL-125 по отношению к метану и водороду в различных термодинамических условиях

Адсорбтив	Термодинамические параметры системы		a, ммоль/г	V <sub>a</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	V <sub>g</sub> , мас. %
	p, МПа	T, К			
Метан	0.15	293	0.4	5	1
Метан	10	293	11	90	17
Метан	0.15	213	5.1	40	8
Метан	2	213	12	95	19
Водород	0.1	77	11.4	20	2.3
Водород	4	77	18.8	35	3.8
Водород	20	293	6.7	10	1.3

**Таблица 3.** Адсорбционная емкость по отношению к водороду (77 К и 1 бар) некоторых МОКС структур

МОКС	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\text{H}_2, \text{ вес. \%}$	Ссылка
МОКС MIL-125	1320	2.3	Настоящая работа
$\text{Mg}(\text{NDC})_3\text{TUDMOF-2}$	520	0.78	45
$\text{Fe}_3(\text{OH})(\text{pbpc})_3$	1200	1.6	46
$\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{BTV})_{8/3}$	1121	2.1	47
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2, \text{HKUST-1}$	1239	2.18	48
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2, \text{HKUST-1}$	1507	2.48	49
$\text{Cu}(\text{BDC})_2(\text{dabco})$	1461	1.8	50
$\text{Zn}(\text{BDC})(\text{bpy})_{0.5}, \text{MOF-508}$	946	0.8	51
$\text{Zn}(\text{NDC})(\text{bpe})_{0.5}$	303	2.0	52
$\text{Zn}_2(\text{dhtp}), \text{MOF-74}, \text{CPO-27-Zn}$	783	1.75	49
$\text{Zn}(\text{NDC})(\text{dabco})$	1000	1.7	53
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{adc})_3$	150	0.41	54
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3, \text{MOF-5}, \text{IRMOF-1}$	3362	1.32	55
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTV})_2, \text{MOF-177}$	4526	1.23	55
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})_3, \text{IRMOF-8}$	890	1.45	48
$\text{Zn}_4\text{O}(\text{NDC})_3, \text{IRMOF-8}$	1466	1.48	55

adc – 9,10-антрацендикарбоксилат; BDC – 1,4-бензолдикарбоксилат; bpy – 4,4'-бипиридин; BTV – 1,3,5-бензолтрибензоат; BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоксилат; pbpc – 4,40-бифенилдикарбоксилат; dabco – 1,4-дизабциклооктан, dhtp – 2,5-дигидрокситерефталат; ndc – 1,4-нафталиндикарбоксилат, pbpc – пиридин дифенилкарбоксилат.

ционного объема микропор и, вероятно, адсорбции по механизму объемного заполнения. Величина начальной теплоты адсорбции метана на уровне около 25 кДж/моль и водорода – около 15 кДж/моль, соответствует наиболее перспективным узкопористым активным углям [42].

Таким образом, синтезированный образец MIL-125 может найти применение в системах аккумуляции с низким рабочим давлением при пониженных температурах. Например, при аккумуляции водорода при 77 К. Изотермы адсорбции водорода (рис. 6) имеют крутой наклон, и при температуре 77 К и давлении 0.1 МПа адсорбция водорода достигает величины 11.5 ммоль/г или в пересчете на массу адсорбента до 2.3 мас. % (табл. 2).

Адсорбция водорода при 77 К зависит от структурных свойств пористых материалов, таких как площадь поверхности, объем микропор и форма пор [43]. Latroche et al. исследовали адсорбцию водорода на МОКС MIL-125 и  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ , и влияние аминогрупп на адсорбционную емкость данных структур [44]. Величина адсорбции

$\text{H}_2$  на МОКС MIL-125 составила 3.4 мас. % при 77 К и 4 МПа.  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  показал более низкую адсорбционную емкость по водороду (2.5 мас. %), чем MIL-125 из-за меньшего объема микропор и удельной площади поверхности. Расчет, результаты которого представлены на рис. 6, показывает, что адсорбция водорода на синтезированном MIL-125 при 77 К и 4 МПа составит около 3.8 мас. %.

Сравнение адсорбции водорода на различных МОКС при давлении 1 бар и температуре 77 К (табл. 3) показало, что синтезированная структура обладает характеристиками близкими к максимальным значениям из описанных в литературе.

Теплота адсорбции водорода на MIL-125, кривая 2, рис. 7, имеет характер зависимости схожий с теплотой адсорбции метана, кривая 1 на рис. 7. В начальной области адсорбции до 4 ммоль/г, наблюдается падение с 14 до 8 кДж/моль с дальнейшим плавным снижением до уровня в 5 кДж/моль, что соответствует уровню перспективных узкопористых углеродных адсорбентов [56].

## ВЫВОДЫ

В работе синтезирована металл-органическая каркасная структура MIL-125 с удельным объемом микропор  $W_0 = 0.59 \text{ см}^3/\text{г}$ , удельной площадью поверхности  $S_{\text{БЭТ}} = 1320 \text{ м}^2/\text{г}$ ; эффективным радиусом микропор  $x_0 = 0.45 \text{ нм}$ .

Наличие развитой пористой структуры дает возможность эффективного применения полученной МОКС для аккумуляции энергетически важных газов. Показано, что при температуре 77 К и атмосферном давлении MIL-125 способен аккумулировать до 2.3 мас. % водорода, а при давлении 4 МПа около 3.8 мас. %.

В тоже время, использование синтезированного адсорбента для аккумуляции метана может быть эффективно при комнатных и повышенных температурах за счет сравнительно высокой энергии адсорбции метана и водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 “Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов”.

Синтез МОКС проведен в лаборатории “Фотоактивные нанокompозитные материалы” СПбГУ, созданной в рамках проекта СПбГУ (Pure ID: 51124539).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O.M., Li H.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., Li G., Li H.* // Nature. 1995. V. 378. P. 703.
3. *Furukawa H., Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M.* // Science. 2013. V. 341. P. 974.
4. *Zhao Y.* // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 8079.
5. *Devic T., Serre C.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6097.
6. *Nasalevich M.A., Hendon C.H., Santaclara J.G. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 23676.
7. *Erxleben A.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. P. 203.
8. *Yan Y., Yang S., Blake A.J. et al.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. P. 296.
9. *Lu J.Y.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 246. P. 327.
10. *Cui Y., Chen B., Qian G.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 273. P. 76.
11. *Pagis C., Ferbinteanu M., Rothenberg G. et al.* // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 6063.
12. *Low J.J., Benin A.I., Jakubczak P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15834.
13. *Decoste J.B., Peterson G.W., Smith M.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 1486.
14. *Nguyen J.G., Cohen S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 4560.
15. *Yang S.J., Park C.R.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 4010.
16. *Zhang W., Hu Y., Ge J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 16978.
17. *Canivet J., Fateeva A., Guo Y. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5594.
18. *Horcajada P., Surble S., Serre C. et al.* // Chem. Commun. 2007. V. 27. P. 2820.
19. *Lebedev O.I., Millange F., Serre C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6525.
20. *Cavka J.H., Jakobsen S., Olsbye U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 13850.
21. *Zhu J., Li P.-Z., Guo W. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2018. V. 359. P. 80.
22. *Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
23. *Kim S.-N., Kim J., Kim H.-Y. et al.* // Catalysis Today. 2013. V. 204. P. 85.
24. *Dan-Hardi M., Serre C., Frot T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 10857.
25. [https://github.com/WMD-group/Crystal\\_structures/blob/master/MOFs/MIL-125/2010\\_PBE/MIL125.cif](https://github.com/WMD-group/Crystal_structures/blob/master/MOFs/MIL-125/2010_PBE/MIL125.cif)
26. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
27. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. С. 127.
28. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Измерительная техника. 2018. № 4. С. 56.
29. ГОСТ 54500.3–2011/ИСО/МЭК 98-3:2008. Руководство по выражению неопределённости измерения. Ч. 3. Неопределенность измерения.
30. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др.* // Изв. АН. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814.
31. *Школин А.В., Фомкин А.А., Стриженов Е.М. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 227.
32. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 444.
33. *Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 3–7.
34. *Дубинин М.М.* Адсорбция в микропорах / под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1983. С. 186–192.
35. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
36. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 420.
37. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Сборник научных трудов посвященный 90-летию создания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. М.: ИФХЭ РАН. 2019. С. 104.
38. *Фомкин А.А., Синицын В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163.
39. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Изв. АН СССР. Серия химическая. 2008. Т. 57. № 9. С. 1765.
40. *Школин А.В., Фомкин А.А., Потапов С.В.* // Изв. АН. Серия химическая. 2017. Т. 66. № 4. С. 607.

41. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 925.
42. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459.
43. Ramsahye N.A., Trens P., Shepherd C. et al. // Microporous Mesoporous Mat. 2014. V. 189. P. 222.
44. Zlotea C., Phanon D., Mazaj M. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 4879.
45. Senkowska I., Kaskel S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 2006. P. 4564.
46. Jia J., Lin X., Wilson C. // Chem. Commun. 2007. P. 840.
47. Choi S. B., Seo M. J., Cho M. // Cryst. Growth Des. 2007. V. 7. 2290.
48. Krawiec P., Kramer M., Sabo M. et al. // Adv. Eng. Mater. 2006. V. 8. P. 293.
49. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 1304.
50. Lee J.Y., Olson D.H., Pan L. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 1255.
51. Chen B., Liang C., Yang J. // Angew. Chem., Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1390.
52. Chen B., Ma S., Zapata F. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 5718.
53. Chun H., Dybtsev D.N., Kim H. // Chem.–Eur. J. 2005. V. 11. P. 3521.
54. Ma S., Wang X.-S., Collier C.D. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 8499.
55. Panella B., Hirscher M., Putter H. // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 520.
56. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Мурдмаа К.О. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 227.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723:546.302:677.31

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ 4-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$

© 2021 г. Т. Е. Никифорова<sup>1, \*</sup>, В. А. Козлов<sup>1</sup>, Е. Н. Карасева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru)

Поступила в редакцию 25.10.2019 г.

После доработки 07.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Исследовано влияние химического модифицирования на сорбционные свойства целлюлозы по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ . Модифицирование проводили через окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы, ее последующее взаимодействие с 4-аминобензойной кислотой и превращение в производное, способное образовывать хелатные комплексы с ионами тяжелых металлов. Проведен анализ полученного образца с привитыми карбоксильными группами и сделан вывод о влиянии структуры сорбционных центров на эффективность сорбции ионов тяжелых металлов. Исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов меди(II) модифицированным сорбентом в сравнении с нативным образцом. Кинетические кривые сорбции обработаны в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Наиболее корректно результаты кинетического эксперимента описываются в рамках модели псевдо-второго порядка. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди(II) из водных растворов нативной и модифицированной целлюлозой хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Обработка изотерм в линейной форме уравнения позволила определить значения предельной сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  исследуемыми образцами целлюлозы. Модифицированный сорбент превосходит нативную целлюлозу по сорбционной емкости примерно в 2.7 раза, что обусловлено наличием в его структуре новых центров сорбции. Исследования, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии, свидетельствуют об изменении структуры поверхности модифицированного сорбционного материала по сравнению с исходным. ИК-спектры свидетельствуют о появлении в целлюлозе в процессе модифицирования карбоксильных групп.

DOI: 10.31857/S0044185621040197

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес вызывает возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов, предназначенных для решения проблем, связанных с процессами сорбции/десорбции ионов различных тяжелых металлов, протекающими в гетерофазных системах “водный раствор соли металла–полисахаридный материал” [1, 2].

Материалы полисахариной природы неизменно привлекают к себе внимание благодаря таким важным свойствам как механическая прочность, гидрофильность, биосовместимость, биоразлагаемость и экологическая безопасность. Их отличает сравнительно низкая стоимость, способность набухать в водных растворах и связывать различные соединения, доступность и простота по способам регенерации и утилизации. В связи с этим изучение сорбционной способности полисахаридных материалов по отношению к ионам тяжелых/эссенциальных металлов представляет практический и научный интерес. Однако такие сорбенты

в нативном состоянии обладают сравнительно невысокими равновесно-кинетическими характеристиками.

При разработке новых сорбентов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов большое внимание уделяется модифицированию сорбентов различной природы [3–8]. Целлюлозо-содержащие материалы подвергают модифицированию физическими [4, 5], химическими [6, 7] или биохимическими [8] методами, при этом они могут выступать в качестве матриц, наполнителей или покрытий/оболочек и могут быть сформированы в виде волокон, гелей, шариков [9–11], мембран и пленок [12]. Большое внимание уделяется получению наноматериалов на основе целлюлозы, подразделяемых на наноструктурированные материалы и нановолокна [13, 14], которые можно применять в самых разных областях. В последнее десятилетие целлюлозу используют для изготовления “умных” материалов, которые способны в ответ на внешнее воздействие изменять свои свойства, такие как форма образца, механическая жесткость (упругость), непрозрачность и пори-

ность. Из-за необычных изменений свойств “умные” материалы могут найти применение, в том числе, в качестве сорбционных материалов, мембран, носителей макро- и микроэлементов, энтеросорбентов и т.д. [15].

Для разработки эффективных сорбентов, способных прочно связывать ионы тяжелых металлов, необходимо создать на их поверхности сорбционные группы, способные образовывать хелаты, или “клешни”.

Целью работы явилось проведение химического модифицирования хлопковой целлюлозы через стадию ее окисления до диальдегидцеллюлозы и последующего присоединения *para*-аминобензойной кислоты для получения сорбента с привитыми кислотными группами, обладающими хелатными свойствами, для извлечения ионов d-металлов из водных растворов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала была выбрана хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно кипятили с 5%-м раствором  $\text{NaHCO}_3$  в течение 30 мин при модуле раствор/сорбент 20 для очистки от примесей. Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса. Сухие образцы имели влажность 8.5%.

В работе использовали  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , источником ионов меди служил  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , все реактивы квалификации “х. ч.”. В качестве модифицирующего агента выступала *para*-аминобензойная кислота (4-аминобензойная кислота, бактериальный витамин  $\text{H}_1$ , витамин  $\text{B}_{10}$ ) — аминокислота, представляющая собой производное бензойной кислоты, широко распространенная в природе.

Кинетику сорбции исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [16]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески ( $m$ ) сорбента по 0.1 г, заливали их 10 мл ( $V$ ) водного раствора сульфата металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 273 К. Начальная концентрация ( $C_0$ ) ионов металлов составляла  $1.5 \times 10^{-4}$  моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов ( $C_t$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210 VGP”.

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески ( $m$ ) сорбента по 0.1 г, заливали их 10 мл ( $V$ ) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями ( $C_0$ )  $5 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-2}$  моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 273 К. Затем раствор отделяли от сорбента

фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла ( $C$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе “210VGP”.

Сорбционную емкость ( $A_t$ ) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов ( $A$ ):

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Степень извлечения  $\alpha$  определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

Величину pH растворов контролировали по pH-метру мультитест ИПЛ-311.

Содержание альдегидных групп в хлопковой нативной и окисленной целлюлозе определяли методом йодометрического титрования [17]:

$$[-\text{CON}] = \frac{14.51 \times n(a - b) \times 100}{1000 \times q}, \%$$

где  $a$  — объем раствора гипосульфита, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл;  $b$  — объем раствора гипосульфита, пошедший на титрование в основном опыте, мл;  $q$  — навеска хлопковой целлюлозы с учетом влажности, г;  $n$  — нормальность раствора гипосульфита;  $E_{-\text{CON}} = 14.51$  — г-экв альдегидных групп, участвующих в реакции.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [18]. Погрешность прибора “210VGP” при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Биотестирование качества воды проводили согласно методике определения острой токсичности водной вытяжки, полученной при использовании модифицированной целлюлозы, в качестве тест-объекта используются дафнии (*Daphnia magna* Straus).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

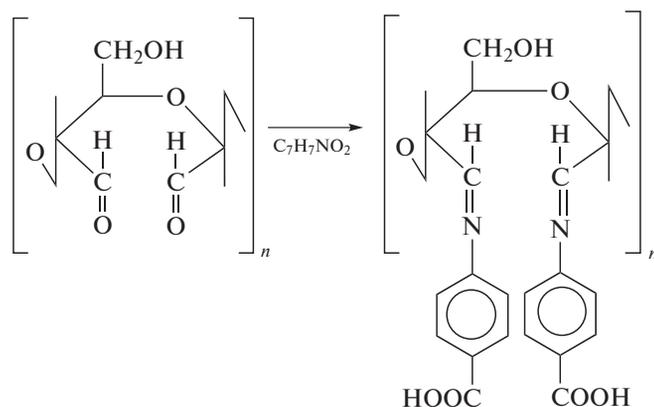
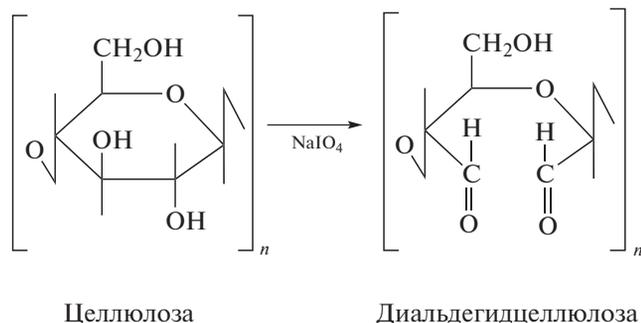
Химическое модифицирование хлопковой целлюлозы проводили в две стадии: 1 стадия — окисление хлопковой целлюлозы метаперйодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы; 2 стадия — обработка диальдегидцеллюлозы *para*-аминобензойной кислотой.

Для достижения наибольшего результата были определены оптимальные условия модифицирования целлюлозы в каждой из этих стадий.

Окисление целлюлозы можно проводить различными способами, например, с использованием таких окислителей как метапериодат натрия, парапериодат натрия, йодная кислота, гипохлорит натрия, перекись водорода, озон, бихромат калия, перманганат калия и хлорит натрия [19]. Однако большая часть окислителей является неспецифичной по способу действия; их использование приводит к образованию в основном карбоксильных групп, а также может вызывать разрыв полимерных цепей макромолекул целлюлозы. В отличие от них, периодат-ионы взаимодействуют с целлюлозой без разрушения ее волокон.

При действии метапериодата натрия на целлюлозу происходит окисление двух соседних спиртовых групп при  $C_2$  и  $C_3$  до альдегидных групп с одновременным разрывом углерод – углеродной связи между ними (образуется диальдегидцеллюлоза). При этом окисление первичных спиртовых групп не происходит [19].

Окисление целлюлозы метапериодатом натрия можно представить следующим образом:



Диальдегидцеллюлоза Диальдегидцеллюлоза, модифицированная

4-аминобензойной кислотой

Реакцию проводили при мольном соотношении 1 : 1 в водном растворе при модуле раствор/сорбент в течение 1 ч при pH 11–12 и ком-

На основании проведенных исследований [20, 21] для окисления целлюлозы были выбраны следующие условия: концентрация раствора метапериодата натрия 0.1 моль/л, pH 4, температура 40°C, модуль раствор окислителя/целлюлоза 100, время окисления 48 ч. Перед проведением реакции целлюлозное волокно было предварительно порезано на “чипсы” для увеличения его площади реагирующей поверхности.

Процесс окисления целлюлозы метапериодатом натрия контролировали по убыли содержания периодат-ионов в растворе, для чего через определенные промежутки времени отбирали пробы и измеряли оптическую плотность его растворов при длине волны 225 нм. Процесс завершали, когда оптическая плотность растворов  $NaIO_4$  переставала снижаться.

По окончании реакции периодатного окисления нерастворимую фракцию отфильтровали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1–1.2 л воды с добавлением раствора соляной кислоты pH 1 (контроль по йодкрахмальной бумаге), затем 1–1.2 л смеси ацетон/вода 1/8–10 (контроль по реакции с раствором азотнокислого серебра), в конце 75–100 мл ацетона и высушивали до постоянного веса при температуре 105°C. Полученную диальдегидцеллюлозу (ДЦ) анализировали на содержание CHO– групп. Образец диальдегидцеллюлозы, полученный при окислении хлопковой целлюлозы раствором метапериодата натрия, содержал 12% альдегидных групп.

Затем диальдегидцеллюлозу обрабатывали 4-аминобензойной кислотой. При этом протекает реакция:

натной температуре. Модифицированный сорбент приобретает цвет от бледно-бежевого до желтого.

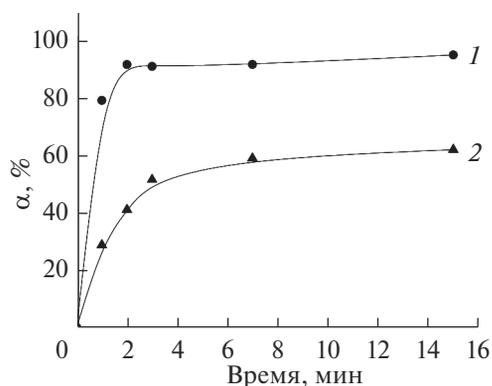


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водного раствора: 1 – модифицированной; 2 – исходной хлопковой целлюлозой.

Альдегидные группы макромолекулы диальдегидцеллюлозы в положении C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> позволяют методом полимераналогичных превращений получить производное, обладающее способностью образовывать хелатные комплексы с ионами металлов.

Сорбционная способность полученного образца была исследована по отношению к ионам меди. Для определения времени достижения сорбционного равновесия в системе “водный раствор–сорбент” были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO<sub>4</sub> образцами исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерогенной системе водный раствор сульфата меди – сорбент сокращается с 7 мин для нативной целлюлозы до 2–3 мин для модифицированных сорбентов, т.е. в 2–2.5 раза. При этом степень извлечения ионов Cu(II) для модифицированного сорбента увеличивается примерно в 1.5 раза по сравнению с нативной целлюлозой, с 59.6 до 92%.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с помощью кинетических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, как наиболее часто используемых исследователями при анализе кинетических данных, которые в линейной форме могут быть представлены:

модель кинетики псевдо-первого порядка:  
 $\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t$ ;

модель кинетики псевдо-второго порядка:  
 $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ ;

где  $k_1$  (мин<sup>-1</sup>) и  $k_2$  (мг мин г<sup>-1</sup>) – константы скорости реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно;  $q_t$  (мг/г) – сорбционная

емкость для времени  $t$ ;  $q_e$  (мг/г) – сорбционная емкость при равновесии.

Обработка кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлена на рис. 2 и 3. Параметры этих моделей, рассчитанные из линейных зависимостей в координатах  $(q_e - q_t) - t$  и  $t/q_t - t$ , соответственно, а также равновесные значения сорбции ионов Cu(II) и коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Кинетика сорбции является одной из наиболее важных характеристик, свидетельствующих о возможности широкого применения сорбента, особенно, в промышленных масштабах, поскольку длительное время достижения сорбционного равновесия приводит к увеличению продолжительности процесса извлечения ионов металлов из водных растворов. Для исследования механизма биосорбции и влияния различных параметров на кинетику процесса используются различные кинетические модели. Модель кинетики псевдо-первого порядка хорошо описывает начальный период процесса адсорбции, в то время как основным преимуществом модели псевдо-второго порядка является ее высокая надежность при описании всей кинетической кривой. Поэтому модель псевдо-второго порядка с успехом применяется при исследовании биосорбции тяжелых металлов из различных растворов воды и сточных вод [22].

Согласно табл. 1, равновесная сорбционная емкость, определенная экспериментально, хорошо согласуется с результатами, полученными при обработке данных с помощью модели кинетики псевдо-второго порядка; при этом получены высокие коэффициенты корреляции для образцов нативной и модифицированной хлопковой целлюлозы (0.99). Таким образом, модель кинетики псевдо-второго порядка более точно описывает кинетику биосорбции ионов меди исходным и модифицированным образцами целлюлозы. Модель кинетики псевдо-второго порядка основана на предположении, что стадией, контролирующей скорость процесса биосорбции, является химическое взаимодействие между функциональными группами на поверхности сорбента и ионами тяжелых металлов, что согласуется с имеющимися в литературе данными для полисахаридных сорбентов [22].

Для определения максимальной сорбционной емкости ( $A_\infty$ ) модифицированного сорбента на основе хлопкового волокна были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора при 293 К (рис. 4).

При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сор-

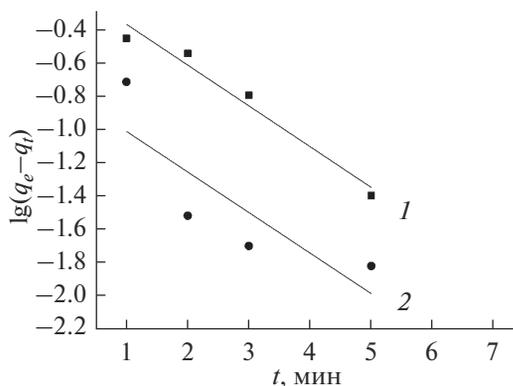


Рис. 2. Кинетика псевдо-первого порядка сорбции ионов меди нативной (1) и модифицированной (2) хлопковой целлюлозой.

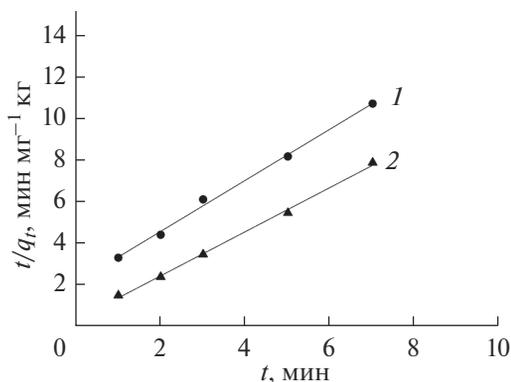


Рис. 3. Кинетика псевдо-второго порядка сорбции ионов меди нативной (1) и модифицированной (2) хлопковой целлюлозой.

бентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} K C}{(1 + K C)},$$

где  $A_{\infty}$  – предельная, или максимальная сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг;  $K$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

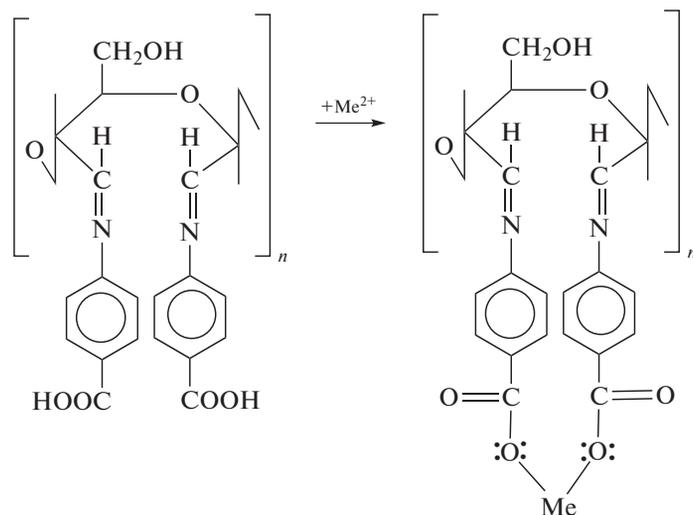
Обработка экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C}{A} = \frac{C}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K}$$

позволила графически определить значения предельной сорбции  $A_{\infty}$  для изучаемых сорбентов по отношению к ионам меди и константы  $K$  (табл. 2).

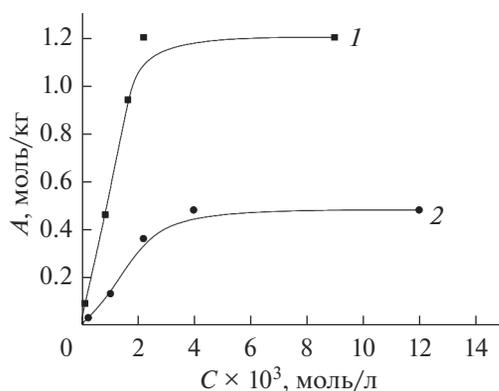
Как видно из рис. 4 и табл. 2, модифицированный сорбент заметно (в 2.7 раза) превосходит исходную целлюлозу по сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II).

Было отмечено, что модифицированная целлюлоза в процессе сорбции образовывала прочные комплексы с ионами Co(II), Ni(II) и Cu(II), окрашенные в красно-коричневый, желтый и зеленый цвет, соответственно:



Методом электронной микроскопии была изучена морфология, текстурные характеристики (поверхность, структура) образцов исходной целлюлозы, а также целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, до и после сорбции ионов меди. СЭМ-изображения были сделаны с

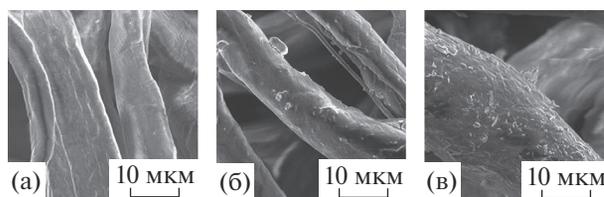
помощью сканирующего электронного микроскопа “TESCAN VEGA 3 SBH”. Исследование структуры поверхностного слоя образцов методом электронной микроскопии показало, что под воздействием модификации изменяется микро-рельеф поверхности сорбентов (рис. 5).



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора модифицированной (1) и исходной (2) хлопковой целлюлозой.

Как видно на микрофотографиях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, в процессе модифицирования поверхность хлопковой целлюлозы претерпевает заметные изменения. Поверхность немодифицированной целлюлозы однородная и гладкая (рис. 5а). При модификации целлюлозы 4-аминобензойной кислотой поверхность волокон становится шероховатой, на них появляются наросты и чешуйки (рис. 5б). Методом электронной микроскопии также установлено, что в процессе сорбции ионов меди поверхность целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, существенно изменяется (рис. 5в), практически полностью покрываясь чешуйками и ворсинками.

Улучшение сорбционных свойств модифицированной хлопковой целлюлозы можно объяснить появлением в результате обработки на поверхности ее волокон новых функциональных групп, способных эффективно связывать ионы



**Рис. 5.** СЭМ-изображение поверхности сорбентов после модификации: (а) исходная целлюлоза; (б) целлюлоза, модифицированная 4-аминобензойной кислотой.

тяжелых металлов. Для обнаружения данных изменений были получены ИК-спектры образцов хлопковой целлюлозы до и после модифицирования (рис. 6).

Сравнение полученных ИК-спектров исходной хлопковой целлюлозы, диальдегидцеллюлозы и диальдегидцеллюлозы, обработанной 4-аминобензойной кислотой, свидетельствует о произошедших в процессе модифицирования изменениях. Наиболее существенные изменения наблюдаются в области 1650–1550 и 1450–1300  $\text{см}^{-1}$ , где проявляются соответственно асимметричные и симметричные валентные колебания карбоксилат-аниона (наблюдаются полосы поглощения валентных симметричных и ассиметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы). Так, в спектре окисленных целлюлоз отмечается сдвиг полос поглощения в положения 1640 и 1642  $\text{см}^{-1}$  по отношению к спектру исходной целлюлозы (1635  $\text{см}^{-1}$ ), отвечающих валентным колебаниям связи C=O. Полоса в спектре исходного сорбента 1429  $\text{см}^{-1}$  смещается в положения 1450 и 1453  $\text{см}^{-1}$  для диальдегидцеллюлозы и для диальдегидцеллюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой.

**Таблица 1.** Кинетические параметры сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой из водных растворов

Образец	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	$q_e$ эксперимент, мг/г	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , мин $^{-1}$	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$k_2$ , мг мин/г	$R^2$
Исходная целлюлоза	0.66	0.74	0.24	0.98	0.77	0.84	0.99
Модифицированная целлюлоза	0.91	0.17	0.24	0.82	0.94	5.39	0.99

**Таблица 2.** Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра

Сорбент	$1/A_\infty$ , К	$1/A_\infty$	$K$	Коэффициент корреляции	$A_\infty$ , моль/кг
Целлюлоза исходная	$0.00438 \pm 0.0013$	$2.08 \pm 0.0003$	228.3	0.99	0.48
Целлюлоза модифицированная	$0.0026 \pm 0.0012$	$0.769 \pm 0.0003$	295.9	0.99	1.30

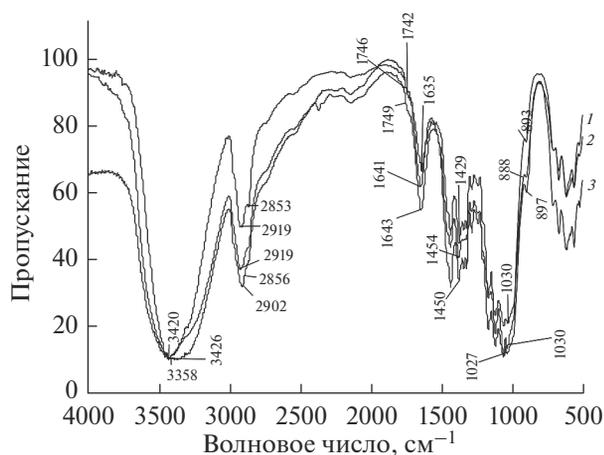


Рис. 6. ИК-спектры хлопковой целлюлозы: 1 – исходной; 2 – диальдегидцеллюлозы; 3 – диальдегидцеллюлозы, обработанной 4-аминобензойной кислотой.

Также изменения наблюдаются в областях спектра: 1650–1450 и 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$ , где проявляются соответственно деформационные колебания связи N–H и валентные колебания связи C–N (амины). Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего соединения, что проявляется в спектре.

В работе была проведена оценка токсичности водной вытяжки после контакта с разработанным адсорбционным материалом методом биотестирования по смертности дафний. Биотестирование водных вытяжек, полученных для образцов исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, через 48 ч показало, что все дафнии выжили, что свидетельствует об отсутствии токсического действия данных сорбентов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен способ модифицирования хлопковой целлюлозы через стадию получения диальдегидцеллюлозы с ее последующей обработкой 4-аминобензойной кислотой и исследован процесс сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Предложенный способ позволяет сформировать хелатные центры сорбции при втором и третьем атомах углерода пиранозного кольца целлюлозы путем присоединения к альдегидным группам модифицирующего агента.

Установлено, что предельная сорбционная емкость целлюлозы, модифицированной 4-аминобензойной кислотой, составляет 1.30 моль/кг, что в 2.7 раза превышает результат, полученный для исходной целлюлозы. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра.

Улучшение равновесно-кинетических характеристик хлопковой целлюлозы в результате модифицирования связано с появлением в ее структуре хелатных центров сорбции, образованных карбоксильными сорбционно-активными группами при  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$ , что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Микроскопические исследования по методу SEM показывают наличие изменений структуры поверхности модифицированного сорбента по сравнению с исходной целлюлозой.

Оценка безопасности исследуемых образцов модифицированной целлюлозы по отношению к водным средам проведена методом биотестирования. Результаты опыта показали, что модифицированный сорбент можно отнести к 5 классу опасности.

Статья выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-03-00221).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО ИГХТУ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. // *BioResources*. 2011. V. 6(2). P. 2161.
2. Bădescua I.S., Bulgariu D., Ahmadd I., Bulgariua L. // *J. Environmental Management*. 2018. V. 224. P. 288.
3. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 5. С. 496–506.
4. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Лунатова И.М. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 5. С. 480.
5. Ali A., Mannan A., Hussain I., Hussain I., Zia M. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018. V. 9. P. 1.
6. Fakhre N.A., Ibrahim B.M. // *J. Hazardous Materials*. 2018. V. 343. P. 324.
7. Kumar R., Sharma R.Kr., Singh A.P. // *J. Molecular Liquids*. 2017. V. 232. P. 62.
8. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. // *Журн. прикладной химии*. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 236.
9. Wei W., Kim S., Song M.-H., Bediako J.K., Yun Y.-S. // *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015. V. 57. P. 104.
10. Ren H., Gao Z., Wu D., Jiang J., Sun Y., Luo C. // *Carbohydrate Polymers* 2016. V. 137. P. 402.
11. Zhou D., Zhang L., Guo S. // *Water Research*. 2005. V. 39. P. 3755.
12. Gopi S., Balakrishnan P., Chandradhara D., Poo-vathankandy D., Thomas S. // *Materials Today Chemistry*. 2019. V. 13. P. 59.
13. Vatanserver E., Arslan D., Nofar M. // *International J. Biological Macromolecules*. 2019. V. 137. P. 912.
14. Chitpong N., Husson S.M. // *J. Membrane Science*. 2017. V. 523. P. 418.

15. *Qiu X., Hu S.* // *Materials (Basel)*. 2013. V. 6(3). P. 738.
16. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.
17. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие для вузов химико-технол. профиля // В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под ред. Васильева В.П. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Дрофа, 2004. 415 с.
18. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
19. *Klemm D., Philipp B., Heinze D., Heinze U., Wagenknecht W.* 1998. *Comprehensive cellulose chemistry*. Vol. 1: Fundamentals and Analytical Methods, Wiley-WCH, Weinheim, Germany.
20. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 10. С. 1683.
21. *Никифорова Т.Е., Козлов В.А.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 527.
22. *Bulgariu D., Bulgariu L.* // *Bioresource Technology*. 2012. V. 103. P. 489.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.6:544.52

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2021 г. В. А. Гринберг<sup>1, \*</sup>, В. В. Емец<sup>1</sup>, М. В. Цодиков<sup>2</sup>, Н. А. Майорова<sup>1</sup>, Д. А. Маслов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vitgreen@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 14.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Обзор посвящен актуальным вопросам фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей сточных вод на полупроводниковых материалах при их облучении как ультрафиолетовым (УФ), так и видимым светом солнечного спектра. Рассмотрены различные фотоактивные полупроводниковые материалы, в том числе диоксид титана ( $n$ -TiO<sub>2</sub>), оксид цинка, оксид вольфрама, гематит, а также композиты на основе  $n$ -TiO<sub>2</sub>, легированного металлами, неметаллами, углеродом и полимерными материалами. Показано влияние структурных факторов и выбора электролита на фотоэлектрохимическую генерацию и эффективность активных реагентов для окисления основных компонентов органических загрязнителей, а также влияние адсорбции компонентов электролита на фотоэлектрокаталитические характеристики электродов. Высказаны предположения о перспективах метода фотоэлектрокаталитической очистки сточных вод от органических загрязнителей.

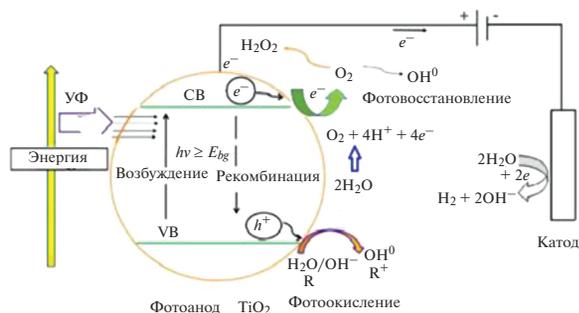
DOI: 10.31857/S0044185621040100

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение водных ресурсов органическими веществами, вызванное промышленной и сельскохозяйственной деятельностью человека, является серьезной экологической проблемой, влияющей на окружающую среду и здоровье населения. Этим обусловлена необходимость и важность различных нормативных документов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность в экосистеме и хорошее качество потребляемой воды [1, 2]. Многие отрасли промышленности, включая авиационную, текстильную, косметическую, бумажную, кожевенную, сельскохозяйственную, фармацевтическую, пищевую, производят большие объемы сточных вод, загрязненных красителями, тяжелыми металлами и различными органическими веществами в высокой концентрации. Например, в настоящее время около 280000 тонн текстильных красителей ежегодно сбрасывается в сточные воды и попадает в водную среду [3], в результате чего они обнаруживаются в реках, озерах, океанах и даже питьевой воде. Особое внимание уделяется стойким загрязнителям, особенно если они могут проявлять активность, нарушающую эндокринную систему.

Поэтому эффективная очистка промышленных и бытовых стоков представляет собой серьезную задачу, требующую быстрого решения для предотвращения еще большего ущерба окружающей среде.

За последние десятилетия были разработаны различные инновационные технологии, использующие физические, химические и биологические принципы для удаления загрязняющих веществ из воды. Большинство этих методов требует дорогостоящего оборудования и нередко характеризуется невысокой эффективностью, особенно в случае деградации ряда органических загрязнителей. Биологическая обработка стоков является наиболее дешевым процессом, но она может быть затруднена в случае присутствия в воде токсичных или биорефракционных молекул [4–6]. За последние три десятилетия были разработаны эффективные методы удаления стойких органических соединений из сточных вод [7, 8]. Эти методы основаны на генерации сильных окислителей, таких как гидроксильные радикалы ( $\cdot\text{OH}$ ), в достаточной концентрации для эффективного разложения и/или удаления органических загрязнителей. Гидроксильный радикал – второй (после фтора)



**Рис. 1.** Механизм фотоэлектрокаталитического процесса с использованием фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  и реакции на его поверхности.

самый сильный окислитель, демонстрирующий высокий стандартный окислительно-восстановительный потенциал ( $E(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.81 \text{ В}$  (отн. с.в.э.) [9]) и константы скорости реакции с рядом загрязнителей порядка  $10^6$ – $10^{10} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [10].

В последние годы для удаления стойких органических соединений из сточных вод были разработаны новые процессы, основанные на электрохимических технологиях [11], включающие анодное окисление, в котором  $\cdot\text{OH}$  – радикалы образуются на поверхности анода, а также использование реактива Фентона (электрофентон и фотоэлектрофентон). В другом развиваемом в последнее время методе очистки сточных вод – фотокатализе и фотоэлектрокатализе – используется полупроводниковый материал, обычно  $\text{TiO}_2$ , известный как фотокатализатор, на котором при освещении УФ или видимым солнечным светом происходит генерация электронно-дырочных пар, способных разлагать многие органические соединения и производить сильный окислитель  $\cdot\text{OH}$  на поверхности фотоэлектрода [12, 13]. Однако быстрая рекомбинация фотовозбужденных дырок и электронов снижает каталитическую эффективность полупроводниковых материалов [13], в результате чего очистка сточных вод с помощью фотокатализа часто не приводит к полному разложению загрязняющих веществ, но уменьшает их концентрацию и способствует образованию промежуточных продуктов. В последние годы широко изучается возможность очистки от органических загрязнений путем комбинирования фотокатализа и электрохимии, т.е. фотоэлектрокатализом. Метод основан на облучении полупроводникового электрода светом с энергией, равной или большей чем ширина его запрещенной зоны, при одновременном воздействии потенциала или тока. Такая комбинация способствует снижению рекомбинационных потерь и увеличивает каталитическую эффективность фотоанодов. По сравнению с обычным электрокатализом, фотоэлектрокатализ имеет преимущества, обусловленные

пониженным перенапряжением окислительных реакций, что значительно уменьшает энергозатраты.

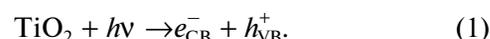
Целью данного обзора является рассмотрение выполненных в последние годы исследований по использованию фотоэлектрокатализа на полупроводниковых наноразмерных пленочных материалах для очистки сточных вод, загрязненных органическими веществами.

## ОСНОВЫ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

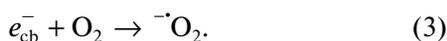
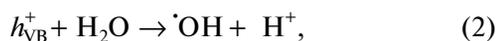
Фотокатализ и фотоэлектрокатализ основаны на инжекции фотовозбужденных электронов из валентной зоны (VB) полупроводника (полностью занятой электронами) в зону проводимости (CB), которая полностью свободна. В результате этого в валентной зоне происходит генерирование положительно заряженной вакансии – дырки ( $h_{\text{VB}}^+$ ). К настоящему времени хорошо разработан традиционный фотокатализ с использованием нанокристаллического диоксида титана в форме анатаза для фотокаталитического окисления органических загрязнителей в воде [14, 15]. Еще в 1964 году Като и др. [16] опубликовали работу по фотокаталитическому окислению тетралина (1,2,3,4-тетрагидронафталин) суспензией  $\text{TiO}_2$ . McIntock и др. [17] в дальнейшем исследовали фотокаталитическое окисление пропилена. В 1970-х годах Фудзисима и Хонда [18] показали возможность использования фотовозбужденного диоксида титана для разложения воды на водород и кислород в фотоэлектрохимической ячейке. В начале 1980-х гг. этот процесс был проанализирован с электрохимической точки зрения Бокрисом и др. [19, 20].

$\text{TiO}_2$  – это полупроводниковый материал с очень привлекательными свойствами, среди которых низкая стоимость, низкая токсичность и широкая запрещенная зона (3.2 эВ), что обеспечивает хорошую стабильность и предотвращает фотокоррозию [21, 22]. На рис. 1 показан механизм процессов, происходящих в полупроводнике  $\text{TiO}_2$  *n*-типа при освещении [9].

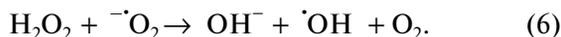
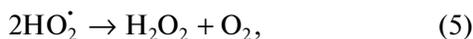
В процессе фотокатализа наночастицы  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз, в коллоидной суспензии или нанесенные в виде тонкой пленки на проводящую подложку, облучаются светом с энергией фотонов ( $\lambda < 380 \text{ нм}$ ), достаточной для переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости ( $e_{\text{CB}}^-$ ). При этом в валентной зоне создаются положительно заряженные вакансии, или дырки ( $h_{\text{VB}}^+$ ), согласно [23–25]:



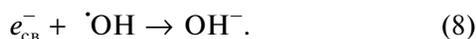
Фотогенерированные дырки  $h_{VB}^+$  являются сильными окислителями и могут окислять органические соединения и воду. Активированные электроны в зоне проводимости  $e_{CB}^-$ , являющиеся потенциальными восстановителями, могут восстанавливать растворенный кислород с образованием супероксидного радикала  $\cdot O_2$  (способен окислить органические загрязнители до полной минерализации). Эти процессы можно описать реакциями (2) и (3):



Кроме того, могут образовываться и другие активные формы кислорода, такие как  $H_2O_2$  и гидрпероксильный радикал  $HO_2\cdot$ , в соответствии с реакциями (4), (5) и (6):



Снижение эффективности фотокатализа происходит, главным образом, из-за рекомбинации продвигаемых в зону проводимости электронов либо с непрореагировавшими дырками, либо с адсорбированными гидроксильными радикалами [26–28]:



Реакция (7) представляет собой главное препятствие для эффективного использования классического фотокатализа. Добавление электрохимических технологий, а именно фотоэлектролиза, может обеспечить гораздо более высокую эффективность очистки сточных вод за счет снижения рекомбинационных потерь. Метод фотоэлектрокатализа заключается в наложении либо постоянной плотности тока  $j$ , либо постоянного анодного потенциала ( $E_{\text{фотоанод}}$ ) на тонкую пленку  $TiO_2$ , подвергнутую УФ-облучению. Поглощаемое диоксидом титана излучение вызывает увеличение концентрации свободных носителей заряда в приповерхностном слое фотоэлектрода, а также снижение поверхностного потенциального барьера (изгиб зон).

Когда потенциал полупроводника положительнее потенциала плоских зон, то зоны загнуты вверх, и фотогенерированные дырки ( $h^+$ ) мигрируют к поверхности электрода, а электроны движутся к коллектору и – при замкнутой цепи – далее к катоду. Это вызывает торможение реакций (3), (7), (8) и способствует образованию большего

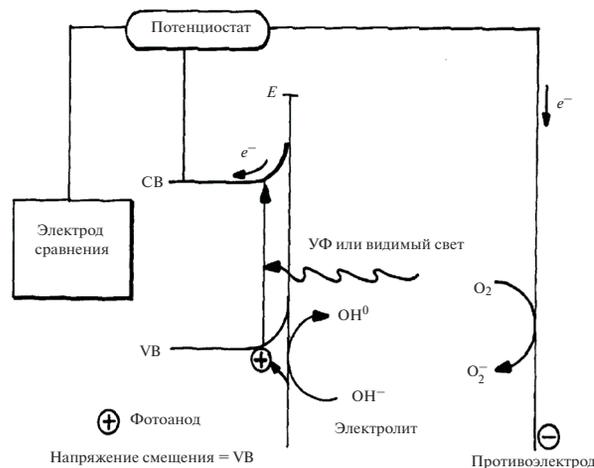


Рис. 2. Схематическое изображение процессов, генерируемых на полупроводниковом фотоаноде.

количества дырок по реакции (1), а  $\cdot OH$  радикалы, образующиеся по реакции (2), значительно усиливают окисление органических соединений по сравнению с фотокатализом [17, 29, 30].

Реакции фотоэлектроокисления органических соединений на электродах из  $n-TiO_2$  (в модификации анатаза) исследуются уже более 30 лет [31–46]. Однако ширина запрещенной зоны анатаза (~3.2 эВ) обеспечивает его активность только в УФ области спектра, составляющей всего 3–5% от всего спектра солнечного света [42–45], что оставляет неиспользованной почти половину всей солнечной энергии. Поэтому повышение эффективности реакций фотокаталитического и фотоэлектрокаталитического окисления на  $n-TiO_2$  связывают, в первую очередь, с увеличением доли видимого света ( $\lambda = 400–780$  нм), поглощаемого фотокатализатором, для более полного использования солнечной радиации, а также с уменьшением скорости рекомбинации фотогенерируемых пар электрон–дырка. Для решения этих задач в течение последних десятилетий на основе диоксида титана разработаны наноматериалы второго (легированные металлами) и третьего (легированные неметаллами) поколения для применения в различных областях, связанных с фотокатализом и фотоэлектрохимией [46–56].

### Типы фотоанодов

Применимость и эффективность фотоэлектрокатализа для очистки от органических загрязнителей напрямую связана с материалом, из которого изготовлен фотоанод, и его фотоэлектрокаталитическими свойствами. Основным компонентом фотоанода является полупроводник, закрепленный на проводящей подложке.

Для деградации органических загрязнителей полупроводниковый материал должен характеризоваться соответствующим положением валентных зон и зон проводимости, связанным с потенциалами окисления и восстановления загрязнителей, хорошо поглощать свет в УФ и, по возможности, в видимой области солнечного спектра, обладать хорошей электропроводностью, низким сопротивлением переноса заряда, долговременной стабильностью, механической прочностью, высокой коррозионной стойкостью, низкой стоимостью и высокой эффективностью. Эффективность полупроводниковых фотоэлектрокаталитических, в свою очередь, зависит от степени разделения фотогенерируемых зарядов (электронов и дырок) и скорости их рекомбинации. Фотоэлектрохимическая деградация загрязнителей происходит на поверхности электродов. В этой связи преимущества имеют наноразмерные материалы, обладающие развитой поверхностью, а работы, направленные на их синтез и исследование активности в реакциях деградации органических соединений, вызывают большой интерес [57–59]. Появление новых возможностей для оценки физико-химических характеристик полупроводниковых материалов в процессе решения прикладных задач привело и к углублению знаний о механизме фотоэлектрокатализа при деградации органических соединений [60].

Для фотоэлектрокаталитического удаления органических загрязнителей, таких как красители, фармацевтические препараты, пестициды, поверхностно-активные вещества, хлорорганические соединения и др., присутствующие в сточных водах, можно использовать различные полупроводниковые материалы [61–63]. При этом эффективность работы фотоэлектрода в большей степени зависит от состава, морфологии и ширины запрещенной зоны полупроводника, а также от толщины активного слоя фотоэлектрода. Наиболее распространенными и изученными являются фотоаноды на основе  $\text{TiO}_2$  вследствие его нетоксичности, оптических свойств, дешевизны и биосовместимости. Однако разрабатываются и исследуются и другие полупроводниковые фотоактивные материалы, такие как  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiPO}_4$  и др., а также композиты на их основе [64].

#### Фотоаноды из $\text{TiO}_2$

С фотоанодом из  $\text{TiO}_2$  выполнено наибольшее количество исследований, поскольку диоксид титана имеет достаточно положительный край валентной зоны, благодаря чему может окислять воду с образованием кислорода. Кроме того, он чрезвычайно стабилен в водных растворах электролитов, устойчив к фотокоррозии и характеризуется, соответственно, длительным сроком

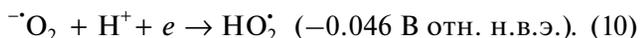
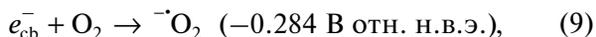
службы [64]. Объем работ по применению  $\text{TiO}_2$  значительно увеличился после публикации в 1972 г. статьи о фотолитизе воды в журнале *Nature* [18]. В литературе описаны три основных полиморфных модификации  $\text{TiO}_2$ : рутил, анатаз и брукит. Согласно данным Фудзишиму и др. [65], рутил является наиболее стабильной фазой для частиц размером свыше 35 нм, в то время как анатаз – самая стабильная фаза для наночастиц диаметром менее 11 нм. Для наночастиц промежуточного размера 11–35 нм наиболее стабильной фазой является брукит. Было обнаружено, что анатаз – это единственная фаза, которая имеет нанокристаллическую структуру [66]. Рутил, анатаз и брукит характеризуются разной шириной запрещенной зоны (3.0, 3.22 и 3.23 эВ соответственно) и демонстрируют разные свойства в фотокаталитических реакциях [64–66]. Поскольку анатаз проявляет более высокую фотокаталитическую активность, большая часть практических работ по фотокатализу и фотоэлектрокатализу выполнена именно с анатазом как в виде порошков, так и в виде тонких пленок. Хотя превращение порошков  $\text{TiO}_2$  в пленки приводит к значительному уменьшению площади поверхности и, следовательно, снижению эффективности разложения загрязняющих веществ [67], использование пленок наноразмерного  $\text{TiO}_2$  более практично по сравнению с порошковым катализатором, так как позволяет избежать высоких затрат на процессы регенерации фотокатализатора после очистки сточных вод [68].

#### Фотоаноды из $\text{WO}_3$

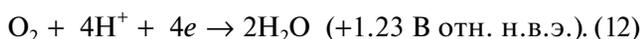
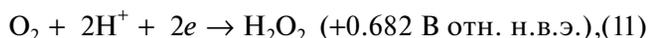
Фотокатализатор  $\text{WO}_3$  для разложения органических соединений как в жидкости, так и в газовой фазе является хорошей альтернативой диоксиду титана благодаря тому, что имеет меньшую ширину запрещенной зоны (2.5–2.7 В) и, таким образом, работает в области видимого света 459–490 нм [69–71].  $\text{WO}_3$  привлекает внимание также благодаря своей высокой стабильности в кислых растворах, значительной окислительной способности дырок валентной зоны, хорошей проводимости и устойчивости к фотокоррозии [72]. Фотокаталитическая активность чистого  $\text{WO}_3$  относительно невысока из-за быстрой рекомбинации электронно-дырочных пар [73]. Тем не менее, этот полупроводник является перспективным материалом для фотоэлектрокаталитической деградации органических соединений [74].

В результате инъекции электронов в зону проводимости  $\text{WO}_3$ , образующиеся при фотовозбуждении дырки окисляют воду с генерацией  $\cdot\text{OH}$ -радикалов, которые, в свою очередь, могут окислять различные органические соединения [75]. Электроны в зоне проводимости могут восстанавливать кислород до анион-радикалов  $\cdot\text{O}_2^-$ ,

которые в присутствии доноров протонов образуют, соответственно, радикалы  $\text{HO}_2^\cdot$  [76, 77]:



Модифицирование фотоанода из  $\text{WO}_3$  платиной улучшает его фотокаталитические свойства вследствие увеличения скорости восстановления кислорода по реакциям [78]:

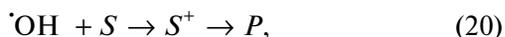
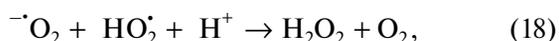
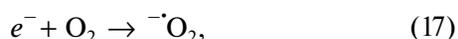
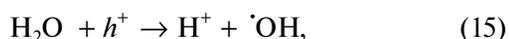
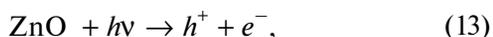


Поскольку фотогенерируемая пара электрон/дырка легко рекомбинирует, это приводит к низкой фотонной эффективности  $\text{WO}_3$  в таких практических приложениях, как очистка сточных вод. Следовательно, и в данном случае использование комбинированных фотоэлектродокаталитических процессов, облегчающих эффективное разделение фотогенерируемых пар, будет способствовать окислению органических соединений и продуктам их разложения [79].

#### Фотоаноды из ZnO

Наряду с диоксидом титана, одним из наиболее изученных полупроводниковых материалов является оксид цинка ZnO, обладающий большим коэффициентом оптического поглощения, высокой химической и термической стабильностью, высокой подвижностью электронов [74, 80], низкой стоимостью и экологичностью.

В ряде работ было продемонстрировано, что ZnO также является эффективным фотокатализатором для разложения загрязнителей [81–84]. Преимущество ZnO по сравнению с  $\text{TiO}_2$  заключается в том, что он поглощает большую часть УФ-спектра, а соответствующий порог в диапазоне видимого света составляет 425 нм. Механизм гетерогенной фотодегградации органических загрязнителей на ZnO аналогичен таковому на  $\text{TiO}_2$  и может быть описан реакциями [81]:



где  $S$  – органическое соединение,  $S^+$  – промежуточное соединение,  $P$  – продукт деградации.

Когда ZnO облучают светом, электроны из валентной зоны продвигаются в зону проводимости, генерируя дырку (уравнение (13)). Дырки в валентной зоне ZnO могут окислять адсорбированные молекулы воды или гидроксид-ионы с образованием гидроксильных радикалов (уравнения (15), (16)), в то время как электроны в зоне проводимости на поверхности катализатора могут восстанавливать  $\text{O}_2$  до супероксид-аниона (уравнение (17)). Далее этот анион-радикал в присутствии органических соединений может приводить к образованию органических пероксидов или же перекиси водорода (уравнения (18), (19)). Гидроксильный радикал атакует присутствующие органические соединения и промежуточные продукты (уравнение (20)), приводя таким образом к очистке сточных вод [85, 86].

#### Фотоаноды из гематита и других полупроводниковых материалов для деградации органических загрязнителей

Гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является полупроводником с высокой энергией запрещенной зоны (2.1–2.2 эВ) и способен фотовозбуждаться в видимой области спектра [69, 74]. Этот материал характеризуется низкой стоимостью, нетоксичностью и хорошей химической стойкостью в большинстве водных растворов при  $\text{pH} > 3$  [87, 88], поэтому может найти применение для фотоэлектродокаталитического разложения органических загрязнителей [89, 90]. Как и оксид вольфрама, гематит демонстрирует пониженную эффективность в фотокаталитических процессах из-за высокой скорости рекомбинации фотоиндуцированных пар  $e^-/h^+$ . Он также обладает невысокой проводимостью, что может быть недостатком с точки зрения его применения в качестве материала для фотоэлектродов. Однако этот недостаток можно устранить, допируя  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подходящими металлами [90].

Ванадат висмута  $\text{BiVO}_4$  – еще один полупроводник с относительно низкой энергией запрещенной зоны (2.4–2.5 эВ), который может возбуждаться видимой частью солнечного спектра [91]. Этот оксид нетоксичен, но стабилен только при почти нейтральном pH. Хотя ванадат висмута характеризуется относительно низкой фотонной эффективностью и подвержен фотокоррозии [92], он часто сочетается с другими полупроводниками, например  $\text{WO}_3$  [93], и используется для фотоэлектродокаталитического разложения органических загрязнителей. Можно отметить еще целый ряд полупроводниковых фотоэлектродов, таких как CdS, MoS,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiPO}_4$ ,

$\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и др., которые также применялись для фотоэлектрокаталитического разложения различных загрязняющих веществ, включая красители и фармацевтические препараты [64, 74, 94–96].

#### *Композиты на основе $n\text{-TiO}_2$ для улучшения фотоэлектрокатализа*

Хотя в настоящее время диоксид титана является наиболее подробно изученным фотокатализатором, его фотокаталитическая эффективность все еще не достигает желаемого уровня. Поэтому многие исследователи прилагают усилия для устранения недостатков  $\text{TiO}_2$ , используя различные приемы, такие как легирование  $\text{TiO}_2$  металлами и неметаллами, декорирование узкополосными щелевыми полупроводниками, сочетание с углеродными материалами, полимерами и т. д.

Так, в литературе имеются данные об использовании переходных металлов, в частности вольфрама и железа, для уменьшения ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  [95, 97]. Описание различных методов легирования диоксида титана оксидом вольфрама представлено в целом ряде работ [95, 98–106]. Оптимальная фотоэлектрокаталитическая активность легированного вольфрамом диоксида титана была достигнута при использовании в качестве легирующей добавки вольфрамата натрия при изготовлении нанотрубок  $\text{TiO}_2$  путем анодирования титана в глицериновом фторидсодержащем электролите [103]. Свойства этого композита улучшались при отжиге фотокатализатора до достижения кристаллической фазы анатаза. Оценка фотоэлектрокаталитической активности проводилась на примере фотодегградации Родамина В. Было показано, что на пленках, полученных жидкофазным легированием диоксида титана вольфрамом, оптимальная фотоэлектрокаталитическая деградация додецилбензолсульфоната при освещении видимым светом достигала 84.8% за 4 ч при потенциале фотоанода 1.0 В. В работе [104] была изучена фотокаталитическая деградация гербицида имазапира (в видимом свете и при УФ-освещении) на мезопористом нанокompозите  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  при содержании  $\text{WO}_3$  до 5 мас. %. Опубликованы данные о деградации фосфорорганических пестицидов на фотокатализаторе  $\text{WO}_3$  (2–5%)/ $\text{TiO}_2$ , на котором при освещении видимым светом достигнута каталитическая активность около 80% [105]. При этом авторы отмечают, что непропорционально большое количество вольфрама или оксида вольфрама может усилить рекомбинацию заряда в двухкомпонентном фотокатализаторе, уменьшая таким образом его фотокаталитическую активность.

Мартинс и сотрудники исследовали оптимальное количество оксида вольфрама, который

должен быть электроосажден на поверхности нанотрубок  $\text{TiO}_2$  для фотоэлектрохимического окисления эндокринного разрушителя пропилпарабена [106]. Нанотрубки из  $\text{TiO}_2$ , декорированного вольфрамом, показали высокую активность и прочность на 20% выше, чем у нанотрубок из чистого  $\text{TiO}_2$ . При потенциале 1.5 В полная минерализация 94% общего количества органических веществ была достигнута за 60 мин при pH раствора 3.0.

Высокую активность при фотоэлектрокатализе муравьиной кислоты продемонстрировал полученный золь-гель методом фотоанода из  $\text{TiO}_2$ –1% Pt [107]. Похожие данные о фотоэлектрокаталитической активности электродов из легированного платиной диоксида титана в разложении органических загрязнителей опубликовали и другие исследователи [108, 109]. Как показано в работе [110], эффективность фотоэлектроокисления зависит не только от природы окисляемых органических веществ, но и от степени окисленности легирующего компонента. Установлено, что платина в нулевой валентности  $\text{Pt}^0$  наиболее активна при окислении глюкозы [111]. При этом пленки  $\text{TiO}_2$  с Pt, осажденной при потенциале +0.1 В относительно равновесного, окисляют глюкозу лучше, чем нелегированный  $\text{TiO}_2$  [111, 112].

Диоксид титана, покрытый серебром, также проявил хорошие фотоэлектрокаталитические свойства при очистке воды от органических загрязнителей [113, 114]. Механизм фотоэлектрохимической деградации микроцистина-LR (MC) на композитных наноструктурных материалах из диоксида титана с серебром был исследован в работах [115–120], где показано, что MC окисляется образующимися при освещении дырками, а также гидроксильными и супероксидными радикалами [118]. MC является результатом деятельности цианобактерий, обнаруживаемых в озерах, реках, прудах и питьевой воде и признанных загрязняющим пресную воду агентом [119]. Фотокаталитическая активность пленок  $\text{TiO}_2$ , легированных золотом, изучена в работах [121–123]. В частности, на примере фотозлектродеградации бензойной кислоты проведено сравнительное исследование чистого диоксида титана и  $\text{TiO}_2$ , легированного золотом путем химического пиролиза [123].

Большое число опубликованных работ посвящены модифицированию диоксида титана ионами переходных металлов (V, Co, Fe, Bi, Pb и др.) или неметаллическими элементами, такими как C, N, S или I, с целью разработать катализатор, реагирующий на видимый свет [124–139]. Помимо увеличения фотоактивности в видимой области спектра, ставится задача повысить термическую и коррозионную стабильность легированного диоксида титана, а также снизить рекомбинацион-

ные потери носителей заряда при проведении фотоэлектрокаталитических реакций окисления органических загрязнителей. Одна из стратегий для достижения этой цели может заключаться в соединении диоксида титана с другими полупроводниковыми материалами, обладающими меньшей шириной запрещенной зоны, например с  $\text{In}_2\text{O}_3$ , который может служить сенсбилизатором для поглощения видимого света.  $\text{In}_2\text{O}_3$  представляет собой двухзонный полупроводник с прямой запрещенной зоной 3.6 эВ и непрямой запрещенной зоной 2.8 эВ [140]. Учитывая, что ширина непрямо запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 2.8$  эВ) ниже, чем у  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3.0$  эВ для рутила, 3.2 эВ для анатаза), а зона проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_{CB} = -0.63$  В отн. н. в. э) выше, чем у  $\text{TiO}_2$  ( $E_{CB} = -0.4$  В отн. н. в. э), возникают благоприятные условия для создания гетероструктуры, в которой возможно разделение фотогенерированных носителей заряда (вероятен перенос электронов из зоны проводимости  $\text{In}_2\text{O}_3$  в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ ) [141]. Такое разделение фотоиндуцированных электронов и дырок будет способствовать улучшению фотокаталитической эффективности  $n\text{-TiO}_2$  в видимой области спектра. Изучение свойств разнообразных фотокатализаторов на основе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , полученных в виде наночастиц и пленок, активно развивается в последнее время [142–147]. Показано, что среди полученных материалов нанопорошки  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  обладают наиболее высокой фотокаталитической активностью вследствие их большей площади поверхности. Однако, как было отмечено выше, использование взвешенных частиц имеет свои ограничения из-за вероятности их потерь на стадии разделения катализатора и продуктов реакции. Пленочные фотоаноды на основе как чистого  $\text{TiO}_2$ , так и  $\text{TiO}_2$ , легированного ионами индия, висмута и свинца были исследованы в работах [148–153]. На основе золь-гель синтеза авторы разработали метод получения пленочных покрытий, состоящих из наноразмерных оксидов со структурой анатаза. Полученные таким способом образцы  $\text{TiO}_2$ , содержащие от 0.5 до 20% Вi, были испытаны в [149, 150]. Было показано, что легирование диоксида титана ионами висмута приводит к сдвигу поглощения в видимую область спектра электромагнитного излучения, при этом уровень поглощения зависит от концентрации висмута и достигает максимума для образцов, содержащих 0.5 и 1.0% Вi. На основании данных рентгенофазового анализа авторы предположили, что повышение содержания висмута до 20% приводит к возрастанию микрофазового расслоения с упорядочением аморфизированной фазы оксида висмута и оксида титана.

Полученные покрытия были исследованы в качестве катализатора фотоэлектрокаталитического окисления муравьиной кислоты при освещении

как монохроматическим, так и видимым светом. Согласно полученным данным, наибольший каталитический эффект наблюдается на образце, содержащем 1.0 мас. % висмута, при этом окисление муравьиной кислоты в видимой области спектра, возможно, связано со снижением ширины запрещенной зоны легированного диоксида титана до 2.7 эВ и сопровождается адсорбцией формиат-аниона на поверхности освещаемого фотоанода.

Авторы работы [152] изучали фотоэлектрокаталитическую активность изготовленных с использованием золь-гель метода пленочных нанокристаллических фотоанодов из диоксида титана, модифицированного ионами  $\text{In}^{3+}$  в концентрации от 1.0 до 10 мас. % (от 0.23 до 2.52 ат. %), на примере реакций электроокисления метилового спирта и муравьиной кислоты при освещении монохроматическим и видимым светом. Было показано, что активность таких анодов снижается симбатно с увеличением содержания In как при освещении монохроматическим светом (369 и 461 нм), так и при освещении имитатором солнечного спектра, и высказано предположение, что высокая фотоэлектрохимическая активность образца с низкой концентрацией In связана с тем, что поглощенный ионами In электрон может быть легко отдан в соседний кристаллит  $\text{TiO}_2$  вследствие вышеупомянутой разницы в положении зон проводимости  $\text{In}_x\text{O}_y$  и  $\text{TiO}_2$ . При этом увеличение электрокаталитической активности при снижении концентрации индия справедливо как для видимой, так и ближней УФ области солнечного спектра. Используя метод модуляционной спектроскопии фототока (IMPS), авторы определили константу скорости рекомбинации и эффективность переноса носителей заряда в присутствии метанола.

В последние четыре десятилетия с целью поиска эффективных фотокатализаторов для деградации органических загрязнителей были исследованы и другие полупроводниковые смешанные оксиды, среди которых  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [154–166]. Уже более 35 лет вызывает интерес фотоанод из гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Mesa и др. недавно опубликовали результаты сравнительного исследования фотоэлектроокисления метанола на фотоанодах из  $n\text{-TiO}_2$  (анатаз) и гематита в 0.1 М NaOH при солнечном облучении в 100 мВт  $\text{см}^{-2}$  (1 sun) [155]. Согласно этим данным, величина предельного фототока для фотоанода из гематита достигала 4.0  $\text{мА см}^{-2}$ , что на порядок выше чем на фотоаноде из  $n\text{-TiO}_2$  и в несколько раз превышает предельный ток фотоэлектроокисления метанола на фотоаноде из  $\text{TiO}_2$ , легированного 0.13 ат. % Вi (0.6  $\text{мА см}^{-2}$  [149]). Следует отметить, однако, что при одной и

той же плотности фототока ( $0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ ) перенапряжение на гематитном фотоаноде на  $\sim 0.6 \text{ В}$  больше, чем на фотоаноде из  $\text{TiO}_2$ , легированного висмутом [150], так что фотоэлектроокисление метанола на гематите, по-видимому, требует более высокого расхода энергии по сравнению с фотоанодами из легированного диоксида титана.

Как было показано Сузой и др. [157], высокотемпературный отжиг гематита в присутствии некоторых промоторов (например,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Sn}$ ) приводит к его модификации и превращению в высокоактивный поликристаллический материал, который демонстрирует наиболее высокие характеристики с точки зрения фотоэлектрохимических процессов (что, вероятно, связано со снижением электронно-дырочной рекомбинации) и поэтому имеет хорошие перспективы для практического применения.

#### *TiO<sub>2</sub>, модифицированный неметаллами*

Данные целого ряда исследований показали, что легирование  $\text{TiO}_2$  неметаллическими элементами приводит к облегчению поглощения света диоксидом титана и уменьшению рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. В работах [167–173] изучена фотохимическая и фотоэлектрохимическая деградация органических загрязнителей на фотокатализаторах из диоксида титана, модифицированного различными добавками.

Например, легирование  $\text{TiO}_2$  фтором приводит к образованию ионов  $\text{Ti}^{3+}$  (за счет компенсации заряда между фторидом  $\text{F}^-$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ), которые сдерживают рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар [167, 168]. Кроме того, присутствие фтора увеличивает кислотность поверхности  $\text{TiO}_2$ , что сопровождается увеличением адсорбируемости органических загрязнителей. В работе [168] проведена оценка деградации фенола на фотоэлектроде из  $\text{F-TiO}_2$  в зависимости от приложенного потенциала и показано, что с увеличением последнего степень деградации фенола снижается. Авторы объясняют это накоплением на фотоэлектроде большого количества промежуточных продуктов, которые затрудняют доступ к поверхности свежих порций фенола и снижают скорость его деградации.

Ли и соавторы разработали простой способ приготовления фотоэлектродов из  $\text{TiO}_2$ , легированного бором [172]. При этом формируется гибридный электрод, подобный сочетанию  $\text{TiO}_2$  с легированным бором алмазом (BDD) – так называемый фотоэлектрокаталитический диод [173], имеющий  $p-n$  переход, что снижает рекомбинацию электронов и дырок. Было показано, что легированный бором диоксид титана обладает улучшенной кристаллическостью, а поглощение им

света сдвигается в видимую область солнечного спектра. Измерения фотоэлектрокаталитической активности в реакции деградации фенола при освещении видимым светом показали большую скорость реакции по сравнению с прямым фотоллизом [169].

Авторы работ [174–178] исследовали фотоэлектрохимическую деградацию красителей на  $\text{TiO}_2$ , легированном серой и азотом, а также на гетероструктурах  $\text{TiO}_2$  с сульфидами различных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). Было показано, что допирование  $\text{TiO}_2$  азотом расширяет диапазон поглощения до видимого света и снижает рекомбинационные потери, а построение гетероперехода сульфид металла/ $\text{TiO}_2$  открывает новые возможности для фотоэлектрохимических приложений, включая фотодеградацию органических соединений, производство водородного топлива и конверсию  $\text{CO}_2$  [178].

#### *Модифицирование TiO<sub>2</sub> углеродными материалами*

Углеродные наноматериалы обладают преимуществами благодаря их химическому составу, инертности и электрическим свойствам [179]. Кроме того, легирование  $\text{TiO}_2$  углеродом благоприятно из-за значительного перекрытия между состояниями легирования вблизи края валентной зоны и состояния  $\text{O}2p$  [179]. В частности, углеродные нанотрубки, широко используемые в гетерогенном фотокатализе благодаря их большой удельной поверхности и высокой адсорбционной способности, являются хорошими легирующими добавками для оксидов металлов [180]. Так, Хан и соавторы использовали  $\text{TiO}_2$  в сочетании с углеродом для облегчения фотохимического расщепления воды при освещении видимым светом и показали его более высокую фотоэлектрохимическую активность по сравнению с немодифицированным  $\text{TiO}_2$  [181].

Чен и др. синтезировали  $\text{TiO}_2$ , легированный углеродными нанотрубками, используя модифицированный золь-гель метод, а полученный композит был нанесен на проводящее стекло из оксидов индия и олова [182]. Было установлено, что углерод замещает кислород в решетке анатаза с образованием связей  $\text{Ti-C}$  и  $\text{Ti-O-C}$ , что благоприятствует фотоэлектрохимической активности при освещении видимым светом. Авторы также определили оптимальное количество углеродных нанотрубок, приводящее к увеличению фототока при фотоэлектрохимической деградации фенола [182].

### *Модифицирование $TiO_2$ полимерами*

Фотоэлектрод на основе полианилина был использован в цветосенсибилизированном солнечном элементе в качестве противоэлектрода [183]. Помимо того что полианилин стабилен и его легко синтезировать, он демонстрирует эффективные возможности для переноса заряда. Так, полианилин в сочетании с диоксидом титана промотирует фотоэлектрохимическое удаление органических загрязнителей [184]. Сенсибилизация  $TiO_2$  полианилином увеличивает поглощение и отражение света при фотокатализе. Для фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей Ли и др. изготовили модифицированный полианилином фотоэлектрод из нанотрубок  $TiO_2$ , используя метод электроосаждения, и показали, что сенсибилизированные полианилином массивы нанотрубок  $TiO_2$  демонстрируют смещение поглощения в видимую область солнечного спектра за счет сильного взаимодействия между N—H группами полианилина и поверхностью нанотрубок  $TiO_2$  [185]. Ян с сотрудниками исследовали синергетический эффект хрома и полианилина при модификации частиц  $TiO_2$  [186]. В этом случае шестивалентный хром легировал  $TiO_2$  в процессе электрохимического окислительного синтеза нанотрубок  $TiO_2$  с последующей адсорбцией на них полианилина. В то время как хром способствовал переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости диоксида титана, полианилин увеличивал способность композита к поглощению света [187, 188]. Была показана высокая фотоэлектрокаталитическая активность модифицированных хромом и полианилином фотоанодов в реакции деградации п-нитрофенола по сравнению с фотоанодами из Cr— $TiO_2$  [186].

### *Материалы из структурированного $TiO_2$*

Фотокаталитическая эффективность  $TiO_2$  в большой степени зависит от его структуры. Генерация электронно-дырочных пар при поглощении света пленочными наноструктурами  $TiO_2$  в виде трубок, проволоки, столбиков и т.п. была исследована в работах [189, 190]. В целом, среди наноструктурированных материалов именно нанотрубки  $TiO_2$  считаются наиболее подходящим материалом с точки зрения увеличения поверхности без увеличения геометрической площади [191]. Существует несколько методов получения нанотрубок  $TiO_2$ , которые включают анодное окисление, золь-гель метод, электроосаждение, гидротермальный и темплатный синтез [192, 193].

Использование электрохимического анодирования Ti во фторидных электролитах является относительно простым способом получения массивов нанотрубок  $TiO_2$ . Их рост происходит в не-

сколько стадий. Сначала на поверхности титана формируется барьерный слой, представленный нанопорами. В процессе дальнейшего анодирования анионы из электролита могут мигрировать в нанопоры, а частицы  $Ti^{4+}$ , образующиеся в результате окисления титана, перемещаются из нанопор в электролит.

Более низкая скорость растворения стенок нанопор по сравнению с их дном приводит к неуклонному увеличению диаметра и длины нанотрубок. Накопление анионов приводит к образованию растворимых соединений Ti—F и Ti—O—F и формированию массивов нанотрубок [194]. Структура нанотрубок  $TiO_2$  обеспечивает высокую эффективность переноса электронов и подавление рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар. Внешнее электрическое поле еще больше способствует этому процессу. Упорядоченные массивы нанотрубок  $TiO_2$  с регулируемым внутренним диаметром, морфологией и длиной, изготовленные путем корректировки состава электролита и времени анодирования, продемонстрировали более высокую эффективность фотоэлектроокисления фармацевтического препарата Ацикловир по сравнению с его фотоокислением [194]. Эффективность фотоэлектрохимической деградации азокрасителей, в частности метилоранжа, на нанотрубках диоксида титана была подтверждена в работе [191]. Влияние морфологии нанотрубок  $TiO_2$  и их легирования на фотоэлектрохимическую активность фотоанодов было также показано в работах [195–199], в том числе на примере фотоэлектрохимической деградации хлортетрациклина.

Сравнение свойств нанотрубок, приготовленных путем анодирования титана и золь-гель методом, показало, что граница края поглощения УФ области зависит от размера кристаллитов и составляет 372 нм для наноразмерного катализатора  $TiO_2$ , полученного путем анодирования, и 385 нм для  $TiO_2$ , полученного золь-гель методом, т.е. ширина запрещенной зоны для нанотрубок  $TiO_2$ , приготовленных золь-гель методом, ниже, чем у нанотрубок  $TiO_2$ , полученных анодированием [191].

### *Влияние адсорбции на фотоэлектрокаталитические характеристики фотоэлектродов*

Тот факт, что процессы фотоэлектрокаталитического окисления протекают на поверхности фотоэлектрода, а не в объеме раствора, предполагает значимость соотношения между скоростью поверхностной адсорбции компонентов раствора и скоростью фотореакции [200]. Как правило, если скорость адсорбции выше скорости фотореакции на поверхности фотоанода, то именно

скорость фотореакции будет фактором, ограничивающим суммарную скорость процесса фотоокисления, и наоборот. Адсорбция реагентов, в целом, определяется площадью поверхности фотоэлектрода, а скорость фотоэлектрокаталитической реакции обусловлена поверхностным зарядом фотоэлектрода и конкуренцией ионов, участвующих в этой реакции. При фотоэлектрокаталитической деградации органических загрязнителей в водных растворах первичной реакцией может быть как прямое фотоэлектроокисление органического соединения дыркой, образующейся при освещении фотоанода, так и реакция окисления воды с образованием высокоактивного гидроксил-радикала и его последующей химической реакцией с органическим соединением в непосредственной близости от поверхности фотоанода с образованием продуктов деструктивного окисления. Влияние конкурирующих анионов при адсорбции органических соединений было изучено на фотоэлектроде из нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , декорированных оксидом вольфрама [201]. В качестве анионов были выбраны хлориды, сульфаты, бикарбонаты и нитраты, т.е. те отрицательно заряженные частицы, которые влияют на адсорбцию и деградацию 4-нонилфенола в воде. Было показано, что гидроксильные и хлоридные анионы конкурируют при адсорбции, снижая скорость фотоокисления 4-нонилфенола фотогенерируемыми дырками ( $h^+$ ), поскольку последние окисляют анионы с образованием соответствующих радикалов [201]. При взаимодействии бикарбонат-анионов с  $\text{OH}^-$  – анионами выделяются пузырьки диоксида углерода, которые адсорбируются на положительно заряженной поверхности фотоанода, препятствуя поглощению света и затрудняя процесс деградации органического соединения [200].

Образование гидроксильного радикала не менее важно, чем адсорбция, поскольку этот радикал часто является первичным окислителем, участвующим в фотокаталитических и фотоэлектрокаталитических реакциях [202]. На процессы электрокаталитической деградации органических загрязнителей влияет и pH раствора, поскольку от него зависит конкурентная адсорбция анионов и окисляющегося субстрата [182].

Лю и др. оценили фотоэлектрокаталитическую деградацию гидрохлорида тетрациклина (ГТ) на фотоэлектроде из нанотрубок  $\text{TiO}_2$ , модифицированных полимером на основе метакриловой кислоты, показавшим высокую адсорбционную способность к ГТ [203].

#### *Фотоэлектрохимическая генерация окисляющих реагентов*

Для оценки эффективности деградации органических загрязнителей в ходе фотоэлектрохимического воздействия очень важно понимать роль и других окислительных процессов, протекающих одновременно с окислением основного субстрата-загрязнителя. Так, Дзанони и соотр. [204] изучали фотоэлектрохимическую деградацию 0.05 мМ  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$  (Remazol Brilliant Orange) на тонкопленочном фотоаноде из диоксида титана в различных фоновых электролитах при pH 6.0 в анодной камере фотоэлектрохимической ячейки при потенциале 1.0 В (отн. н. к. э) и освещении ртутно-ксеноновой лампой мощностью 450 Вт (УФ область спектра) в течение 30 мин. Было установлено, что фотоэлектрохимическая деградация происходит более эффективно на фоне  $\text{NaCl}$ , чем на фоне  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Авторы связывают такой результат с тем, что генерируемая дырка ( $h^+$ ) может окислить не только воду с генерацией  $\cdot\text{OH}$  радикалов, но и хлорид-ион с образованием сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}\cdot$  и  $\text{Cl}^+$ ) и их последующим взаимодействием с красителем. В других работах эффективное фотоэлектрохимическое окисление генерированной при УФ освещении дыркой ( $h^+$ ) связывают с возможностью окисления сульфат-аниона до сильного окислителя пероксодисульфата  $(\text{S}_2\text{O}_8)_2$ , который затем участвует в реакции деградации основного субстрата-загрязнителя [205–210]. В работе [211] фармацевтический препарат диклофенак был подвергнут деградации в фотоэлектрохимической ячейке с освещаемым УФ светом фотоанодом из  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  и медным катодом при потенциале 1.5 В (отн. н. к. э) в присутствии добавки 10 мМ персульфата (pH 5.6). Высокую эффективность деградации авторы связали с возможностью генерации сильных окислителей – радикалов  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{SO}_4\cdot$ , образующихся при фотоэлектроокислении электролита. Похожий механизм фотоэлектрохимической деградации органических загрязнителей был предложен в работах [207–216].

#### *Фотоэлектрохимические методы оценки эффективности фотоанодов*

Фотоэлектрохимические методы основаны на сочетании и изменении трех основных параметров: потенциала, фототока и интенсивности света. Для изучения фотоэлектрокаталитических свойств полупроводниковых фотоанодов широко используются стационарные методы, такие как измерение транзитов фототока и фотопотенциала, а также вольтамперометрия при постоянной интенсивности освещения. В последнее время для более детального исследования фотоэлектрохимиче-

ских процессов применяются и динамические методы, такие как спектроскопия фототока и фотопотенциала с модуляцией интенсивности света (IMPS, IMVS) и спектроскопия фотоэлектрохимического импеданса (PEIS). Эти методы позволяют получать информацию о процессах переноса заряда и рекомбинации электронно-дырочных пар в объеме полупроводника и на границе раздела полупроводник/электролит. Основы методов IMPS, IMVS и PEIS заложены в работах Питера [217–219], Барсукова, Макдональда [220] и Шефолда [221], а более подробно рассмотрены в более поздних работах, например Клотцем [222]. Результаты использования этих методов при изучении фотоэлектрокаталитической активности различных фотоанодов можно найти в работах [154, 222–224].

#### *Выводы и перспективы на будущее*

В заключение хотелось бы отметить, что фотоэлектрохимическая очистка сточных вод имеет преимущества по сравнению с другими методами, поскольку производится без применения химикатов. Кроме того, фотоэлектрохимическая деградация органических загрязнителей позволяет эффективно разлагать загрязняющие вещества с использованием доступного, устойчивого к коррозии и биосовместимого диоксида титана в качестве фотокатализатора. В последние годы были синтезированы, исследованы и предложены самые разные полупроводниковые материалы и композиты для фотоэлектрокаталитической деструкции органических соединений не только под воздействием ультрафиолетового излучения, но и при освещении видимым светом солнечного спектра. Накоплены данные о влиянии природы и состава электролита на генерацию высокоактивных промежуточных реагентов для деструкции стойких органических загрязнителей.

Модульность, малая занимаемая площадь и простая автоматизация делают фотоэлектрокаталитический метод наиболее перспективным среди других передовых методов окисления органических загрязнителей. В то же время необходимо подчеркнуть, что в некоторых случаях продукты фотоэлектрохимической деструкции могут быть более токсичными, чем исходные органические загрязнители, что требует более детального изучения механизма протекающих фотоэлектрокаталитических процессов и подбора условий, способствующих полной минерализации загрязнений. В настоящее время фотоэлектрохимическая очистка сточных вод проводится только в лабораторных условиях, и пока трудно оценить возможности масштабирования этого процесса в промышленном варианте. Для применения фотоэлектрокаталитических методов на промышленном уровне исследователям требует-

ся еще больше усилий для того, чтобы произвести высокоэффективные фотоаноды и катоды, оптимизировать состав электролита, pH процесса и т.п., а также разработать конструкцию высокопроизводительного фотоэлектрохимического реактора. Кроме того, судя по уже опубликованным данным, совместное использование и интеграция самых разных технологий может стать хорошей альтернативой для успешного решения задачи удаления загрязнений, содержащихся в сточных водах.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 14.1. “Углеродная энергетика: химические аспекты” и частично в рамках Госзаданий ИФХЭ РАН (Тема 47.23) и ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brock T.C., Arts G.H., Maltby L. et al. // Integrated Environmental Assessment and Management. 2006. V. 2. № 4. P. e20.
2. Long R. // J. Energy and Natural Resources Law. 2011. V. 29 (1). P. 1.
3. Brillas E., Marti'nez-Huitle C.A. // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 166–167. P. 603.
4. Robinson T., McMullan G., Marchant R. et al. // Biore-sour. Technol. 2001. V. 77. P. 247.
5. Soli's M., Soli's A., Perez H.I. et al. // Process Bio-chem. 2012. V. 47. P. 1723.
6. Santos A.B., Cervantes F.J., Lier J.B. // Bioresour. Technol. 2007. V. 98. P. 2369.
7. Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Bilyeu B. et al. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 175. P. 688.
8. Oturan M.A., Aron J.J. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2014. V. 44. P. 2577.
9. Dagher R., Drogui P., Robert D. // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2012. V. 238. P. 41.
10. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513.
11. Brillas E., Marti'nez-Huitle C.A. (Eds.), Synthetic Di-iamond Films: Preparation, Electrochemistry, Char-acterization and Applications, Wiley, Weinheim, 2011.
12. Garcia-Segura S., Brillas E. // J. Photochem. Photobi-ol. C Photochem. Rev. 2017. V. 31. P. 1.
13. Mohammad A., Khan M.E., Karim M.R. et al. // Ap-plied Surface Science. 2019. V. 495. P. 143432.
14. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. P. 515.
15. Georgieva J., Valova E., Arnyanov S. et al. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 211–212. P. 30.
16. Kato S., Masuo F. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1964. V. 67. P. 42.
17. McLintock S., Ritchie M. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1007.
18. Fujishima A., Honda K. // Nature. 1972. V. 238. P. 37.
19. Bockris J.O'M., Khan S.U.M., Murphy O.J. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 1984. V. 9. P. 243.

20. Contractor A.Q., Bockris J.O'M. // *Electrochim. Acta*. 1987. V. 32. P. 121.
21. Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F.J. et al. // *Water Res.* 2006. V. 40. P. 1754.
22. Zaroni M.V.B., Sene J.J., Anderson M.A. // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2003. V. 157. P. 55.
23. Martínez-Huitle C.A., Brillas E. // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. V. 87. P. 105.
24. Zouaghi R., Zertal A., David B. et al. // *J. Water Sci.* 2007. V. 20. P. 163.
25. Chen L., Zhao C., Dionysiou D. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2015. V. 307. P. 115.
26. Fernández-Ibáñez P., Polo-López M.I., Malato S. et al. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 261. P. 36.
27. Osugi M.E., Zaroni M.V.B., Chenthamarakshan C.R. et al. // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2008. V. 11. P. 425.
28. Scott-Emuakpor E., Kruth A., Raab A. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* 2012. V. 123–124. P. 433.
29. Li P.Q., Zhao G.H., Cui X. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 2375.
30. Wu Y.Q., Lu G.X., Li S.B. // *J. Phys. Chem.* 209. V. C 113. P. 9950.
31. Hemminger J.C., Carr R., Somorjai G.A. // *Chemical Physics Letters*. 1978. V. 57. № 1. P. 100.
32. Inoue T., Fujishima A., Konish S. et al. // *Nature*. 1979. V. 227. P. 637.
33. Hirano K., Bard A.J.Z. // *Electrochemical Society*. 1980. V. 127. № 5. P. 1056.
34. Reiche H., Bard A.J. // *J. American Chemical Society*. 1979. V. 101. № 11. P. 3127.
35. Kanno T., Oguchi T., Sakuragi H. et al. // *Tetrahedron Letters*. 1980. V. 21. № 5. P. 467.
36. Taniguchi I., Nakashima K., Yamaguchi H. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 134. P. 191.
37. Гринберг В.А., Джавришвили Т.В., Васильев Ю.Б. и др. // *Электрохимия*. 1984. Т. 20. Вып. 1. С. 121.
38. Гринберг В.А., Васильев Ю.Б., Ротенберг З.А. и др. // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. С. 1529.
39. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. Т. 18. М.: ВИНТИ, 1982. С. 3.
40. Mills A., Le Hunte S. // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. V. 108. № 1. P. 1.
41. Mills A., Lee S.K. // *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002. V. 152. № 1–3. P. 233.
42. Anpo M., Takeuchi M. // *J. Catalysis*. 2003. V. 216. P. 505.
43. Antoniadou M., Lianos P. // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. V. 10. № 9. P. 6240.
44. Li L., Zhang S., Li G., Zhao H. // *Analytica Chimica Acta*. 2012. V. 754. P. 47.
45. Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // *Russian J. Electrochemistry*. 2017. V. 53. № 2. P. 217.
46. Wen J., Li X., Liu W. et al. // *Chinese J. Catalysis*. 2015. V. 36. № 12. P. 2049.
47. Su R., Bechstein R., Kibsgaard J. et al. // *J. Materials Chemistry*. 2012. V. 22. № 45. P. 23755.
48. Tu Y.F., Huang S.Y., Sang J.P. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2010. V. 45. № 2. P. 224.
49. Гринберг В.А., Емец В.В., Майорова Н.А. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 55.
50. Baifu Xin, Liqiang Jing, Zhiyu Ren et al. // *J. Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. P. 2805.
51. Sajjad S., Leghari S.A.K., Chen F. et al. // *Chemistry – A European J.* 2010. V. 16. № 46. P. 13795.
52. Andronic L., Enesca A., Vladuta C. et al. // *Chemical Engineering J.* 2009. V. 152. P. 64.
53. Hajjaji A., Atyaoui A., Trabelsi K. et al. // *American J. Analytical Chemistry*. 2014. V. 5. № 8. P. 473.
54. Hoang S., Berglund S.P., Hahn N.T. et al. // *J. American Chemical Society*. 2012. V. 134. P. 3659.
55. Hoang S., Guo S.W., Hahn N.T. et al. // *Nano Letters*. 2011. V. 12. P. 26.
56. Wang G.M., Wang H.Y., Ling Y.C. et al. // *Nano Letters*. 2011. V. 11. P. 3026.
57. Rajeshwar K., Ibanez J.G. *Fundamentals and Application in Pollution Abatement*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
58. Brillas E., Cabot P.L., Casado J., Tarr M. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 2003. P. 235.
59. Martínez-Huitle C.A., Ferro S. // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 1324.
60. Mazille F., Schoettl T., Klammer N. et al. // *Water Res.* 2010. V. 44. P. 3029.
61. Ahmed Y.A., Oekermann T., Lindner P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2774.
62. Egerton T.A., Purnama H., Purwajanti S. et al. // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2006. V. 9. P. 79.
63. Nie X., Chen J., Li G. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. V. 88. P. 1488.
64. Garcia-Segura S., Brillas E. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2017. V. 31. P. 1.
65. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2000. V. 1. P. 1.
66. Burnside S.D., Shklover V., Barbe C. et al. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 2419.
67. Gong J., Yang C., Pu W. et al. // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. P. 190.
68. Pourmand M., Taghavinia N. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 107. P. 449.
69. Bessego G.G., Guaraldo T.T., Zaroni M.V.B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructure electrodes. Chapter 10. In *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*; Aliokhazraei, M., Ed.; IntechOpen: London, UK, 2014; P. 271–319.
70. Longobucco G., Pasti L., Molinari A. et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 204. P. 273.
71. Zhu J., Li W., Li J. et al. // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 112. P. 191.
72. Weng B., Wu J., Zhang N. et al. // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 5574.
73. Dong P., Yang B., Liu C. et al. // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 947.
74. Peleyeju M.G., Arotiba O.A. // *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2018. V. 4. P. 1389.

75. Zheng Q., Lee C. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 115. P. 140.
76. Nishimoto S., Mano T., Kameshima Y. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 500. P. 86.
77. Senthil R.A., Osman S., Pan J. et al. // *Colloids and Surfaces*. 2019. V. A 567. P. 171.
78. Abe R., Takami H., Murakami N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 7780.
79. Sharma S., Kumar A., Singh P. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. № 5. P. 104230.
80. Cheng Q., Benipal M.K., Liu Q. et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. P. 16138.
81. Shinde S.S., Shinde P.S., Bhosale C.H. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2011. V. 104. P. 425.
82. Sapkal R.T., Shinde S.S., Mahadik M.A. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2012. V. 114. P. 102.
83. Nisedwana B., Sampath S., Mamba B.B. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 592.
84. Tian Y., Cheng L., Zhang J. // *J. Electrochemical Society*. 2018. V. 165. P. H284.
85. Pare B., Singh P., Jonnalgadda S.B. // *J. Chem. Sect A*, 2008. V. 47. № 6. P. 830.
86. Radhika S., Thomas J. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 4239.
87. Mishra M., Chun D.M. // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 498. P. 126.
88. Zhang M., Pu W., Pan S. // *J. Alloy. Compd.* 2015. V. 648. P. 719.
89. Mesa C.A., Kafizas A., Francas L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 11537.
90. Iervolino G., Tantis I., Sygellou L. et al. // *Applied Surface Science*. 2017. V. 400. P. 176.
91. Peleyeju M.G., Arotiba O.A. // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2018. V. 4. P. 1389.
92. Toma F.M., Cooper J.K., Kunzelmann V. et al. // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 12012.
93. Wang K., He H., Li D. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A* 2018. V. 367. P. 438.
94. Luo J.Y., Chen L.L., Liang X.H. et al. // *Electrochim. Acta* 2015. V. 186. P. 420.
95. He Q., Ni Y., Ye S. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 27089.
96. Alfaiji B.Y., Tahir A.A., Wijayantha K.G.U. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2019. V. 195. P. 134.
97. Gong J., Pu W., Yang C. et al. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 209. P. 94.
98. Kompio P.G.W.A., Brückner A., Hipler F. et al. // *J. Catal.* 2012. V. 286. P. 237.
99. Smith W., Zhao Y. // *Catal. Commun.* 2009. V. 10. P. 1117.
100. Lewera A., Timperman L., Roguska A. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 20153.
101. Lai C.W., Sreekantan S., San P. et al. // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 77. P. 128.
102. Das C., Paramasivam I., Liu N. et al. // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 10557.
103. Gong J., Pu W., Yang C. et al. // *Catal. Commun.* 2013. V. 36. P. 89.
104. Ismail A.A., Abdelfattah I., Helal A. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 307. P. 43.
105. Ramos-Delgado N.A., Gracia-Pinilla M.A., Maya-Treviño L. // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 263. P. 36.
106. Martins A.S., Nuñez L., Lanza M.R.V. // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 802. P. 33.
107. Selcuk H., Zaltner W., Sene J.J. et al. // *J. Appl. Electrochem.* 2004. V. 34. P. 653.
108. Wang C., Heller A., Gerischer H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 5230.
109. Yang W., Mädler L., Amal R. // *J. Catal.* 2007. V. 251. P. 271.
110. Lee J., Choi W. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 7399.
111. Gan W.Y., Friedmann D., Amal R. et al. // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. № 3. P. 482.
112. Zhao H., Jiang D., Zhang S. et al. // *Anal. Chem.* 2004. V. 76. P. 155.
113. Li Y., Lu G., Li S. // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 214. P. 179.
114. He C., Xiong Y., Chen J. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A*. V. 157. P. 71.
115. Yu J., Dai G., Huang B. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 16394.
116. Wang P., Huang B., Qin X. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7931.
117. Guo J., Ma B., Yin A. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 211–212. P. 77.
118. Liao W., Zhang Y., Zhang M. et al. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 231. P. 455.
119. Liu I., Lawton L.A., Bahnemann D.W. et al. // *Chemosphere*. 2009. V. 76. P. 549.
120. Apeldoorn M.E., Egmond H.P., Speijers G.J.A. et al. // *Mol. Nutr. Food Res.* 2007. V. 51. P. 7.
121. Zanella R., Giorgio S., Henry C.R. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 7634.
122. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13669.
123. Mohite V.S., Mahadik M.A., Kumbhar S.S. et al. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2015. V. 142. P. 204.
124. Linsebigler A., Lu G., Yates J.T. // *J. Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 735.
125. Anpo M., Takeuchi M. // *J. Catal.* 2003. V. 216. P. 505.
126. Diebold U. // *J. Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 48. P. 53.
127. Arana J., Diaz O.G., Saracho M.M. et al. // *J. Appl. Catal. B*. 2001. V. 32. P. 49.
128. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 13669.
129. Wang J.W., Mao B.D., Gole J.L. et al. // *Nanoscale* 2010. V. 2. P. 2257.
130. In S., Orlov A., Berg R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 13790.
131. Sakthivel S., Kisch H. // *J. Angew. Chem.* 2003. V. 42. P. 4908.
132. Valentin C.D., Pacchioni G., Selloni A. // *J. Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 6656.
133. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // *Science* 2001. V. 293. P. 269.
134. Zhang L.W., Fu H.B., Zhu Y.F. // *J. Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 2180.
135. Zhong J., Chen F., Zhang J.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 933.

136. Zhao L., Chen X.F., Wang X.C. et al. // J. Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 3317.
137. Lettmann C., Hildenbrand K., Kisch H. et al. // J. Appl. Catal. B. 2001. V. 32. P. 215.
138. Mitoraj D., Kisch H., Angew J. // Chem., Int. Ed. 2008. V. 47. P. 9975.
139. Dong F., Guo S., Wang H.Q. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 13285.
140. Quarto F., Sunseri C., Piazza S. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2519.
141. Mu J., Chen B., Zhang M. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 424.
142. Shchukin D., Poznyak S., Kulak A. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2004. V. 162. P. 423.
143. Poznyak S.K., Talapin D.V., Kulak A.I. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4816.
144. González V.R., Rodríguez A.M., May M. et al. // J. Photochem. Photobiol., A. 2008. V. 193. P. 266.
145. Poznyak S.K., Talapin D.V., Anatoly I.K. // J. Thin Solid Films. 2002. V. 405. P. 35.
146. Reddy B.M., Chowdhury B., Smirniotis P.G. // J. Appl. Catal. 2001. V. 219. P. 53.
147. Yang X., Wang Y., Xu L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 11481.
148. Grinberg V.A., Emets V.V., Maiorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 48.
149. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 4. P. 637.
150. Maslov D.A., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2021. V. 259. P. 123936.
151. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 1. P. 51.
152. Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // Russian J. Electrochemistry. 2017. V. 53. № 2. P. 217.
153. Grinberg V.A., Emets V.V., Maslov D.A. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 16200.
154. Lin Y., Yuan G., Sheehan S. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 4862.
155. Mesa C.A., Kafizas A., Franc L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 11537.
156. Xie J., Yang P., Liang X. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 6. P. 2769.
157. Souza F.L., Leite E.R. // Nanoenergy. Springer International Publishing AG. 2018, P. 141–160. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-62800-4_4)
158. Iervolino G., Tantis I., Sygellou L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 400. P. 176.
159. Ketwong P., Takashima M., Nitta A. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 2048.
160. Dhanabal R., Chithambararaj A., Velmathi S. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 1872.
161. Wang Y., Cai L., Li Y. et al. // Physica E. 2010. V. 43. P. 503.
162. Alam U., Khan A., Bahnemann D. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 4885.
163. Kang M., Wang X., Zhang J. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 102809.
164. Chen H., Leng W., Xu Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9982.
165. Gui M.S., Zhang W.D., Chang Y.Q. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 197. P. 283.
166. Zhang L.W., Wang Y.J., Cheng H.Y. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 1286.
167. Liu D., Tian R., Wang J. et al. // Chemosphere. 2017. V. 185. P. 574.
168. Liu D., Zhou J., Wang J. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 344. P. 332.
169. Pelaez M., Nolan N.T., Pilla S.C. et al. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331.
170. Yu W., Liu X., Pan L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 319. P. 107.
171. Yu X., Zhang Y., Cheng X. // Electrochim. Acta. 2014. V. 137. P. 668.
172. Li J., Lu N., Quan X. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 3804.
173. Qu J., Zhao X.U. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 4934.
174. Sun H., Liu H., Ma J. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 552.
175. Jagdale T.C., Takale S.P., Sonawane R.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 14595.
176. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science. 2001. V. 293. P. 269.
177. Han L., Xin Y., Liu H., Ma X., Tanget G. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. P. 524.
178. Zheng L., Teng F., Ye X., Zheng H., Fang X. // Adv. Energy Mater. 2019. 1902355 (2 of 32).
179. Khalid N.R., Majid A., Tahir M.B., Niaz N.A., Khalid S. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14552.
180. Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N., Subbanna G.N., Madras G. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2900.
181. Khan S.U.M., Al-shahry M., Ingler W.B., Jr. // Science. 2002. V. 297. P. 2243.
182. Chen L.C., Ho Y.C., Guo W.S., Huang C.M., Pan T.C. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 3884.
183. Ameen S., Akhtar M.S., Kim Y.S., Yang O.B. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 4760.
184. Cui W., He J., Wang H., Hu J., Liu L., Liang Y. // Appl. Catal. 2018. V. B 232. P. 232.
185. Li X., Teng W., Zhao Q., Wang L. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 6813.
186. Yang K., Pu W., Tan Y., Zhang M., Yang C. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2014. V. 27. P. 777.
187. Zhang H., Zong R., Zhao J., Zhu Y. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. P. 3803.
188. Zhang Y., Geißen S., Gal C. // Chemosphere. 2008. V. 73 (8). P. 1151.
189. Yang S., Liu Y., Sun C. // Appl. Catal. 2006 V. A 301. P. 284.
190. Damin A., Llabrés i Xamena F.X., Lamberti C. et al. // J. Phys. Chem. 2004. V. B 108. P. 1328.
191. Zhang Z., Yuan Y., Shi G., Fang Y., Liang L. // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 6259.
192. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M. // Adv. Func. Mater. 2005. V. 15. P. 1291.

193. *Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoheh Y.R.* // Chem. Commun. 2001. V. 24. P. 2616.
194. *Nie X., Chen J., Li G., Shi H., Zhao H.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88 (8). P. 1488.
195. *Lopez-Penalver J.J., Gómez-Pacheco C.V.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 1325.
196. *Zhang Q., Zhu J., Wang Y., Feng J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 308. P. 161.
197. *Liao W., Yang J., Zhou H. et al.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 136. P. 310.
198. *Xing M., Zhang J., Chen F., Tian B.* // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 4947.
199. *Wang G., Wang H., Ling Y. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 3026.
200. *Li X.Z., Li F.B., Fan C.M., Sun Y.P.* // Water Res. 2002. V. 36. P. 2215.
201. *Xin Y., Gao M., Wang Y., Ma D.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 242. P. 162.
202. *Vione D., Maurino V., Minero C., Calza P.* // Environment. Sci. Technol. 2005 V. 39. P. 5066.
203. *Lu N., Chen S., Wang H. et al.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2852.
204. *Valnice M., Zaroni B., Sene J.J., Anderson M.A.* // J. Photochem. Photobiol. Chem. 2003. V. A 157. P. 55.
205. *Hunge Y.M., Mohite V.S., Kumbhar S.S. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 8404.
206. *Neelavannan M.G., Revathi M., Basha C.A.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 149. P. 371.
207. *Ding Y., Yang C., Zhu L., Zhang J.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 175. P. 96.
208. *Wang N., Li X., Wang Y., Quan X., Chen G.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 146. P. 30.
209. *Bessegato G.G., Guaraldo T.T., Ferreira de Brito J. et al.* // Electrocatalysis. 2015. V. 6. P. 415.
210. *Sires I., Brillas E., Otura M.A. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014 V. 21. P. 8336.
211. *Liu S., Zhao X., Zeng H., Wang Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 320. P. 168.
212. *Batista L.M.B., Santos A.J., Silva D.R. et al.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 596–597. P. 79.
213. *Santos E.V., Sáez C., Cañizares P. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 318. P. 2.
214. *Santos. E.V., Sa'ez C., Cañizares P. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 581.
215. *Araújo D.M., Cotillas S., Sáez C. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 757. P. 144.
216. *Khatae A.R., Mirzajani O.* // Desalination. 2010. V. 251. P. 64.
217. *Peter L.M., Vanmaekelbergh D.* // Advances in Electrochemical Science and Engineering, ed. Alkire R.C. and Kolb D.M., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany. 1999. P. 77.
218. *Peter L.M.* // Chem. Rev. 1990. V. 90 (5). P. 753.
219. *Ponomarev E.A., Peter L.M.* // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 397 (1–2). P. 45.
220. *Barsoukov E.* // ed., Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications. Wiley-Interscience. Hoboken NJ. 2005.
221. *Schefold J.* // J. Electroanal. Chem. 1992. V. 341 (1–2). P. 111.
222. *Klotz D., Ellis D.S., Dotan H., Rothschild A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 23438.
223. *Yalavarthi R., Naldoni A., Kment S. et al.* // Catalysts. 2019. V. 9. P. 204.
224. *Thorne J.E., Jang J., Liu E., Wang D.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 3347.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541(64+13):539.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОГО  
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО  
ГРАФИТА НА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ В ЛИТИЕВОМ  
АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2021 г. Л. И. Ткаченко<sup>1, \*</sup>, Г. В. Николаева<sup>1</sup>, О. Н. Ефимов<sup>1, \*\*</sup>, Н. Н. Дремова<sup>1</sup>, С. Г. Ионов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики  
Российской академии наук, ул. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 07.07.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Разработана методика синтеза и исследованы электрохимические свойства нанокompозитного покрытия на основе полианилина (Пани) и терморасширенного графита (ТРГ) на подложке из анодированной графитовой фольги в аprotонном литиевом электролите. Устойчивые суспензии Пани-ТРГ были получены путем смещения раствора Пани основания в муравьиной кислоте с ТРГ и последующей УЗ обработки и нанесены на пористую поверхность активированной (анодированной) графитовой фольги (АГФ). Удельная электрохимическая емкость покрытия достигает  $675 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе заряда-разряда  $0.5 \text{ мА см}^{-2}$  в аprotонном электролите  $1 \text{ М LiClO}_4$  в пропиленкарбонате. После длительного циклирования в течение недели (более 300 циклов) падение емкости не превышало 4%.

*Ключевые слова:* нанокompозит, полианилин, терморасширенный графит, пленочные покрытия, литиевый аprotонный электролит, графитовая фольга

DOI: 10.31857/S0044185621040239

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием альтернативных источников энергии, таких как солнечные батареи, водородные топливные элементы, а также растущим интересом к электродвигателям для транспорта, большие усилия прилагаются для разработки устройств для запасаения и хранения энергии – аккумуляторам и суперконденсаторам (СК) [1]. СК стали весьма популярными для хранения энергии из-за их более низкой стоимости, высокой емкости и безотказности в эксплуатации (практически неограниченное число зарядо-разрядных циклов), что позволило рассматривать СК в качестве альтернативы аккумуляторам [2, 3]. В отличие от аккумуляторов СК имеют высокую удельную мощность ( $10^3$ – $10^6 \text{ Вт кг}^{-1}$ ) и соответственно более высокие токи заряда–разряда, но они уступают аккумуляторам по удельной энергии ( $1$ – $10 \text{ Вт кг}^{-1}$ ) [4–7]. Для улучшения энергетических характеристик СК необходима разработка новых электродных материалов. В особенности важен поиск электродных материалов для создания гибридных литиевых электрохимиче-

ских систем, которые могли бы сочетать достоинства литий-ионных аккумуляторов (высокое напряжение до 4 В и более) и СК (высокие зарядо-разрядные токи).

Одним из перспективных подходов является разработка композитов на основе высокопористых углеродных материалов и проводящих полимеров. К таким гибридным материалам относятся нанокompозиты полианилина (Пани) и восстановленного оксида графена (ВОГ). Межфазные взаимодействия между Пани и графеном приводят к увеличению площади межфазной поверхности композита, оптимизируя ионно-диффузионные пути и транспорт электронов. При этом слои Пани являются эффективными наноконструкциями, которые раздвигают графеновые наностопки и препятствуют их агрегации при циклировании, увеличивая структурную целостность композитного электрода [8, 9]. Вклад в электрохимическую емкость вносит двойнослойное зарядение Пани и углеродного каркаса, состоящего из графеновых наностопок, к которому добавляется фараде-

евская псевдоемкость, обусловленная обратимыми редокс – переходами Пани [10].

Композиты в основном получают *in situ* окислительной полимеризацией анилина в присутствии оксида графена (ГО) [11]. Затем непроводящий ГО в композитах Пани – ГО может быть дополнительно восстановлен для удаления большей части кислородсодержащих групп с его поверхности и повышения электропроводности, то есть образованию  $sp^2$  структуры, характерной для восстановленного оксида графена (ВОГ) [12–15]. Использование таких нанокompозитных электродных материалов в сернокислотных СК позволяет достичь высокой удельной емкости до  $1046 \text{ Ф г}^{-1}$  для электрода на основе Пани – ВОГ [16]. Описано получение проводящей гибкой композитной пленки, полученной вакуумной фильтрацией смешанных дисперсий ВОГ и Пани нановолокон, но электрохимическая емкость СК на ее основе невелика и составляет  $210 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе разряда  $0.3 \text{ А г}^{-1}$  [17]. Однако в сернокислотных СК нельзя достичь высоких напряжений до 3–4 В на ячейке.

По нашему мнению одним из наиболее коммерчески доступных нанопористых материалов, пригодных для приготовления композитных электродных материалов являются порошки терморасширенного графита (ТРГ), содержащие разное количество графеновых листов, начиная от малослойных до многослойных. Благодаря более простым и экономичным методам получения, ТРГ являются привлекательными материалами в сочетании с проводящими полимерами. Кроме того, мало – и многослойная структура термически расслоенных графитов может открыть возможность настройки окислительно-восстановительной емкости композиционных материалов, что может быть полезно в суперконденсаторах. Ранее мы показали, что для использования в литиевых электрохимических системах более удобно использовать в качестве коммерчески доступного пористого углеродного материала графитовую фольгу “Графлекс” (ГФ), полученную прокаткой порошков терморасширенного графита, частицы которого имеют структуру, аналогичную восстановленному оксиду графита. Преимуществом ГФ является высокая электропроводность, низкая плотность (порядка  $1 \text{ г/см}^3$ ) и гомогенная пористая структура с мезопорами около  $20 \text{ \AA}$  [18–20]. Анодная активация поверхности графитовой фольги приводит к ее разрыхлению, появлению кислород-содержащих групп и улучшению смазываемости поверхности. Достоинством анодно-активированной фольги (АГФ) является использование ее в качестве гибкой подложки для нанесения электроактивных покрытий при изготовлении гибких электродов с геометрически

выгодной формой для определенных технических требований [21–23].

Цель настоящей работы – получение новых электроактивных гибридных нанокompозитов полианилина с ТРГ и исследование электрохимического поведения нанокompозитных покрытий на подложках из стеклоуглерода (СУ) и АГФ в органическом литиевом электролите. Использование таких композитов в качестве электродных материалов в источниках тока с органическими электролитами позволяет повысить напряжение на источнике тока до 3–4 В в отличие от водных электролитов, где напряжение не превышает 1–2 В.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез Пани*

Пани был получен методом окислительной полимеризации анилина [24]. К рассчитанному для синтеза количеству анилина в 1 М соляной кислоте, охлажденному до  $0\text{--}3^\circ\text{C}$ , по каплям при интенсивном перемешивании вводили раствор персульфата аммония в воде из расчета на 1 моль анилина 1 моль окислителя. После добавления раствора персульфата аммония смесь перемешивалась при постоянном охлаждении еще несколько часов. Основным продуктом полимеризации была эмеральдин-соль (ЭС). Осадок был отфильтрован, промыт многократно дистиллированной водой до бесцветного фильтрата (удаление побочных продуктов синтеза, сульфата аммония, а также небольших количеств олигомеров анилина). Выход полимера составлял 95–98 вес. %. Эмеральдин основание (ЭО) получали обработкой ЭС 3% водным раствором аммиака для нейтрализации соляной кислоты, связанной с полимером. Осадок отфильтровали и промыли водой и сушили в течение нескольких дней в эксикаторе при вакуумировании.

### *Приготовление раствора Пани в муравьиной кислоте*

Для приготовления 0.7 мас. % раствора 0.14 г ЭО растворяли в 20 мл муравьиной кислоты (МК). Раствор фильтровали и фильтрат центрифугировали при 5000 об./мин. Центрифугат отделяли от осадка и хранили в колбах с притертыми пробками.

### *Получение нанокompозита Пани-ТРГ*

Образцы интеркалированных ТРГ порошков первой и второй ступени ТРГ-1 и ТРГ-2 представлены ООО Унихимтек [18]. Для приготовления композита Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) в 2.5 мл приготовленного ранее раствора Пани основания в МК вводили 17.5 мг ТРГ-1 порошка и объем доводили до 5 мл добавлением муравьиной кислоты.

**Таблица 1.** Элементный состав поверхностей ГФ и АГФ и порошков ТРГ-1 и ТРГ-2

Образец	C 1s, ат. %	O 1s, ат. %	N 1s, ат. %	S 2p, ат. %
ГФ	98.44	1.56	—	—
АГФ	92.78	6.12	0.34	0.76
ТРГ-1	96.79	3.21	—	—
ТРГ-2	98.44	1.56	—	—

Полученную суспензию подвергали УЗ диспергированию. Аналогично была получена суспензия Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) в МК.

#### *Анодирование графитовой фольги*

Гибкую графитовую фольгу получали холодной прокаткой без связующего порошка ТРГ-2 на лабораторной установке, в которой соблюдены все технологические особенности обычной промышленной линии по выпуску графитовой фольги – Графлекс [19, 20]. В работе использовали материал из одной партии толщиной 0.7 мм.

С целью увеличения шероховатости и введения кислородсодержащих групп полоски исходной ГФ толщиной 0.7 мм и  $S = 5 \times 0.5$  см подвергали анодной обработке в 0.1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  водном электролите в двухэлектродной ячейке в течение 4-х минут при  $V = 3.0$  В и  $I = 0.3$  А [21]. Противозэлектродом была пластина из нержавеющей стали. После этого полоски анодированной графитовой фольги промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили при 60°C до постоянного веса.

По данным анализа поверхности на электронном микроскопе содержание кислорода после анодной обработки увеличивается почти в 4 раза и превышает 6 ат. % (табл. 1).

#### *Приготовление электродов и использованное оборудование*

Рабочими электродами были предварительно взвешенные полоски АГФ, политые раствором полимера Пани и суспензией композита Пани – 50 вес. % ТРГ в МК. Площадь нанесения  $S \approx 1$  см<sup>2</sup>. Аналогичным способом были изготовлены электроды СУ-Пани и СУ-Пани-ТРГ для исследования влияния состояния поверхности подложки на электрохимические свойства как полимерного, так и композитного покрытий. Электроды сушили в течение 10 ч при 70°C до постоянного веса. Было приготовлено 6 электродов: № 1 СУ/Пани (0.10 мг); № 2 СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) 0.14 мг; № 3 СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) 0.12 мг и № 4 АГФ/Пани (0.26 мг); № 5 АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) 0.16 мг; № 6

АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) 0.19 мг. Предварительную УЗ обработку суспензий нанокompозитов проводили с помощью УЗ гомогенизатора марки HD 3200.

#### *Методы исследования и используемое оборудование*

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и зарядно-разрядные кривые снимали на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact P-8 (фирма “Элинс”, Россия) в герметичной трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона в апротонном электролите 1 М  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате. Вспомогательным электродом была Pt пластина (1 см<sup>2</sup>). Все потенциалы, приведенные в тексте, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения (калиброван относительно редокс-пары ферроцен/феррициний). Безводный  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich) сушили в вакууме при 120°C в течение 3 сут для удаления следов воды. Пропиленкарбонат сушили над молекулярными ситами, перегоняли под пониженным давлением и приготовленный электролит 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате хранили под аргоном. Удельную емкость исследуемых электродов рассчитывали из зарядно-разрядных кривых по формуле  $C_{\text{уд}} = I\Delta t/\Delta V$ , где  $C_{\text{уд}}$  – удельная электрохимическая емкость, Ф г<sup>-1</sup>,  $I$  – разрядная плотность тока, рассчитанная из массы полимера, А г<sup>-1</sup>;  $\Delta t$  – время разряда, с;  $\Delta V$  – область потенциалов, В, в которой происходит разряд [24]. Кулоновскую эффективность  $\eta$  определяли как отношение количества электричества, извлеченного при разряде электрода  $Q_{\text{разр}}$ , к количеству электричества, запасенного при заряде  $Q_{\text{зар}}$ , согласно формуле  $\eta = Q_{\text{разр}}/Q_{\text{зар}} \times 100$ .

Морфологию электродных покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments.

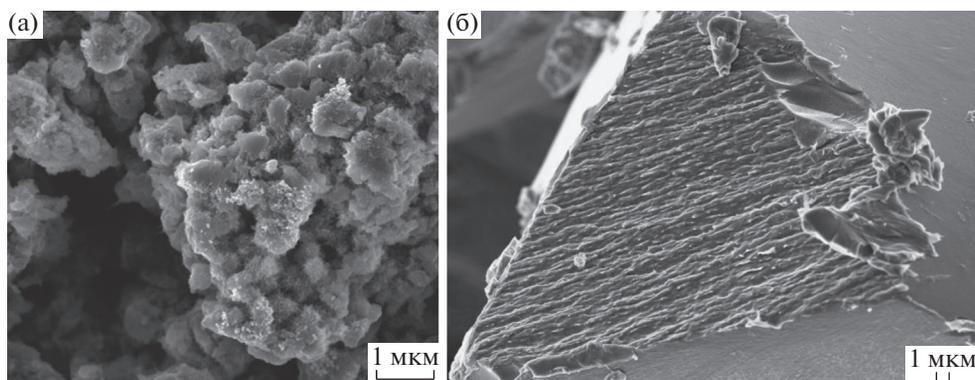
**Таблица 2.** Электрохимические характеристики Пани и композитных Пани-ТРГ покрытий на СУ и АГФ подложках в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате

Электрод	Вес активного покрытия, мг	Токи заряда-разряда, мА	Электрохимические емкости, Ф г <sup>-1</sup>	Кулоновская эффективность, %
СУ/Пани	0.10	0.1	214	91
		0.5	193	100
СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %)	0.14	0.1	315	83
		0.5	321	100
		1.0	301	100
СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %)	0.12	0.1	122	83
		0.5	109	100
АГФ/Пани	0.26	1.5	453	98
		3.0	319	98
АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %)	0.16	0.5	675	97.4
		1.5	656	99
		3.0	548	100
АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %)	0.19	0.5	537	93
		1.5	532	98
		3.0	437	100

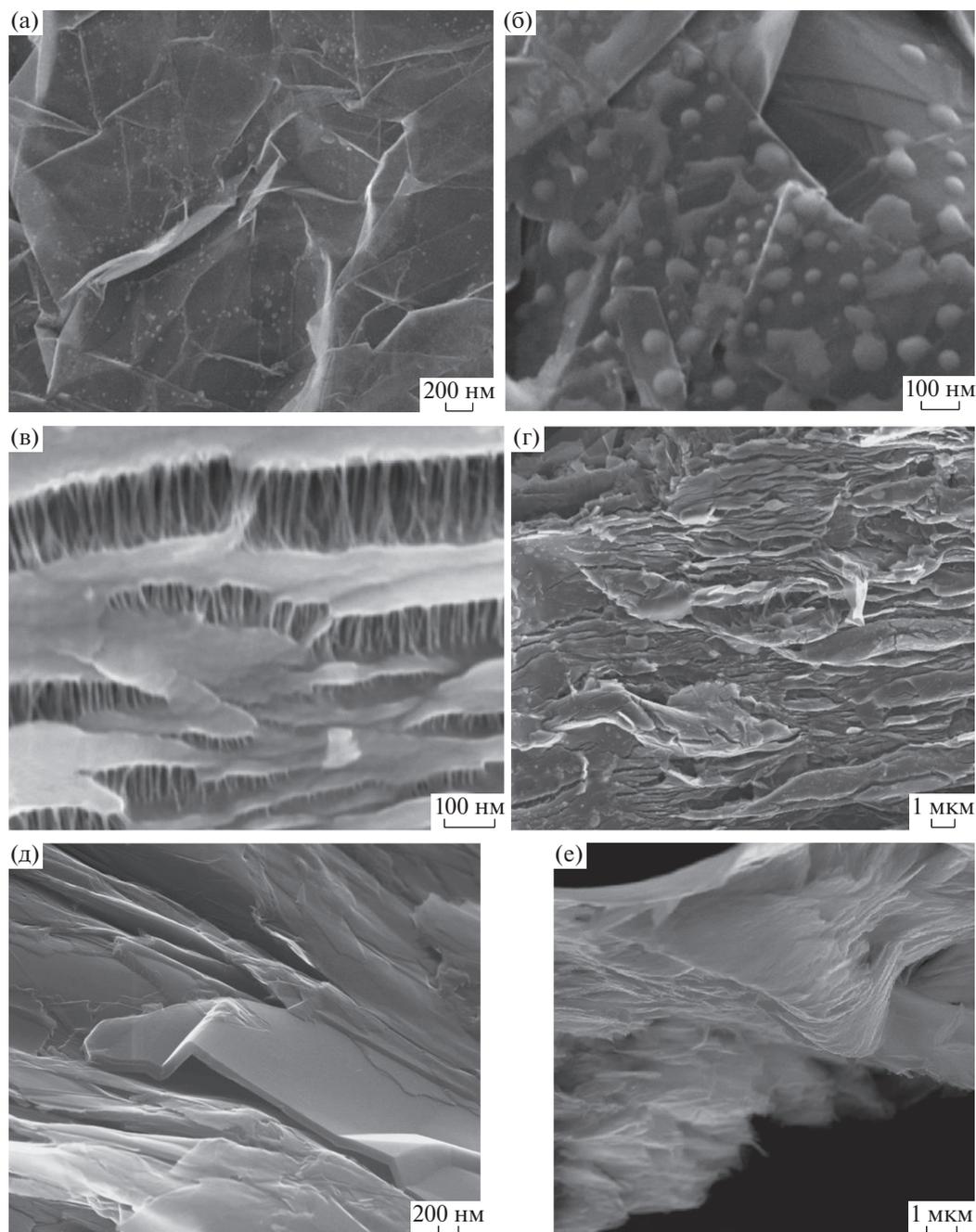
**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Ранее композиты ТРГ с Пани представлены только в одной работе [26], где композиционные материалы получали полимеризацией анилина *in situ* в присутствии ТРГ и исследовались для химических сенсоров, работающих при нейтральном рН в водных электролитах. В нашей работе композитные суспензии Пани-ТРГ были получены смешением раствора Пани основания в муравьиной кислоте с ТРГ с последующей УЗ обработкой.

ТРГ использовали 2-х видов: ТРГ-1 ступени с плотностью 1.5 г л<sup>-1</sup> (ТРГ-1) и ТРГ-2 ступени с плотностью 3 г л<sup>-1</sup> (ТРГ-2), из которого также была сделана графитовая фольга. В результате были получены композитные суспензии Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %). На микрофотографиях (рис. 1) видно как компактные глобулы порошка Пани основания до растворения в муравьиной кислоте (рис. 1а) преобразуются после удаления МК в упорядоченные вытянутые и



**Рис. 1.** Микрофотографии порошков Пани основания (а), Пани из раствора в муравьиной кислоте после удаления кислоты (б).



**Рис. 2.** Микрофотографии композитов и исходных ТРГ: (а) ТРГ-1, (б) ТРГ-2; (в, г) Пани-ТРГ-1 (50 вес. %); (д, е) Пани-ТРГ-2 (50 вес. %).

плотно упакованные массивы (рис. 16). При растворении Пани основания в муравьиной кислоте свернутая конформация Пани цепей за счет взаимодействия с растворителем становится более развернутой, что способствует компактной упаковке полимерных цепей с улучшенным межмолекулярным взаимодействием и, как следствие, приводит к увеличению электропроводности и кристалличности [27, 28].

Микрофотографии исходных графитовых материалов и композитов, полученных пропиткой ТРГ раствором полимера приведены на рис. 2.

На рис. 2б видно, что благодаря своей многослойной структуре графитовые хлопья ТРГ-2 более плоские и прочные. На микрофотографии ТРГ-1 (большая степень разрыхления) (рис. 2а) видны гибкие почти прозрачные нанолиты, что свидетельствует о том, что количество слоев в них

гораздо меньше. Следует отметить, что оба типа чешуек имеют относительно высокое распределение по размерам, что может повлиять на дисперсность Пани-ТРГ-1 и Пани-ТРГ-2 композитов в муравьиной кислоте, а также морфологию поверхности композитных покрытий на токоотводах. Для нанокompозитов Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 2в, 2г) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) (рис. 2д, 2е) характерна смешанная морфология с графитовыми хлопьями, как бы облитыми Пани оболочкой. При этом в ТРГ-2 графитовых частицах происходит расслоение за счет проникновения Пани между графеновыми плоскостями (рис. 2д, 2е). Влияние ТРГ-1 на морфологию поверхности композита Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 2в, 2г) еще более выражено: графеновые нанолиты, образующие каркас, покрыты плотным слоем Пани. Интересной особенностью является то, что между такими листами видны часто расположенные полианилиновые нити длиной 100 нм. Как отмечено в [29], графитовые частицы, так же как растворитель, оказывают ориентационный эффект. Природа этого эффекта требует дальнейшего исследования.

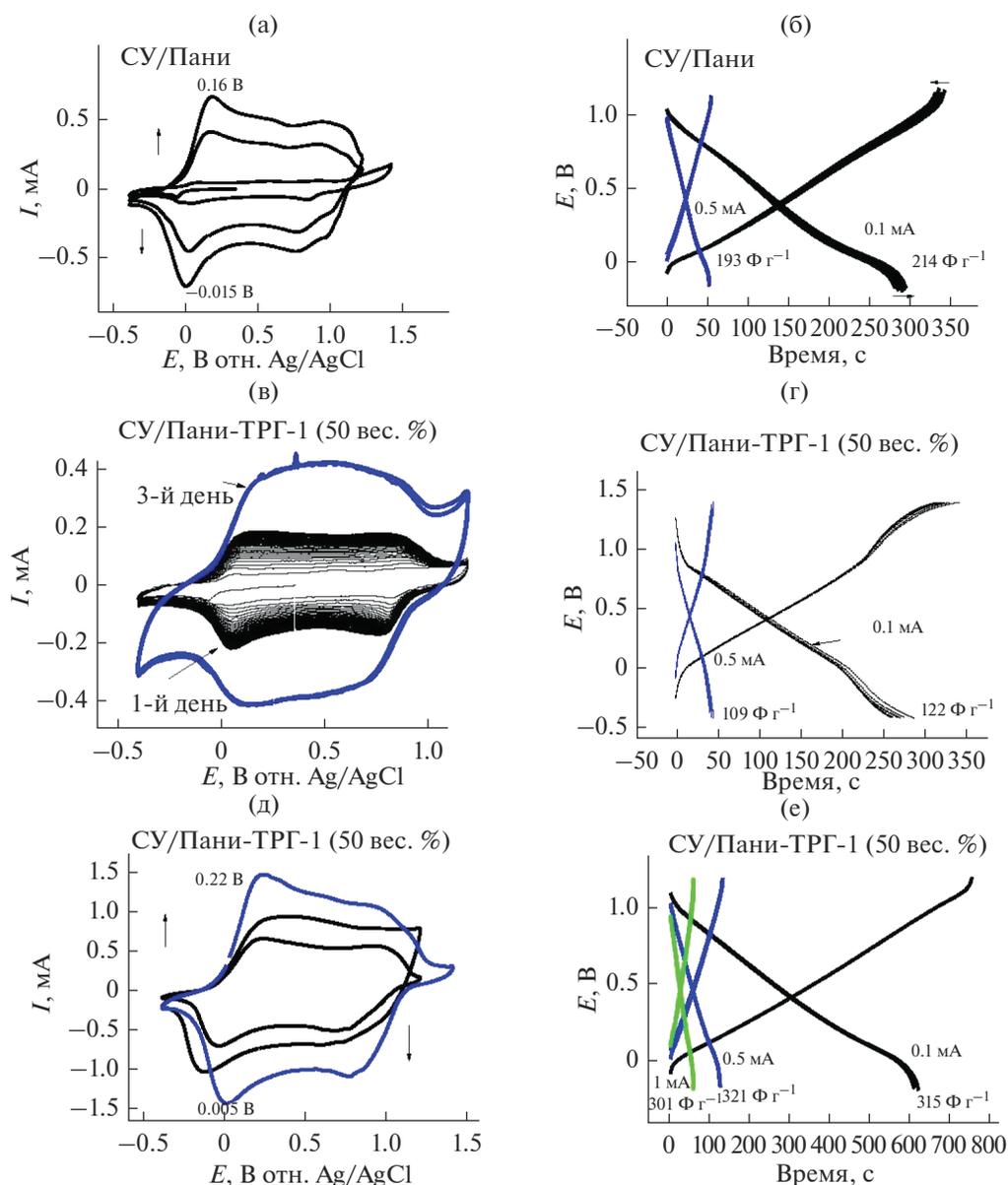
*Исследование электрохимических свойств Пани и композитных покрытий Пани-ТРГ на СУ подложке в органическом электролите*

Выбор материала подложек (токоотводов) и методов нанесения электроактивных материалов на них оказывают важное влияние на электрохимические характеристики электродов в суперконденсаторах. Электрохимическое поведение Пани и Пани-ТРГ покрытий исследовали на гладкой поверхности СУ и разрыхленной функционализированной АГФ. На ЦВА электрода СУ/Пани в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате, представленной на рис. 3а, присутствуют два анодных (Li<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> допирование) и два катодных пика (Li<sup>+</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> дедопирование) в области потенциалов -0.4...+1.2 В при скорости развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Первый анодный пик A<sub>1</sub> с максимумом +0.16 В характеризует переход из лейкоэмеральдин основания (ЛЭ) в эмеральдиновую солевую форму (ЭС) и второй A<sub>2</sub> (+1.02 В) – переход из ЭС в пернигранилин через промежуточную форму, где более половины атомов азота находятся в окисленном состоянии. Катодный пик K<sub>2</sub> при +0.78 В соответствует превращению пернигранилиновой формы в ЭС и второй катодный пик K<sub>1</sub> при +0.015 В характеризует переход ЭС в ЛЭ [30–32]. Циклирование в потенциодинамическом режиме приводит к существенным изменениям в вольтамперограмме. Анодные и катодные токи растут от цикла к циклу вначале интенсивно, затем медленнее, но постоянно. После выдерживания электрода в течение ночи в элект-

ролите при разомкнутой цепи электродные токи первого цикла на ЦВА на следующий день увеличились более чем в два раза до 500 мкА. Это можно объяснить тем, что при выдерживании электрода в литиевом электролите происходит химическое допирование Пани пленки катионами Li<sup>+</sup> из литиевого электролита, т.е. LiClO<sub>4</sub> одновременно является допантом и электролитной солью [33, 34]. В течение 3 сут (8–10 ч циклирования электрода в режимах ЦВА, гальваностатического заряда-разряда при разных токах, 14–16 ч выдерживание электрода в электролите при разомкнутой цепи) нарастание токов продолжалось и достигло максимального значения. I<sub>a1</sub> = 0.65 мА; I<sub>a2</sub> = 0.47 мА; I<sub>k1</sub> = -0.73 мА; I<sub>k2</sub> = -0.47 мА. Из анализа ЦВА можно сделать вывод, что для покрытий Пани на СУ в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате наблюдается значительный вклад фарадеевской псевдоемкости. Удельные емкости, рассчитанные из зарядно-разрядных кривых (рис. 3б) составляют 214 и 193 Ф г<sup>-1</sup> при токах заряда-разряда 0.1 мА (1 А г<sup>-1</sup>) и 0.5 мА (5 А г<sup>-1</sup>) в интервале изменения потенциалов от -0.2 до +1.2 В. При увеличении токов заряда-разряда от 0.1 до 0.5 мА происходит уменьшение удельной емкости, что связано с диффузионными ограничениями в Пани.

Морфологические особенности композитных покрытий отражаются на электрохимическом поведении электродов СУ/Пани-ТРГ. Данные электрохимических исследований композитного электрода СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 3в, 3г) свидетельствуют о сильном влиянии структуры малослойного ТРГ-1 на морфологию композита. При многократном циклировании композитного покрытия Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) на СУ наблюдается увеличение токов в течение 3 дней. В условиях гальваностатического заряда-разряда малыми токами 0.1 мА электрохимическая емкость композитного покрытия после потерь в первых 4 циклах (7%) достигает 122 Ф г<sup>-1</sup> и сохраняется неизменной в течение последующих циклов. Кулоновская эффективность не превышает 83%. При заряде-разряде током 0.5 мА емкость составляет 109 Ф г<sup>-1</sup>. Электрод работает стабильно с η = 100%. Введение 50 вес. % ТРГ-1 в Пани сказалось на уменьшении емкости в сравнении с Пани покрытием на гладкой поверхности СУ почти в 2 раза. Возможно, это связано с диффузионными ограничениями плотной Пани оболочки на графеновых нанолитах (см. СЭМ, рис. 1а). К тому же графеновые листы, покрытые плотной Пани оболочкой соединены полианилиновыми нитями, что также уплотняет материал.

На ЦВА для электрода СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) (рис. 3д) наблюдаются две пары размытых редокс-пиков, характерных для псевдоемкостного поведения Пани в композите. В течение 3-х дней работы электрода высота катод-



**Рис. 3.** ЦВА и зарядно-разрядные кривые электродов (плотности токов указаны на рис.) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате: (а, б) СУ/Пани, вес активной массы 0.10 мг; (в, г) СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %), вес активной массы 0.12 мг; (д, е) СУ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %), вес активной массы 0.14 мг. Скорость развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Потенциалы приведены отн. Ag/AgCl.

ных и анодных пиков растет так же, как и для электродов СУ/Пани и СУ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 3а–3г). Следует отметить, что в первый день работы высоты редокс пиков растут более интенсивно в сравнении с чистым Пани. Удельные емкости, полученные из зарядно-разрядных кривых (рис. 3е), увеличиваются почти на 70% в сравнении с Пани покрытием и достигают 315 и 321  $\Phi \text{ г}^{-1}$  при токах заряда-разряда 0.1, 0.5 мА. Это позволяет заряжать и разряжать композитный электрод большим током 1 мА с удельной емкостью 301  $\Phi \text{ г}^{-1}$ . В отличие от Пани-ТРГ-1 в Па-

ни-ТРГ-2 увеличение токов заряда-разряда от 0.1 до 1.0 мА не приводит к существенной потере емкости. Это связано с улучшением ионного транспорта в результате проникновения Пани и электролита между графеновыми плоскостями (рис. 2в, 2г).

*Исследование электрохимических свойств Пани и композитных покрытий Пани-ТРГ на АГФ подложке в органическом электролите*

Как отмечалось выше [21–23], подложка АГФ имеет развитую шероховатую поверхность и кис-

лородсодержащие группы. Это обеспечивает хорошую адгезию композитного покрытия к подложке. Не менее важно, что проникновение композита в поверхностные поры АГФ улучшает электронный и ионный транспорт. Действительно, после предварительной анодной обработки полосок ГФ смачиваемость разрыхленной поверхности при нанесении как раствора Пани основания, так и композитных суспензий Пани-ТРГ в муравьиной кислоте резко увеличивается. Для корректной оценки электрохимической емкости нанокompозитных покрытий на основе Пани предварительно сняты ЦВА и зарядно-разрядные кривые АГФ в органическом электролите. Форма ЦВА анодированной графитовой фольги (рис. 4а) обусловлена зарядением двойного электрического слоя [35]. В течение 2-х суток в ЦВА не наблюдаются изменения.

Из зарядно-разрядные кривых (рис. 4б) емкости АГФ ( $d = 0.7$  мм,  $S = 1$  см<sup>2</sup>) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате при токах при  $I_{\text{зар-разр}}$  0.5; 1.5; 3.0 мА составляют 0.132; 0.064; 0.034 Ф см<sup>-2</sup> видимой поверхности электрода, соответственно. При расчете удельной емкости покрытий на АГФ, из общей емкости электрода при соответствующих токах заряда-разряда вычитались емкости, вносимые АГФ при тех же самых токах заряда-разряда [36]. После нанесения Пани покрытия на АГФ форма ЦВА (рис. 4в) изменяется. На ней появляются широкие размытые пики, соответствующие редокс переходам в полимере. Однако очевидно, что обусловленная ими псевдоемкость вносит незначительный вклад в общую емкость электрода, которая в основном определяется зарядением двойного слоя. Характерной чертой ЦВА является отсутствие разработки электрода при повторных циклах. На ЦВА сразу получаем предельные токи. ЦВА электрода АГФ/Пани при длительном циклировании (50 и более циклов) стабильна без изменения редокс-потенциалов и токов. Заряд-разряд осуществляется значительно более высокими токами (1.5 и 3.0 мА). При этом емкость Пани покрытия в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате достигает (после вычета двойнослойной емкости АГФ) 465 Ф г<sup>-1</sup> при токе заряда-разряда 1.5 мА и уменьшается до 319 Ф г<sup>-1</sup> при токе заряда-разряда 3 мА (рис. 4г). Таким образом, электрохимическая емкость Пани покрытия на АГФ увеличилась в 2 раза при токах заряда-разряда 1.5, 3.0 мА в сравнении с емкостью Пани покрытия на СУ.

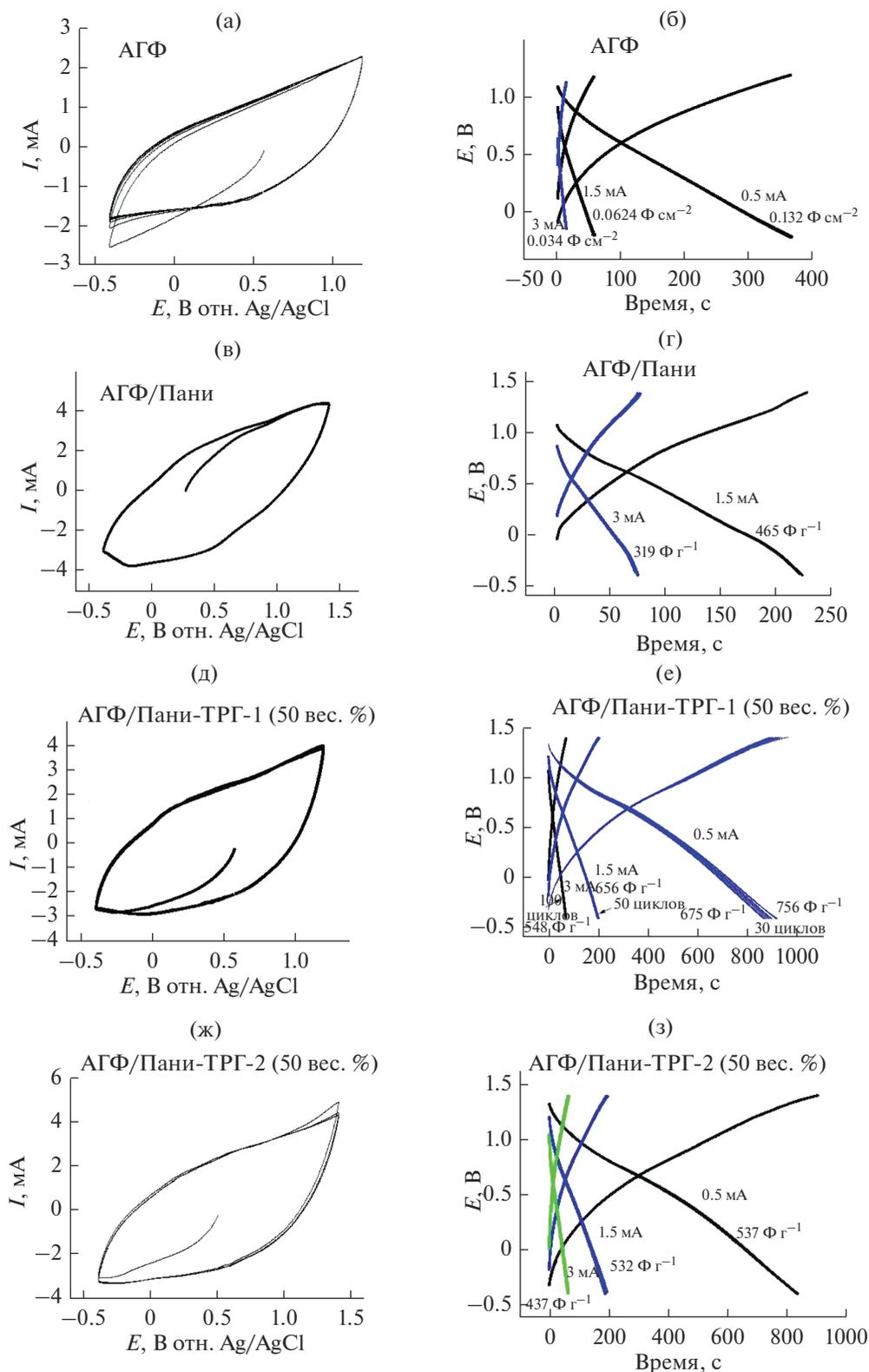
При введении в состав композитного покрытия ТРГ-1 влияние подложки при замене СУ на АГФ проявляется особенно ярко. На ЦВА (рис. 4д) наблюдаются размытые пики, соответствующие редокс переходам в полимере. На ЦВА сразу получаем предельные токи. В условиях гальваностатического заряда-разряда токи заряда-разряда увеличиваются до 3 мА (рис. 4е). При токе заря-

да-разряда 0.5 мА электрод начинает работать стабильно с 7 цикла (потери от первоначальной емкости составляют за 7 циклов ≈9%) и электрохимическая емкость композитного покрытия достигает 675 Ф г<sup>-1</sup> с  $\eta = 97.4\%$ . При больших токах заряда-разряда 1.5 и 3.0 мА электрохимические емкости покрытия составляют 656 и 548 Ф г<sup>-1</sup>, соответственно. Электрод при этих токах работает стабильно с  $\eta = 99-100\%$ .

На рис. 4ж, 4з приведены ЦВА и зарядно-разрядные кривые для электрода АГФ/Пани-ТРГ-2 (50 вес. %). В отличие от ЦВА электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) (рис. 4д), форма ЦВА становится характерной для заряжения двойнослойной емкости (рис. 4ж). На ЦВА также сразу достигаются предельные токи без предварительной разработки электрода. Емкость композитного электрода достигает 537, 532 и 437 Ф г<sup>-1</sup> при токах заряда-разряда 0.5; 1.5 и 3 мА, соответственно (рис. 4з). При многократном циклировании (до 300 циклов) в течение 7 дней удельные емкости покрытий Пани-ТРГ сохраняются в выбранном диапазоне токов заряда-разряда. Введение в Пани 50 вес. % ТРГ приводит к значительному увеличению удельной емкости композитных покрытий, нанесенных на разрыхленные и функционализированные АГФ подложки. Следует отметить, что для композитных покрытий на АГФ при увеличении величины тока разряда от 0.5 до 3.0 мА удельная емкость композитного материала уменьшается незначительно. Для удобства сравнения электрохимические характеристики электродов сведены в табл. 2.

Таким образом, на СУ подложках с гладкой поверхностью электрохимическая емкость покрытий как полимерного, так и композитных резко снижается в сравнении с композитными покрытиями на развитой поверхности АГФ. Это происходит за счет уменьшения площади контакта покрытий с подложкой и уплотнения покрытия в результате агрегирования полимерных частиц (диффузионные ограничения транспорта анионов). Как для Пани, так и композитных покрытий на СУ подложках при многократном циклировании наблюдается увеличение токов в течение 3 дней до выхода на стационарный уровень. При этом удельная емкость нанокompозитного покрытия с ТРГ-1 составляет 122 и 109 Ф г<sup>-1</sup>, что почти в 2 раза меньше, чем для Пани при токах заряда-разряда 0.1 и 0.5 мА.

Разрыхленная поверхность АГФ, впитывая оптимальное количество (0.16–0.19 мг) наносимых композитных суспензий, образует приповерхностный переходный слой, в котором объемная полимерная фаза распределяется тонким полимерным слоем на стенках пор графитового каркаса. При этом поверхностная площадь контакта композитного покрытия с графитовым каркасом значительно увеличивается при одной и



**Рис. 4.** ЦВА и зарядно-разрядные кривые электродов (плотности токов указаны на рис.) в 1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате: (а, б) АГФ,  $S = 1 \text{ cm}^2$ ; (в, г) АГФ/Пани, вес активной массы 0.26 мг; (д, е) АГФ/Пани –ТРГ-1 (50 вес. %), вес активной массы 0.16 мг; (ж, з) АГФ/Пани –ТРГ-2 (50 вес. %), вес активной массы 0.19 мг. Скорость развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Потенциалы приведены отн. Ag/AgCl.

той же массе наносимой суспензии. В то же время в поверхностном слое сохраняются полости (поры), которые обеспечивают эффективный транспорт анионов. При увеличении массы покрытия происходит агрегация дисперсных частиц нанокompозита с блокированием пор, что вызывает уменьшение электрохимической активности покрытия. Основные свойства подложки из АГФ, а именно, развитая пористая поверхность и присутствие кислородсодержащих групп на поверхности, способных к взаимодействию с полимером и композитом, обеспечивают хорошую адгезию полимерных покрытий к подложке. Следствием этого являются высокая стабильность при длительном циклировании при увеличении токов заряда-разряда до 3 мА с кулоновской эффективностью 97–100%. Можно думать, что пропитка АГФ как полимерным раствором, так и композитными суспензиями приводит к образованию объемной фазовой границы между полимерной матрицей и графитовыми наностопками. В результате такого распределения полимера или композита в АГФ возникает прочная пористая структура, которая обеспечивает быстрый транспорт электронов и противоионов и приводит к резкому увеличению удельной емкости покрытия. Для электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) емкость увеличилась в 6 раз в сравнении с емкостью композита на СУ подложке  $109 \text{ Ф г}^{-1}$  при токе заряда-разряда 0.5 мА и достигла  $675 \text{ Ф г}^{-1}$ .

### ВЫВОДЫ

1. Впервые получены гибридные нанокompозиты Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) путем смешения раствора Пани основания в муравьиной кислоте и ТРГ порошков с разной степенью разрыхления и последующей УЗ обработки.

2. Получены механически прочные электроды, представляющие собой пористую подложку из АГФ с нанесением на нее оптимального количества суспензий нанокompозитов Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и Пани-ТРГ-2 (50 вес. %) в МК и не содержащие связующего и электропроводящих добавок.

3. Стабильность при циклировании в апротонном электролите (1 М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате) электрода АГФ/Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) и высокая электрохимическая емкость композитного покрытия Пани-ТРГ-1 (50 вес. %) ( $675, 656, 548 \text{ Ф г}^{-1}$  при токах заряда-разряда 0.5, 1.5, 3.0 мА, соответственно) позволяет рассматривать его перспективным для использования в суперконденсаторах с повышенным напряжением.

Работа выполнена по теме Государственного задания, номер государственной регистрации № АААА-А19-119071190044-3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang F., Wu X., Yuan X., Liu Z., Zhang Y., Fu L., Zhu Y., Zhou Q., Wu Y., Huang W. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 6816.
2. Yang Z., Ren J., Zhang Z. et al. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 5159.
3. Lei Z., Zhang J., Zhang L.L. et al. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1891.
4. Shao Hui, Wu Yih-Chyng, Lin Zifeng, Tabern Pierre-Louis and Simon Patrice // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 3005.
5. Wang D., Liu S., Jiao L. et al. // Carbon. 2017. V. 119. P. 30.
6. Zheng X., Luo J., Wang D.-W. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5388.
7. Mendoza-Sanchez B., Gogotsi Y. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 6104.
8. Li Z.-F., Zhang H., Liu Q. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. № 5. P. 2685.
9. Wu Q., Xu Y., Yao Z. et al. // ACS Nano. 2010. № 4. P. 1963.
10. Hong X., Zhang B., Murphy E. et al. // J. of Power Sources. 2017. V. 343. P. 60.
11. Мурадян В.Е., Езерницкая М.Г., Смирнова В.И., Кабаева Н.М. // Журн. общей химии. 1991. Т. 61. Вып. 12. С. 2626.
12. Choi H.-J., Jung S.-M., Seo J.-M. et al. // Nano Energy. 2012. № 1. P. 534.
13. Kim M., Lee Ch., and Jang J. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 2489.
14. Luo Y., Kong D., Jia Y. et al. // RSC Adv. 2013. № 3. P. 5851.
15. Moussa M., El-Kady M., Zhao Z. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. P. 442001.
16. Yan J., Wei T., Shao B. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 487.
17. Wu Q., Xu Y., Yao Z. et al. // American Chemical Society. 2010. V. 4. № 4. P. 1963.
18. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G. et al. // Russ. Chemical Bulletin. 2005. V. 54. № 8. P. 1749. [Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Известия АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 8. С. 1699].
19. Shornikova O.N., Kogan E.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 6. P. 1022–1025.
20. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G. // New carbon materials. 2012. V. 27. № 1. P. 12.
21. Ambrosi A., Pumera M. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 7213.
22. Ткаченко Л.И., Николаева Г.В., Орлов А.В., Киселева С.Г., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П. // Ж. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 7. С. 903.
23. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Ефимов О.Н., Ионов С.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 195–203.
24. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. // Handbook of conducting polymer. N. Y.: Marcel Dekker. 1997. P. 11.

25. Zhou Y.-k., He B.-l., Zhou W.-j. et al. // *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49. P. 257.
26. Boeva Z.A., Milakin K.A., Pesonen M. et al. // *RSC Advances*. 2014. V. 4. P. 46340.
27. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Synth. Met.* 1994. V. 65. P. 103.
28. Lee S.H., Lee D.H., Lee K., Lee C.W. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1495.
29. Kim. M., Lee Ch., Jang J. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 2489.
30. Morita M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. № 2. P. 609.
31. Panero S., Passerini S., Scrosati B. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993. V. 229. P. 97.
32. Marcel C., Tarascon J.-M. // *Solid State Ionics*. 2001. V. 143. P. 89.
33. Chen S.A., Lin L.C. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 1239.
34. Ryu K.S., Kim K.M., Kang S.-G., Lee G.J., Chang S.H. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 229.
35. Bellani S., Martin-Garc B., Nunez R., Romano V. et al. // *Nanoscale Horiz.* 2019. V. 4. P. 1077.
36. Hong X., Zhang B., Murphy E., Zou J., Kim F. // *J. Power Sources*. 2017. V. 343. P. 60.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 538.915:538.975

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ  
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ОЛОВА,  
ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА  
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2021 г. С. Н. Несов<sup>1,2</sup>, П. М. Корусенко<sup>2,\*</sup>, В. В. Болотов<sup>1</sup>, К. Е. Ивлев<sup>1</sup>,  
С. Н. Поворознюк<sup>1</sup>, Ю. А. Стенькин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский научный центр СО РАН, пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024 Россия

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, Омск, 644050 Россия

\*e-mail: korusenko\_petr@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 05.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Методами SEM, TEM, EDX и NEXAFS исследована структура, морфология и химическое состояние композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова ( $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ ), полученных с применением метода магнетронного распыления. Показано, что на поверхности МУНТ формируются пористые слои с дефектной структурой, содержащие оксиды Sn(II) и Sn(IV), а также металлическое олово, которые при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$  преобразуются в кристаллический оксид Sn(IV) с тетрагональной решеткой. Изучены особенности окисления и кристаллизации компонентов композита в зависимости от режимов термической обработки. Показано, что варьирование режимов термической обработки позволяет формировать наноструктурированные материалы, значительно различающиеся по структуре, морфологии и составу. Предполагается, что особенности преобразования структуры композита в процессе термообработок определяются наличием контакта поверхности МУНТ с атмосферой.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, оксид олова, композиты, магнетронное распыление, окисление, кристаллизация, электронная микроскопия, спектроскопия рентгеновского поглощения, синхротронное излучение

**DOI:** 10.31857/S0044185621040185

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Формирование композитов на основе массивов углеродных нанотрубок (УНТ) и оксидов различных металлов является одним из направлений получения новых материалов, обладающих высокой удельной площадью поверхности. В частности композиты на основе УНТ и оксида олова ( $\text{SnO}_2$ ) перспективны при разработке чувствительных элементов газовых сенсоров [1, 2] и электродов химических источников тока [3, 4]. Надежное закрепление предварительно сформированных наночастиц металлов или оксидов металлов на УНТ (так называемые *ex-situ* методы формирования композитов) является достаточно сложной задачей, сопряженной с необходимостью функционализировать химически инертную поверхность последних [5]. Повышение свободной энергии поверхностных слоев углеродных нанотрубок достигается путем создания структурных дефектов и присоединения различных функцио-

нальных групп [5, 6]. Для этого УНТ обрабатывают в среде различных агрессивных реагентов [5, 6], а также подвергают ионно-плазменному воздействию [7].

Применение метода магнетронного распыления позволяет без использования предварительной функционализации формировать композиты  $\text{MeO}_x/\text{УНТ}$ , в которых слои оксида металла достаточно равномерно покрывают поверхность углеродных нанотрубок, повторяя геометрию поверхности массива [8]. Высокая адгезия слоев оксида металла к поверхности углеродных нанотрубок, в данном случае, обеспечивается за счет структурных дефектов, формирующихся под воздействием осаждаемых частиц, а также вследствие интенсивного воздействия атомов и ионов рабочего газа, упруго отраженных от распыляемой мишени. Энергия этих частиц лежит в диапазоне  $\sim 10\text{--}100$  эВ, что превышает энергию формирования вакансии в графеновой плоскости [9, 10]. Однако, слои оксидов металлов, осаждаемых с

использованием метода магнетронного распыления зачастую сильно неоднородны по составу и структуре [11], что ограничивает практическое применение формируемых композитов. Наиболее часто для оптимизации структурно-химического состояния слоев или наночастиц оксидов металлов применяются термические обработки на воздухе и в атмосфере кислорода. Для композитов  $\text{MeO}_x/\text{МУНТ}$  температура кристаллизации оксида металла может превышать температуру термической деструкции углеродных нанотрубок вследствие их окисления. При этом, наличие сплошного пористого слоя оксида металла на поверхности углеродных нанотрубок открывает возможность управления структурой и составом композита в широком диапазоне путем варьирования режимов термических обработок (температуры, скорости нагрева и т.д.).

В настоящей работе с применением метода спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS – Near Edge X-Ray Fine Structure), рентгеновского энерго-дисперсионного анализа (EDX – Energy-dispersive X-Ray spectroscopy), а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM – Scanning Electron Microscopy и ТЕМ – Transmission Electron Microscopy) исследованы изменения морфологии и структуры композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова ( $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ ), сформированных с применением метода магнетронного распыления, в условиях термообработок при различных температурных режимах. На основе полученных экспериментальных данных исследована кинетика термического окисления композитов. Показано, что варьирование режимов термической обработки позволяет формировать наноструктурированные материалы, принципиально различающиеся по структуре, морфологии и составу.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования композитов использовались массивы вертикально ориентированных МУНТ, синтезированных на подложках кремния с поверхностным оксидом, методом CVD (Chemical Vapor Deposition) при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена (100 : 1). Толщина слоев МУНТ, выращенных на подложке составляла  $\sim 15 \pm 2$  мкм. Средний внешний диаметр МУНТ составлял  $\sim 40\text{--}80$  нм. Формирование композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  методом магнетронного распыления проводилось путем распыления мишени металлического олова (чистотой 99.9%) в атмосфере аргона и остаточных газов при давлении  $8 \times 10^{-4}$  Торр. Значение тока разряда составляло 100 мА, при напряжении 500 В. При формировании композитов варьировалась продолжительность осаждения металлоксидного

компонента на поверхность МУНТ. Исследовались композиты, сформированные в течение 15 мин (режим 1) и 30 мин (режим 2) распыления мишени. При этом прочие условия процесса магнетронного распыления были одинаковы.

Термическая обработка сформированных композитов проводилась в трубчатой кварцевой печи при атмосферном давлении. Образцы нагревались от комнатной температуры до температур 300, 450, 550 и 700°C. Время отжига образцов после достижения температуры отжига составляло 30 мин. Скорость нагрева для всех температурных режимов составляла  $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Термообработкам подвергались образцы композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированные при использовании режима 2.

Анализ структуры и морфологии полученных композитов методом SEM проводился с использованием электронного микроскопа JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН (ОмЦКП СО РАН, г. Омск). Значение ускоряющего напряжения составляло 20 кэВ. Данный электронный микроскоп оснащен приставкой INCA-350 Oxford Instruments, позволяющей проводить элементный анализ образцов методом EDX. Диаметр зондирующего пучка электронов при исследовании методом EDX составлял  $\sim 1.5$  мкм, а глубина анализа более 10 мкм. Исследование структуры композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  методом ТЕМ проводилось с применением микроскопа JEOL JEM 2200 FS в центре коллективного пользования Новосибирского государственного университета (г. Новосибирск).

Изучение атомной и электронной структуры композитов методом спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS) было проведено с использованием оборудования экспериментальной станции RBL-PES на синхротронном накопительном кольце BESSY II в Берлинском Центре Материалов и Энергии им. Гельмгольца (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, г. Берлин, Германия). Спектры регистрировались в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов монохроматического возбуждающего излучения. Разрешение монохроматора составляло  $\sim 0.1$  эВ. Регистрация тока утечки проводилась с применением пикоамперметра Keithley-617. Измерения проводились в атмосфере сверхвысокого вакуума  $\sim 10^{-10}$  Торр. Размер пучка возбуждающего синхротронного излучения составлял  $\sim 100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. Глубина анализа данным методом составляет  $\sim 10\text{--}20$  нм [12]. Измеренные спектры нормировались на ток утечки, измеренный на образце из чистого золота. Для спектров поглощения олова ( $\text{Sn M}_{4,5}$ -край поглощения) дополнительно применялась процедура вычитания фона.

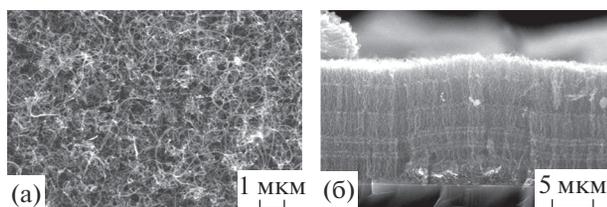


Рис. 1. SEM изображения исходного массива МУНТ: (а) вид сверху; (б) торцевой скол.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Анализ структуры и химического состояния исходных композитов

На рис. 1 представлены SEM изображения исходных массивов МУНТ. Анализ данных изображений показал, что углеродные трубки в массивах ориентированы перпендикулярно подложке, однако в верхних слоях массива наблюдается значительное отклонение отдельных МУНТ от перпендикулярной ориентации. Внешний диаметр МУНТ лежит в диапазоне  $\sim 40\text{--}80$  нм. SEM изображения торцевых сколов (рис. 1б) показали, что высота массивов составляет  $\sim 10\text{--}12$  мкм на различных участках.

На рис. 2 представлены SEM изображения композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  сформированных при режимах 1 и 2. Видно, что оксид олова осаждается в поверхностном слое массива МУНТ, достаточно равномерно покрывая сплошным слоем поверхность отдельных углеродных нанотрубок и жгутов из них. Анализ SEM изображения торцевого скола композита (рис. 2в) показал, что осаждение оксида олова в виде сплошного слоя происходит преимущественно в поверхностном слое массива МУНТ толщиной не более  $\sim 3\text{--}4$  мкм. Увеличение времени синтеза композита приводит к равномерному увеличению толщины металлоксидного слоя на поверхности углеродных нанотрубок без образования каких-либо конгломератов оксида олова в межтрубчатом пространстве массива МУНТ. Проведенная оценка показала, что толщина слоя оксида олова, покрывающего отдельные МУНТ в поверхностной области композитов, составляет не менее 10 нм для композита, сформированного при режиме 1, и не менее 20 нм для композита, сформированного при режиме 2. Наблюдаемая структура и морфология, а также динамика формирования композитов при увеличении времени магнетронного распыления свидетельствуют о достаточно высокой адгезии металлоксидного слоя к стенкам МУНТ. Известно, что графитоподобные материалы (графит, графен, УНТ), не имеющие структурных дефектов, обладают достаточно низкой смачиваемостью по отношению к металлам и оксидам металлов [5]. Следовательно, высокая адгезия оксида олова к

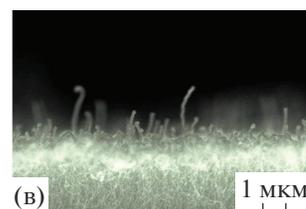
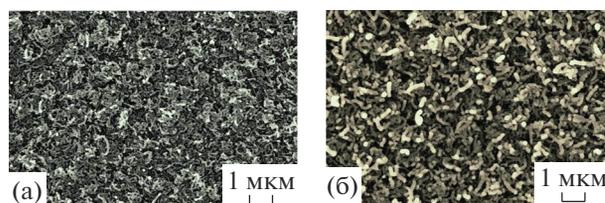


Рис. 2. SEM изображения (а) композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 1), (б) композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 2), (в) SEM изображения торцевого скола композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 2).

стенкам МУНТ может быть обусловлена изменениями структурно-химического состояния их поверхности в процессе формирования композита.

Энергия атомов олова, осаждаемых методом магнетронного напыления, при достижении подложки может достигать  $\sim 30$  эВ. Кроме того, в [9, 10] показано, что подложка в процессе ионного распыления подвергается значительному воздействию упруго отраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Энергия таких частиц составляет несколько десятков электрон-вольт (может достигать до  $\sim 100$  эВ), а доля таких атомов и ионов может достигать  $\sim 20\%$  от всех атомов рабочего газа, попадающих на мишень. Таким образом, поверхность МУНТ в процессе формирования композита подвергается энергетическому воздействию, способному приводить к образованию структурных дефектов вакансионного типа (энергия формирования вакансии в графеновой плоскости составляет  $\sim 7.5\text{--}7.8$  эВ [13–15]), что, по-видимому, и обеспечивает равномерное распределение оксида олова по поверхности углеродных нанотрубок. В табл. 1 представлены результаты количественного элементного анализа композитов по данным EDX.

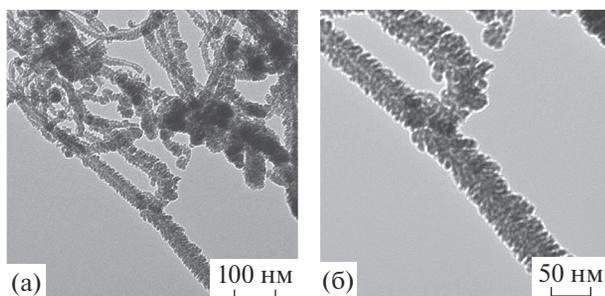
Значение атомарной концентрации олова в композитах составляет  $\sim 0.3\text{--}0.6$  ат. %. (табл. 1), несмотря на наличие сплошных слоев оксида металла на поверхности МУНТ, наблюдаемое на SEM изображениях композитов (рис. 2). Этот результат обусловлен высокой глубиной зондирования метода EDX, которая значительно превышает толщину сформированных на массивах МУНТ композитных слоёв. Наличие кремния в результатах количественного анализа связано с сигналом от ростовых подложек. Наличие небольшого количества железа связано с присутствием в по-

**Таблица 1.** Элементный состав композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ, сформированных при различных режимах, по данным EDX

Композит SnO <sub>x</sub> /МУНТ (режим 1)					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	83.4	3.5	0.3	0.3	12.5
2	81.8	3.9	0.3	0.3	13.7
3	81.7	4.1	0.4	0.2	13.6
Среднее значение	82.30	3.83	0.33	0.27	13.27
Композит SnO <sub>x</sub> /МУНТ (режим 2)					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	83.0	4.7	0.5	0.2	11.6
2	81.9	6.1	0.5	0.3	11.2
3	80.8	6.6	0.6	0.3	11.7
Среднее значение	81.90	5.80	0.53	0.27	11.50

лостях и на поверхности МУНТ частиц катализатора роста углеродных нанотрубок [16]. Достаточно высокое содержание кислорода в составе композитов указывает на окисленное состояние олова, а также возможное окисление поверхности МУНТ в процессе формирования композитов.

На рис. 3 представлено ТЕМ изображение композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2). На изображении наблюдаются отдельные МУНТ, покрытые равномерным слоем оксида олова на достаточно протяженных участках. На увеличенном фрагменте изображения (рис. 3б) хорошо видно, что слой оксида обладает пористой структурой. Наблюдаемые протяженные поры распространяются от поверхности слоя оксида олова до поверхности углеродной нанотрубки. Таким образом, поверхность МУНТ даже на участках, покрытых “сплошным” слоем оксида в определенных точках имеет непосредственный контакт с внешней атмосферой.

**Рис. 3.** ТЕМ изображения композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2).

### 3.2. Влияние термических обработок на структуру композитов

Для анализа изменения структуры и морфологии, а также исследования динамики окисления и кристаллизации оксида олова и МУНТ в процессе термообработок на воздухе композиты отжигались при температурах 300, 450 и 550 и 700°C в кварцевой трубчатой печи. Композиты нагревались от комнатной температуры до одной из указанных температур, после чего выдерживались в изотермическом режиме в течение 30 мин. Выбор температур отжига обусловлен пределом стабильности МУНТ на воздухе (~350–400°C) [17], а также температурами, характерными для начала процессов рекристаллизации в оксиде олова (450–550°C) [18]. После проведения термообработок композиты анализировались методами SEM, EDX и NEXAFS. Термообработке и дальнейшему анализу подвергались композиты SnO<sub>x</sub>/МУНТ, сформированные в течение 30 мин (режим 2).

На рис. 4 представлены SEM изображения композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ после проведения термообработок при температурах 450 и 550°C. Отметим, что структура и морфология композита после термообработки при 300°C практически не изменяется и, поэтому соответствующие изображения в работе мы не приводим. Как видно из рис. 4а после термообработки при 450°C в поверхностном слое композита сохраняется морфология и структура, характерная для исходного композита. Однако, SEM изображение торцевого скола свидетельствует, что в нижних слоях массива наблюдается сильное искривление отдельных МУНТ, а также заметное снижение высоты массива, что по-видимому, обусловлено окислением

**Таблица 2.** Элементный состав композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2) после термообработок при различных температурах по данным EDX

Композит SnO <sub>x</sub> /МУНТ (режим 2), отжиг 450°C					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	66.4	6.9	0.4	0.2	26.1
2	65.7	8.4	0.4	0.2	25.3
3	66.5	6.9	0.3	0.2	26.1
Среднее значение	66.20	7.40	0.37	0.20	25.83
Композит SnO <sub>x</sub> /МУНТ (режим 2), отжиг 550°C					
№ точки	концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	0	68.2	29.6	0.7	1.5
2	0	67.2	30.4	0.8	1.6
3	0	66.8	31.1	0.7	1.4
Среднее значение	0	67.40	30.36	0.73	1.50

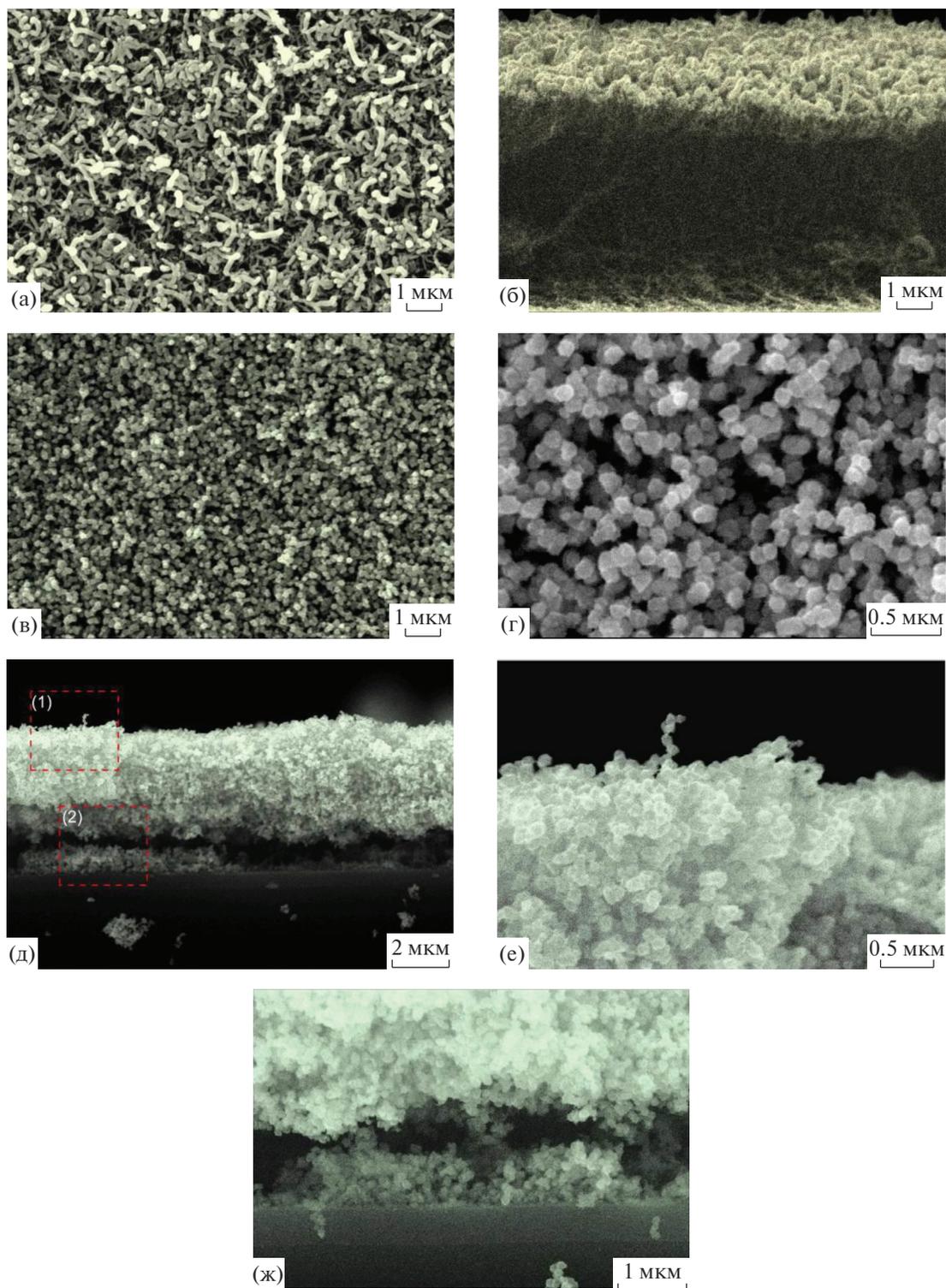
и частичной деструкцией МУНТ в процессе термообработки. Это хорошо согласуется с результатами количественного EDX анализа (табл. 2), которые свидетельствуют о снижении концентрации углерода и повышении концентрации кремния (сигнала от подложки) в композите после данного режима отжига.

Как видно из рис. 4в и рис. 4г морфология и структура композита после проведения отжига при температуре 550°C значительно изменяется. Поверхностный слой композита преобразуется в пористый слой, состоящий из глобул размерами ~100 нм, обладающих формой близкой к сферической. При этом SEM изображение торцевого скола свидетельствует, что высота композитного слоя значительно снижается после данного режима термообработки и составляет ~3–4 мкм (рис. 4д). Отметим, что толщина пористого слоя, состоящего из сферических глобул, практически совпадает с толщиной исходного композитного слоя, сформированного на поверхности массива МУНТ. Сформированный пористый слой обладает схожей глобулярной структурой, как в поверхностной области, так и вблизи кремниевой подложки (рис. 4е, 4ж). Представленные изображения свидетельствуют о полной деструкции МУНТ, покрытых слоями оксида в поверхностных слоях композита, а также деструкции МУНТ не покрытых оксидом олова, расположенных в нижележащих слоях массива. Полное отсутствие углерода в результатах количественного EDX анализа (табл. 2) подтверждает деструкцию углеродных нанотрубок при данном режиме термо-

обработки. Результаты, приведенные в табл. 2, позволяют говорить, что наблюдаемые глобулы содержат преимущественно оксид олова с незначительными включениями железа либо его оксидов. Значительное снижение сигнала от подложки в результатах количественного EDX анализа для образца после термообработки при 550°C связано с увеличением плотности композитного слоя вследствие деструкции МУНТ.

Детальное исследование изменения атомной структуры и химического состояния углеродного и металлоксидного компонентов композитов в результате термообработок на воздухе было проведено с применением спектроскопии рентгеновского поглощения (NEXAFS).

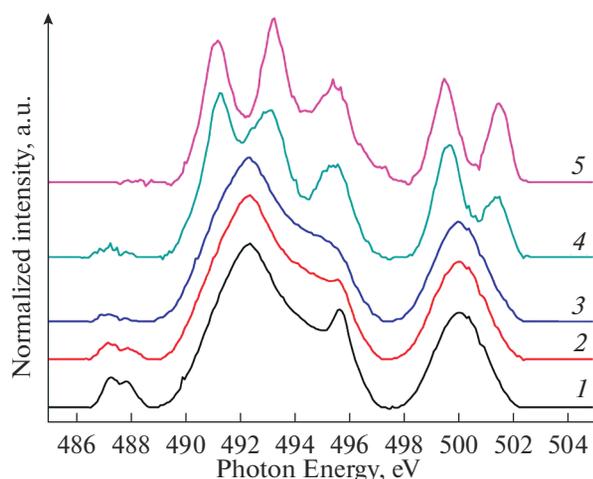
На рис. 5 представлены NEXAFS спектры Sn M<sub>5,4</sub>-края композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ после различных температурных режимов отжига, а также спектр порошка кристаллического тетрагонального SnO<sub>2</sub>, который был использован в качестве эталона. Спектр NEXAFS Sn M-края исходного композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ (рис. 5, кривая 1) не обладает тонкой структурой, характерной для спектра кристаллического оксида олова (рис. 5, кривая 5). Основные края поглощения (край M<sub>5</sub> – в диапазоне энергий фотонов ~490–496 эВ и край M<sub>4</sub> – в диапазоне энергий фотонов ~497–503 эВ) представлены широкими слабоструктурированными полосами. Это указывает на значительные искажения кристаллической структуры оксида олова. Присутствие в спектре поглощения исходного композита высокоинтенсивного предкраевого максимума на энергиях фотонов ~487 эВ



**Рис. 4.** SEM изображения композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 2): (а, б) после отжига на воздухе при  $450^\circ\text{C}$  (поверхность и торцевой скол, соответственно); (в, г) после отжига на воздухе при  $550^\circ\text{C}$  (поверхность при различных увеличениях); (д) после отжига на воздухе при  $550^\circ\text{C}$  (торцевой скол); (е, ж) увеличенные области (1) и (2), соответственно.

свидетельствует о наличии большого количества оборванных химических связей, обусловленных наличием кислородных вакансий [19–21]. Локальный максимум на энергиях фотонов  $\sim 496$  эВ

также указывает на дефицит кислорода в составе оксида олова. В соответствии с работой [20, 21] наблюдаемая форма спектра может отвечать смеси оксидов  $\text{Sn(II)}$  и оксидов  $\text{Sn(IV)}$  с тетрагональ-

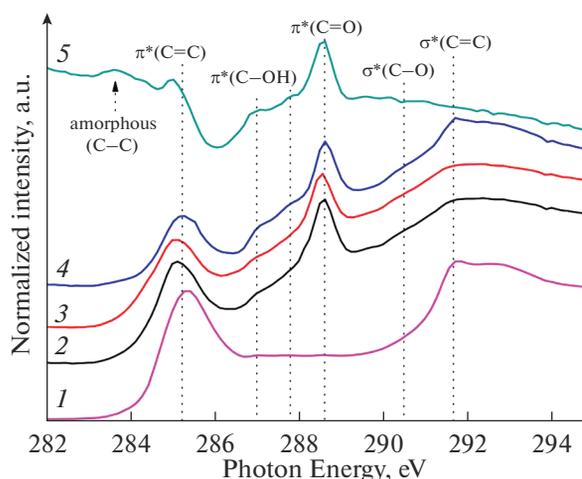


**Рис. 5.** NEXAFS Sn  $M_{5,4}$  спектры: (1) исходного композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ ; композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  после термообработок при различной температуре: (2)  $300^\circ\text{C}$ , (3)  $450^\circ\text{C}$ , (4)  $550^\circ\text{C}$ ; (5) спектр порошка кристаллического  $\text{SnO}_2$ .

ной и орторомбической решеткой, с преобладанием оксидов Sn(II) (до  $\sim 65\%$ ).

Из рис. 5 видно, что после термообработок композита при температурах  $300$  и  $450^\circ\text{C}$  форма основных краев в спектрах поглощения практически не изменяется (рис. 5, кривые 2 и 3). Отмечается лишь заметное понижение интенсивности локальных максимумов на энергиях фотонов  $\sim 487$  и  $\sim 496$  эВ, отвечающих вакансиям кислорода в составе оксида олова. Наблюдаемая динамика изменения спектров поглощения Sn M-края указывает, что при термообработках композита до температур  $450^\circ\text{C}$  включительно происходит постепенное окисление оксида олова за счет диффузии кислорода от поверхности вглубь слоя оксида олова. Форма NEXAFS Sn M-спектра композита, отожженного при температуре  $450^\circ\text{C}$  (рис. 5, кривая 3), хорошо согласуется с экспериментально измеренным и теоретически рассчитанным спектрами рентгеновского поглощения для пленки, содержащей смесь тетрагонального орторомбического оксида Sn(IV), представленного в работах [20, 21].

В спектре поглощения Sn M-края композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  после термообработки при  $550^\circ\text{C}$  (рис. 5, кривая 4) наблюдается наличие тонкой структуры, характерной для спектра кристаллического  $\text{SnO}_2$  с тетрагональной кристаллической решеткой (рис. 5, кривая 5) [20, 21]. Низкая интенсивность предкраевого локального максимума на энергии фотонов  $\sim 487$  эВ указывает на незначительное содержание кислородных вакансий в составе оксида олова. Данный результат позволяет заключить, что наблюдаемые на SEM изображениях композита после термообработки при

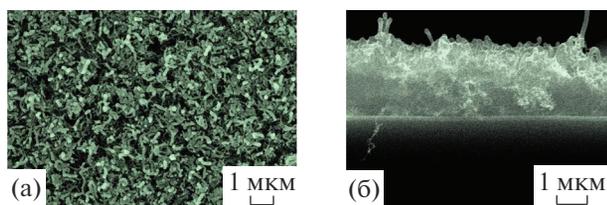


**Рис. 6.** NEXAFS C–K спектры: (1) исходных МУНТ, (2) исходного композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 2), а также композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (режим 2) после термообработок при различных температурах: (3)  $300^\circ\text{C}$ ; (4)  $450^\circ\text{C}$ ; (5)  $550^\circ\text{C}$ .

$550^\circ\text{C}$  сферические глобулы (рис. 4в, 4г), являются кристаллическим диоксидом олова с тетрагональной кристаллической решеткой. Таким образом, анализ спектров рентгеновского поглощения позволяет говорить, что термически инициированное преобразование металлоксидного слоя, содержащего смесь металлического Sn и его оксидов Sn(II) и Sn(IV), обладающих как тетрагональной так и орторомбической кристаллической решеткой, в тетрагональный диоксид  $\text{SnO}_2$  реализуется после полного окисления олова за счет диффузии кислорода от поверхности вглубь металлоксидного слоя.

На рис. 6 представлены нормированные NEXAFS спектры C K-края поглощения исходного массива МУНТ, а также композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  после термических обработок при различных температурах. В спектре исходных МУНТ (рис. 6, кривая 1) наблюдается два максимума на энергиях фотонов  $\sim 285.3$  и  $291.7$  эВ, которые отвечают  $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ – и  $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ –состояниям  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, формирующих каркас МУНТ [22].

В спектре исходного композита  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  (рис. 6, кривая 2) наблюдается значительное снижение интенсивности максимума, отвечающего  $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ –состояниям, снижение тонкой структуры максимума, отвечающего  $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ –состояниям, а также формирование дополнительных состояний в диапазоне энергий фотонов  $286$ – $291$  эВ, связанных с наличием кислородсодержащих функциональных групп различного типа (C–OH, C=O, COOH, C–O–C и др.) [22–25]. Все это указывает на увеличение степени дефектности кристаллической структуры и окисление углерода в



**Рис. 7.** SEM изображения композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2) после термической обработки при 700°C: (а) поверхность; (б) торцевой скол.

стенках МУНТ в процессе формирования композита под воздействием осаждаемых атомов олова и обратно отраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Формируемые структурные дефекты и функциональные группы увеличивают адгезию оксида металла к поверхности МУНТ, обеспечивая формирование сплошных слоев оксида олова на их поверхности [8, 26, 27].

С ростом температуры термообработки в NEXAFS спектрах углерода наблюдается постепенное снижение интенсивности максимума, отвечающего  $\pi^*(C=C)$ -состояниям и увеличение интенсивности особенностей спектров поглощения, отвечающих состояниям углерода, химически связанного с углеродом (рис. 6, кривые 3 и 4). Данный результат позволяет говорить, что кислород проникает к поверхности МУНТ через пористый слой оксида олова, что приводит к постепенному окислению стенок углеродных нанотрубок. Вследствие сильного окисления углерода МУНТ оказываются нестабильными при повышении температуры термообработки до 550°C, что приводит к их деструкции и удалению углерода в виде газообразных оксидов углерода ( $CO_x \uparrow$ ).

Об этом свидетельствуют изменения спектров поглощения углерода (рис. 6, кривая 5). Во-первых, интенсивность сигнала для образца после данного режима термообработки значительно снизилась и для того, чтобы данный спектр можно было сравнить на одном графике с другими кривыми на рис. 5, его интенсивность пришлось увеличить в 3 раза. Снижение интенсивности указывает на значительное снижение количества углерода в составе композита. Во-вторых, в данном спектре полностью отсутствуют максимумы, отвечающие  $\pi^*(C=C)$ - и  $\sigma^*(C=C)$ -состояниям графитизированного углерода и имеются лишь интенсивные особенности, отвечающие окисленным формам углерода, а также аморфному углероду. Присутствие слабого сигнала от остатков углерода в спектрах поглощения композита, термообработанного при температуре 550°C и полное их отсутствие в данных количественного EDX анализа (табл. 2) обусловлено различной чувствительностью данных методов к легким эле-

ментам, а также значительным различием характерной глубины анализа этих методов.

Для дополнительного анализа особенностей окисления углерода и кристаллизации оксида олова в композитах, в зависимости от режимов термообработки, была проведена термообработка композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2) при температуре 700°C. На рис. 7 представлены SEM изображения термообработанного композита. Из рис. 7а видно, что поверхность после данного режима термообработки сохраняет структуру и морфологию, характерную для исходного композита: наблюдается сеть из отдельных трубчатых структур, которые, по-видимому, являются углеродными нанотрубками, покрытыми слоем оксида олова. Данный результат является достаточно неожиданным, поскольку температура термообработки значительно превышает предел термической стабильности МУНТ на воздухе. Анализ SEM изображения торцевого скола термообработанного композита (рис. 7б) свидетельствует о термической деструкции МУНТ, расположенных в нижележащих слоях массива и не покрытых сплошным слоем оксида олова, что является весьма ожидаемым результатом. При этом, по результатам количественного EDX анализа (табл. 3) в термообработанном композите наблюдается достаточно высокое содержание углерода (~11–13 ат. %). Это свидетельствует в пользу частичного сохранения углеродного каркаса МУНТ на участках, покрытых сплошным слоем оксида олова. При сравнении результатов количественного EDX анализа образцов композита, термообработанных при температурах 550 и 700°C (табл. 2 и 3 соответственно) обращает на себя внимание факт значительного различия значения концентрации кремния (сигнала от подложки) и олова в составе данных образцов. Более значительный сигнал от подложки в случае композита термообработанного при температуре 700°C обусловлен, очевидно, более низкой плотностью композитного материала, что связано с сохранением каркаса углеродных нанотрубок под слоем оксида олова. Низкое значение концентрации Sn в образце после термообработки при 700°C (табл. 3), по-видимому, также является следствием того, что олово преимущественно распределено в виде тонких слоев по поверхности углеродного каркаса.

Наблюдаемые результаты указывают на изменение особенностей окисления и кристаллизации компонентов композита при увеличении температуры до 700°C. Схематично различия процессов окисления и кристаллизации в композитах в условиях термообработок при температурах 550 и 700°C представлены на рис. 8.

По всей видимости, основным фактором определяющим изменение структуры композита при данных температурах является скорость окисле-

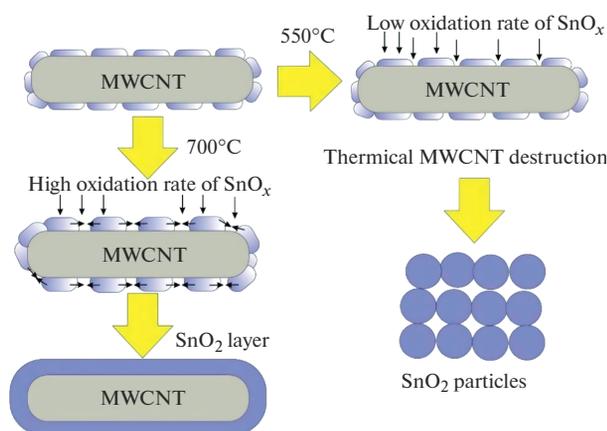
**Таблица 3.** Элементный состав композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ (режим 2) после термообработки при температуре 700°C режимах по данным EDX

Номер точки	Концентрация, ат. %				
	[C]	[O]	[Sn]	[Fe]	[Si]
1	12.3	27.7	1.6	1.2	57.2
2	13.3	24.0	1.3	0.9	60.5
3	11.4	25.3	1.4	1.1	60.8
Среднее значение	12.33	25.67	1.43	1.07	59.50

ния и последующей кристаллизации пористого слоя металлоксидного компонента, изначально обладающего сильным дефицитом кислорода. Очевидно, что увеличение объема при окислении приводит к постепенной закупорке пор, существующих в слое оксида исходного композита, что затрудняет доступ кислорода к поверхности МУНТ. Термообработка композита при 700°C обеспечивает быструю закупорку пор в слое оксида олова, что препятствует миграции кислорода к поверхности МУНТ и предотвращает их окисление. Вследствие этого оксид олова кристаллизуется в виде тонкого слоя на поверхности отдельных МУНТ, повторяя геометрию их поверхности. При температуре 550°C процесс окисления оксида олова протекает медленнее, что обеспечивает контакт углеродных нанотрубок с атмосферой при повышенной температуре. Это приводит к окислению и термической деструкции МУНТ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением методов SEM, TEM, EDX и NEXAFS исследованы морфология структура и химический состав композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ формируемых с применением метода магнетрон-



**Рис. 8.** Схематическая модель преобразования структуры композита SnO<sub>x</sub>/МУНТ в условиях термообработки при температурах 550 и 700°C.

ного распыления, а также исследованы особенности окисления и кристаллизации компонентов композита в условиях термических обработок на воздухе при различных температурах. Показано, что в процессе осаждения олова на поверхность МУНТ методом магнетронного распыления происходит формирование структурных дефектов и окисление внешних стенок МУНТ. Это, в свою очередь, повышает межфазную адгезию в композитах и обеспечивает формирование на поверхности отдельных МУНТ сплошных пористых слоев металлоксидного компонента. Установлено, что слой металлоксидного компонента в исходных композитах обладает сильно дефектной структурой и представлен смесью оксидов Sn(II), Sn(IV) с возможным включением металлического Sn. Показано, что преобразование смеси оксидов олова в кристаллический оксид Sn(IV) с тетрагональной кристаллической решеткой протекает в интервале температур 450–550°C. Этому предшествует постепенное окисление олова в интервале температур 300–450°C.

Экспериментально установлено, что в условиях термообработки при температуре 550°C процесс окисления и кристаллизации оксида олова протекает медленно и миграция кислорода через пористый металлоксидный слой к поверхности МУНТ приводит к окислению и полной термической деструкции последних с удалением углерода из состава композита в виде газообразных оксидов (CO<sub>x</sub>↑). В результате этого формируется слой кристаллического диоксида олова с тетрагональной кристаллической решеткой, состоящий из плотных сферических глобул с диаметром ~100 нм.

При использовании более высоких температур термической обработки (700°C) процесс насыщения дефектного оксида олова кислородом с последующей кристаллизацией протекает быстрее, что приводит к закупорке каналов для диффузии кислорода к поверхности МУНТ через слой оксида олова, вследствие увеличения объема. В результате, каркас углеродных нанотрубок на участках, покрытых сплошным металлоксидным слоем, сохраняется, и оксид олова кристаллизуется на поверхности отдельных МУНТ в виде тонких слоев (толщиной ~20 нм).

Сформированные в результате термических обработок исходных композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ новые наноструктурированные материалы могут быть перспективны при разработке электродов натрий- и литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также чувствительных элементов газовых сенсоров. Слои пористого глобулярного кристаллического оксида олова (SnO<sub>2</sub>), получаемые при отжиге 550°C, вследствие высокой площади поверхности могут обладать повышенными значениями удельной емкости, а также высокой чувствительностью к различным газам. Структура материала, сформированного путем термообработки исходного композита при температуре 700°C, помимо возможных высоких емкостных характеристик позволяет предполагать и более высокую стабильность такого материала к циклическим изменениям объема при интеркаляции/деинтеркаляции ионов щелочных металлов в оксид олова в процессе эксплуатации аккумулятора, поскольку углеродный каркас, расположенный под слоем кристаллического олова, способен минимизировать возникающие механические напряжения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотруднику ОНЦ СО РАН В.Е. Росликову за формирование композитов методом магнетронного распыления. Авторы благодарят руководство ОмЦКП СО РАН за предоставление оборудования для анализа образцов методами SEM и EDX, а также администрации российско-германского канала синхротронного накопителя BESSY II и Д.А. Смирнова (ответственного за станцию RGL-PES) за помощь в проведении исследований методом NEXAFS.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН (номер проекта 121021600004-7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liu H., Zhang W., Yu H. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 840.
2. *Majumdar S., Nag P., Devi P.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. P. 79.
3. *Alaf M., Akbulut H.* // J. Power Sources. 2014. V. 247. P. 692.
4. *Korusenko P.M., Nesov S.N., Bolotov V.V.* // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 793. P. 723.
5. *Rahmandoust M., Ayatollahi M.R.* // Adv. Struct. Mater. 2016. V. 39. P. 1.
6. *Long H., Guo C., Wei G. et al.* // Vacuum. 2019. V. 166. P. 147.
7. *Acauan L., Dias A.C., Pereira M.B. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 16444.
8. *Несов С.Н., Корусенко П.М., Болотов В.В. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т. 20. С. 237.
9. *Alexeeva O.K., Fateev V.N.* // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 3373.
10. *Кузьмичёв А.И.* Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. С. 244.
11. *Берлин Е.Б., Сейдман Л.А.* Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. С. 256.
12. *Isomura N., Murai T., Nomoto T. et al.* // J. Synchrotron Rad. 2017. V. 24. P. 1.
13. *Yang G., Kim B., Kim K. et al.* // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 31861.
14. *Li L., Reich S., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. Article ID 184109. P. 1.
15. *Latham C.D., Heggie M.I., Alatalo M. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. Article ID 135403. P. 1.
16. *Корусенко П.М., Несов С.Н., Болотов В.В. и др.* // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 2019.
17. *Mahajan A., Kingon A., Kukovecz A. et al.* // Materials Letters. 2013. V. 90 P. 165.
18. *Несов С.Н., Корусенко П.М., Болотов В.В. и др.* // ПЖТФ. 2017. Т. 43. С. 16.
19. *Sharma A., Varshneya M., Shin. H.J. et al.* // Current Applied Physics. 2016. V. 16. P. 1342.
20. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I. et al.* // Materials Science in Semiconductor Processing. 2019. V. 99. P. 28.
21. *Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I. et al.* // Computational Materials Science. 2016. V. 121. P. 119.
22. *Fedoseeva Yu.V., Bulusheva L.G., Koroteev V.O. et al.* // Applied Surface Science. 2020. V. 504. Article ID 144357. P. 1.
23. *Fedoseeva Yu.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2016. V. 70. P. 46.
24. *Kuznetsova A., Popova I., Yates J.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123 P. 10699.
25. *Wang L., Han J., Zhu Y. et al.* // Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. P. 26327.
26. *Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N. et al.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 410. P. 222.
27. *Сивков В.Н., Обьедков А.М., Петрова О.В. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 172.

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ**

УДК 541.(64+24):539.199

**ЭФФЕКТ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА НЕУПРУГОСТЬ  
КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

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

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

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

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Анализ эффекта дисперсности порошков окиси цинка, металлического цинка и железа на неупругость полимерной композиции проводился сопоставлением температурно-частотных зависимостей и спектров внутреннего трения в области температуры стеклования, соответствующей протеканию процесса  $\alpha$ -релаксации. Была установлена корреляция спектров внутреннего трения с характером температурно-частотных зависимостей, полученных с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. На основании экспериментальных данных установлены и сопоставлены области неупругости полимера, свидетельствующие о ее снижении с увеличением дисперсности наполнителя. Последнее может сопровождаться нарушением межмолекулярных связей в полимере и образованием новых релаксационных структур в присутствии наполнителя.

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

DOI: 10.31857/S0044185621040045

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из важнейших задач химии лакокрасочных материалов (ЛКМ) является получение пленок и покрытий с заданным спектром физико-химических свойств. По свойствам лакокрасочные пленки и покрытия отличаются от своих матричных полимерных связующих, так как в их состав добавляются разнообразные наполнители с характерными свойствами [1–11].

Известно о применении металлических наполнителей в составе полимерных композитах для эффективного противодействия воздействию окружающей среды на конструкционные материалы и обеспечения снижения экологической нагрузки на окружающую среду [4, 5]. Кроме того, металлические порошки (такие как тонкий порошок металлического алюминия — алюминиевая пудра, пудра золотистая — бронзовый порошок и т.д.) широко используются для наружной окраски металлических конструкций и для декоративной обработки поверхности [1–3].

Известно также о широком использовании в качестве неорганического наполнителя оксида цинка, нерастворимого в дисперсионной среде и

способного образовывать с полимерными пленкообразователями защитные, декоративные и декоративно-защитные покрытия. Оксид цинка не токсичен и входит в состав многих лакокрасочных материалов как белый пигмент [1].

Важным аспектом применения твердых наполнителей является возможность повышения прочности, температуры плавления, электропроводимости и снижения степени набухания, расхода полимеров и себестоимости наполненных материалов.

При добавлении активного наполнителя активные центры (в частности, поверхностные соединения металлических порошков и оксида цинка) могут взаимодействовать с функциональными группами макромолекул и образовывать различные типы связей: физические, водородные, химические. В результате этого взаимно ограничивается подвижность макромолекул, и образуются упорядоченные надмолекулярные структуры. Наибольший эффект упрочнения достигается в случае образования мономолекулярной пленки, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и прак-

тически не распространяется дальше первого слоя макромолекул [2, 3].

Для решения широкого спектра научно-технических задач и создания композиционных материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками требуется учитывать возможность придания полимерной матрице исключительно важных физико-химических свойств металлических и металлосодержащих наполнителей.

Анализ эффекта наполнителей на физико-химические и физико-механические свойства лакокрасочного материала является неоднозначной задачей, так как для ее решения необходимо привлечение различных экспериментальных методов исследования многокомпонентных полимерных композиций сложных по своему составу.

Среди используемых для исследования ЛКМ методов оказалось возможным привлечение метода релаксационной динамической спектроскопии сложных многокомпонентных систем [12–16], в основе которого лежит анализ диссипативных явлений в сложных композициях, возникающих в результате реакции структурных элементов материала на внешнее механическое воздействие. Методика базируется на обработке параметров переходных процессов от термодинамически и механически неравновесного к равновесному состоянию, а также определение диссипативной подвижности элементов агрегатной и модифицирующих подсистем.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемых систем.

Для конденсированных систем наиболее интенсивными диссипативными процессами являются процессы неупругости, наблюдаемые в интервалах температур перехода исследуемой системы из одного агрегатного состояния в другое. В этих областях неупругости одной из основных характеристик является время релаксации, которое определяется соотношением:

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

где  $\tau_0$  – период колебания кинетической единицы на дне потенциальной ямы,  $U$  – энергия активации, необходимая для перехода кинетической единицы из одного положения равновесия в другое или из одного устойчивого состояния в другое.

Для исследования структурной подвижности элементов различных систем и материалов в зависимости от температуры и частоты внешнего

воздействия наиболее информативным является динамический режим, который позволяет анализировать спектры внутреннего трения  $\text{tg} \delta$  [18, 19], являющиеся основой анализа диссипативных явлений в различных по химической природе, строению и структуре материалов.

Исследование диссипативных явлений по анализу спектров внутреннего трения  $\text{tg} \delta$  в различных по химической природе материалах показывает, что на температурной зависимости напряжения или деформации  $\text{tg} \delta = f(T)$  может наблюдаться как монотонно возрастающий фон диссипативных потерь при повышении температуры, так и пики потерь, проявляющиеся на возрастающем фоне. Для полимерных материалов в области температуры перехода в высокоэластичное состояние наблюдается не возрастающий фон, а пик потерь.

Анализ температурных зависимостей диссипативных потерь в различных материалах (структурных системах и подсистемах) позволил авторам работ [18–20] прийти к следующим выводам.

Если исследуемый материал представляет собой одну структурную подсистему, то на спектре  $\text{tg} \delta = f(T)$  будет наблюдаться возрастающий фон внутреннего трения при повышении температуры. Этот фон аналитически описывается дифференциальным уравнением элементарной модели Максвелла [21, 22]. Данное описание применимо до определенного порога внутреннего трения  $\text{tg} \delta = 1/2\pi$ , которому соответствует равенство подведенной и диссипированной в материале энергии внешнего воздействия. После этого в системе наблюдаются остаточные деформации и происходит смена механизма внутреннего трения от неупругости к пластической диссипации при любом значении подведенной к системе энергии внешнего воздействия.

Физико-химические и физико-механические характеристики (упругость, энергия активации, время релаксации и т.д.) всей системы полностью определяются этими же характеристиками единственной структурной подсистемы.

Переход системы из одного агрегатного состояния в другое полностью определяется кинетической подвижностью структурных элементов данной подсистемы, которая называется агрегатной структурной подсистемой.

Для системы, состоящей из  $i$ -числа структурных подсистем, на спектре внутреннего трения  $\text{tg} \delta = f(T)$  экспериментально будет наблюдаться  $(i - 1)$  пик диссипативных потерь, для  $i$ -й подсистемы, проявляющейся в области глобальной смены агрегатного конденсированного состояния системы, будет наблюдаться возрастающий фон внутреннего трения.

Системы, не приводящие к глобальному изменению агрегатного состояния всей системы в целом и характеризующие локальными явлениями релаксационной неупругости, называются модифицирующими структурными подсистемами.

Для агрегатной структурной подсистемы могут быть экспериментально определены ее физико-механические характеристики (вязкость и составляющие комплексного модуля упругости), а для модифицирующих подсистем эти характеристики экспериментально не определяются. Это вызвано тем, что физико-механические характеристики агрегатной подсистемы поглощают и нивелируют проявление локальных характеристик модифицирующих подсистем.

На основании спектров внутреннего трения различных по химической природе полимерных систем установлено, что максимумы диссипации энергии внешнего силового воздействия могут находиться как в отрицательных температурных областях (характеризуются как локальные процессы  $\mu$ -релаксации [22, 23]), так и в области вязкотекучего метастабильного структурно-жидкого состояния [18, 19] и твердого упругого состояния при температуре ниже температуры стеклования, среди которых можно выделить процессы сегментальной подвижности макроцепей (так называемые процессы  $\beta$ -релаксации [24]). Максимумы потерь в системах, находящихся в твердом стеклообразном состоянии, проявляются при температурах, при которых значения вязкости системы как сплошной среды экспериментально не определяются, поэтому для описания низкотемпературных процессов диссипации использование параметра вязкости всей стеклообразующей системы как сплошной среды не представляется возможным.

В работах [22, 23, 25] были обнаружены, помимо основного пика диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, характеризующего эластичные свойства полимерного материала, локальные диссипативные процессы как ниже [22, 23], так и выше [22] температуры стеклования, интенсивность которых гораздо ниже основного пика диссипации  $\alpha$ -релаксации при температуре стеклования. Поэтому было бы нецелесообразно исследовать влияние дисперсности наполнителей на релаксационное поведение полимеров, основываясь на рассмотрении менее интенсивных процессов  $\mu$ - и  $\beta$ -релаксации, и характеризовать его изменение в полимерных системах при наполнении с учетом фазового перехода при температуре стеклования.

Основываясь на теоретических представлениях о методе релаксационной динамической спектроскопии для исследования свойств сложных многокомпонентных систем, нами проведен анализ и сопоставление релаксационного поведения наполненных металлическими и металлсодержа-

щими наполнителями эластичных полимеров алкил(мет)акрилатов и их сополимеров, а также ненаполненных полимерных систем с учетом возможности оценки диссипативной подвижности в полимерах и ее изменении в присутствии наполнителей различной дисперсности с точки зрения формирования новых структурных подсистем.

Экспериментальное исследование основано на снятии спектров внутреннего трения  $\text{tg} \delta$  полимеров, а также установлении температурно-частотных зависимостей  $\nu = f(T)$  при температурах в области температуры стеклования. Теоретический анализ температурно-частотных зависимостей  $\nu = f(T)$  позволяет рассчитать значение дефекта модуля полимеров, коррелирующего с их неупругостью, до и после наполнения системы, а также дисперсности (поверхности) наполнителей в области температуры стеклования. Показан эффект наполнителей различной химической природы на спектры внутреннего трения и неупругость полимеров различной эластичности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены: (мет)акрилатные латексные и стирол-акрилатные латексные полимеры, содержащие карбоксилсодержащую компоненту, с температурами стеклования ( $T_{ст}$ ) 5, 8, 10 и 12°C соответственно, далее именуемые как АК1, АК2, АК3 и ЭКО1. Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составила ~30, 45, 45 и 50%, соответственно.

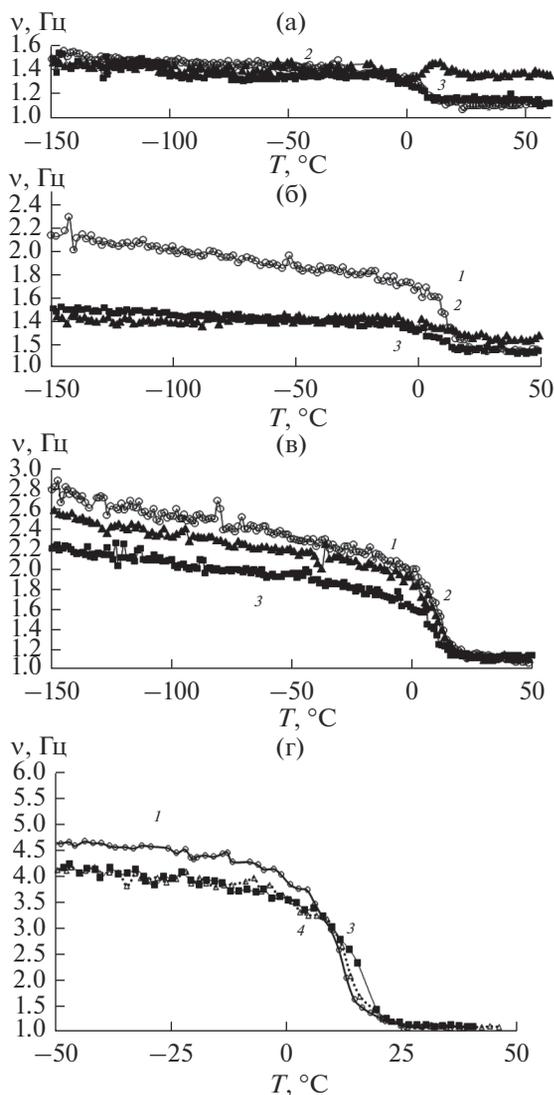
Значение pH латексов, измеренное с использованием pH-метра MP220 (Mettler Toledo), составило примерно 7.5.

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

Порошок оксида цинка марки Ч ГОСТ10262-73 вводился при концентрации 1 мас. %. Размер частиц порошка оценивали на микроскопе Олимпус SZX16 с увеличением в 300 раз с фотографированием его индивидуальных частиц на фоне калибрационной решетки с шагом 10 мкм. Минимальный размер оценивается в 20 мкм с последующий их агрегацией.

Мелкозернистый порошок цинка (пудра) фирмы ООО "Индустрия" марки ПЦ1 с размером частиц от 0.1 до 8 мкм вводился при концентрации 1 мас. %.

Высокодисперсный порошок железа фирмы Sigma-Aldrich с молекулярной массой 55.85 и размером частиц от 0.1 до 3.8 мкм, использованный в качестве наполнителя, вводился в латекс в концентрации 1 мас. %.



**Рис. 1.** Температурно-частотные зависимости для полимеров АК1 (а), АК2 (б), АК3 (в), ЭКО1 (г) без (кривые 1), с порошком окиси цинка (кривые 2), железа (кривые 3) и цинка (кривые 4).

Пленки готовили отливом до и после наполнения полимерных дисперсий на тефлоновой подложке.

Спектры внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса получены с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [12–16]. Оценка дефекта модуля проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от  $-150$  до  $+50$  °С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте на горизонтальном крутильном маятнике [12, 13].

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимера, проведена на основе ана-

лиза температурной зависимости частоты колебательного процесса в температурном интервале от  $-25$  до  $+35$  °С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний на горизонтальном крутильном маятнике с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [12, 13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [14, 16–19], что модуль сдвига системы  $G = \rho v^2$  ( $v$  – частота свободных затухающих крутильных колебаний,  $\rho$  – плотность полимерной системы). Основываясь на этой зависимости, можно сопоставить величину модуля  $G$  для ненаполненных и наполненных систем.

На рис. 1а–1г представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в полимерах различной эластичности (АК1; АК2; АК3 и ЭКО1) в присутствии отличающихся дисперсностью порошков окиси цинка, металлических порошков железа и цинка.

Как следует из рисунка, диссипативный процесс внутреннего трения в ненаполненных и наполненных полимерах имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига  $G$  в области температуры стеклования исследуемых систем.

С повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу  $\alpha$ -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Величина  $\Delta G$  пропорциональна соотношению  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$ , где  $v_1$ ,  $v_2$  – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах  $T_1$  и  $T_2$  [26].

Наличие дефекта модуля  $\Delta G$  проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля сдвига при повышении температуры исследуемой латексной системы. Температурно-частотные зависимости указывают на возникновение молекулярных связей полимера с поверхностью наполнителей. Величина дефекта модуля  $\Delta G$  позволяет характеризовать упругие свойства системы: при меньших значениях  $\Delta G$  полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами.

Чем ниже дефект модуля, тем жестче полимер и тем выше его упругость. Так как модуль сдвига полимера  $G$ , характеризующий способность материала упруго деформироваться под силовой нагрузкой, прямо пропорционален величине дефекта модуля, то характеризуя упругость системы

с учетом  $\Delta G$ , можно сделать определенный вывод об изменении модуля сдвига [26].

Значение дефекта модуля  $\Delta G$  оценивали в зависимости от эластичности и наполнения металлическими и металлсодержащими порошками полимеров по величине спада кривой при температуре стеклования полимера [26].

В табл. 1 представлены рассчитанные из экспериментальных температурно-частотных кривых соотношения  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$ , коррелирующего с дефектом модуля полимера  $\Delta G$ , для исследуемых полимеров различной эластичности при наполнении порошками оксида цинка, металлического цинка и железа.

Значение соотношения  $\Delta v/\Delta T$ , коррелирующего с дефектом модуля полимера  $\Delta G$ , указывает на влияние эластичности на упругие свойства и неупругость полимерного материала в зависимости от природы наполнителя и его дисперсности.

Наименьший эффект наполнения наблюдается в случае высокоэластичного полимера АК1. Этот эффект возрастает с ростом его температуры стеклования. Для менее эластичных полимеров наполнение полимера приводит к более ощутимому повышению рассчитываемого соотношения  $\Delta v/\Delta T$ . Это может указывать на повышение неупругости (снижению дефекта модуля) полимера. Повышение температуры выше температуры стеклования приводит к одинаковому значению модуля сдвига.

При сопоставлении с полимерами АК2, АК3 и ЭКО1 казалось бы, что для высокоэластичного полимера АК1 природа наполнителя практически не влияет характер температурно-частотной зависимости. Однако, как видно на рис. 2, при изменении масштабирования рис. 1а (аналогично для рис. 1г, 1ж) можно также обнаружить снижение значения дефекта модуля даже при наполнении полимера АК1 ( $\Delta G_0 > \Delta G_H$ ).

С учетом экспериментальных данных о соотношении  $\Delta v/\Delta T$ , представленных в таблице, можно обнаружить, что снижение дефекта модуля полимера  $\Delta G$  пропорционально в ряду от ненаполненного полимера к наполненному полимеру, а также от порошка окиси цинка к металлическим

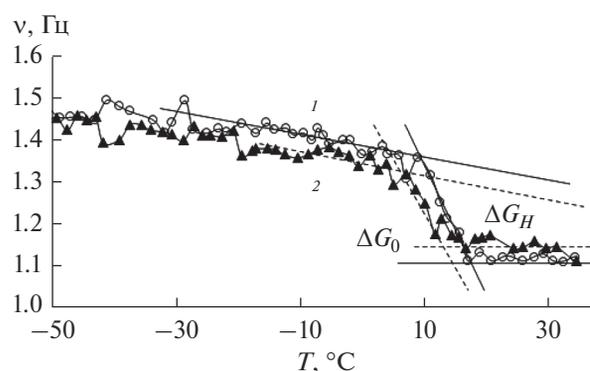


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость в ненаполненной (кривая 1) и наполненной порошком цинка (кривая 2) при масштабировании оси  $\nu$ .

порошкам цинка и железа, соответствуя росту их дисперсности, коррелирующей с величиной активной поверхности последнего, и показывая существенную роль, с одной стороны, эластичности полимера, и с другой, дисперсности наполнителя при переходе от окиси цинка к порошку железа в проявлении эффекта его поверхности на величину дефекта модуля.

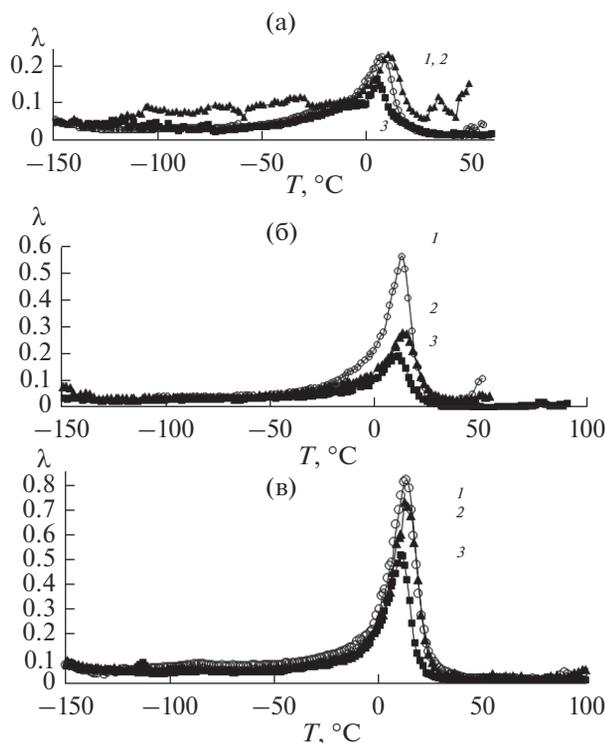
При сопоставлении упругих сил АК1, АК2 и АК3 наблюдается увеличение дефекта модуля полимера, что коррелирует с ростом  $T_{ст}$  и соответствует снижению его упругости и снижению жесткости полимера. Рост упругости системы в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером может быть обусловлен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного наполнителя.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможностях применения метода динамической релаксационной спектроскопии для описания протекания диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, дают понимание причин снижения дефекта модуля материала (расширения области эластичности) и изменения области неупругости полимерной системы.

Для более полного представления об эффекте дисперсных наполнителей на рис. 3 представлены в качестве примеров спектры внутреннего

Таблица 1. Эффект дисперсности наполнителей на соотношение  $\Delta v/\Delta T$ , коррелирующее с дефектом модуля полимеров  $\Delta G$

Наполнитель	Поверхность частиц на 1 г наполнителя, $\times 10^{-3}$ , см <sup>2</sup>	Соотношение $\Delta v/\Delta T \sim \Delta G$			
		АК1	АК2	АК3	ЭКО1
0	—	1.5	3.8	8.2	10
ZnO	1.036	0.6	2.5	5.1	—
Zn	2.010	0.3	—	4.0	2.1
Fe	4.005	0.2	1.1	4.3	1.9



**Рис. 3.** Спектры внутреннего трения для АК1 (а), АК2 (б), АК3 (в), не наполненных (кривые 1) и наполненных порошками оксида цинка (кривые 2) и железа (кривые 3).

трения полимеров, не наполненных и наполненных порошками окиси цинка и железа. Из рис. видно, что уменьшение диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения коррелирует с данными температурно-частотных зависимостей рис. 1. Чем выше температура стеклования полимера, тем выше интенсивность диссипативных процессов в материалах, что соответствует реак-

ции его структурных элементов на внешнее механическое воздействие. Интенсивность диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации снижается по мере роста дисперсности наполнителя, подтверждая нарушение межмолекулярных связей в присутствии его поверхности.

В табл. 2 представлены физико-химические и физико-механические характеристики всех диссипативных процессов, на основании которых произведен расчет энергии активации соответствующих релаксационных процессов.

Расчет энергии активации релаксационных процессов основан на их теоретическом анализе, проведенном с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [27]. Для этого случая должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (2)$$

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

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса (1), представленному в начале статьи.

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

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

преобразование которого приводит к уравнению (4) расчета энергии активации:

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

Как следует из табл. 2, значения энергии активации процессов  $\alpha$ -релаксации, обнаруженные на спектрах внутреннего трения эластомеров различной эластичности, коррелируют с температурным

**Таблица 2.** Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в не-наполненном (1) и наполненных (окисью цинка, металлическим цинком и железом) полимерах

Полимер	Релаксационный процесс	$\lambda_{\max}$	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K5}$	$\tau_{\max}, \text{c}$	$U, \text{кДж/моль}$
АК1	$\alpha_{\max 0}$	0.32	13.84	284.8	5	65.7
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.13	11.69	283.7	5	65.3
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.09	9.06	282.0	5	64.7
АК2	$\alpha_{\max 1}$	0.56	12.87	285.9	5	65.6
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.24	8.39	281.4	5	64.5
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.19	8.36	281.1	5	64.5
АК3	$\alpha_{\max 1}$	0.99	13.50	286.5	5	65.7
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.72	12.24	285.2	5	65.4
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.48	9.11	282.1	5	64.70

положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения, указывая на нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что с учетом спектров внутреннего трения при температуре стеклования удается установить и сопоставить области релаксационной активности в акриловых полимерах, не наполненных и наполненных высокодисперсными порошками окиси цинка, металлическим порошком цинка и железа.

Для латексных акриловых систем феноменологический механизм диссипативных потерь процесса  $\alpha$ -релаксации достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Наблюдаемые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -процессы характеризуются релаксационным механизмом внутреннего трения.

Теоретический анализ спектров внутреннего трения исследуемых систем свидетельствует о том, что энергия активации процессов  $\alpha$ -релаксации коррелируют с температурным положением максимумов интенсивности диссипативной подвижности этих процессов.

Релаксационный процесс сопровождается ростом энергии активации при введении наполнителя, что можно связать с подвижностью структурных элементов, вызывающих появление  $\alpha$ -процесса на спектре внутреннего трения. Это обусловлено возможным нарушением межмолекулярных связей и взаимодействием полимер-наполнитель, что подтверждается значениями энергии активации.

На спектрах внутреннего трения обнаруживается рост температуры стеклования при переходе не только от ненаполненного эластичного полимера к наполненному полимеру, но и в ряду окись цинка-цинк-железо, что связывается с дисперсностью (поверхностью) наполнителей, участвующих в образовании новых релаксационных структур. Это проявляется в большей степени с ростом дисперсности наполнителя.

Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

Большие значения энергии активации  $\alpha$ -релаксации в полимерах по сравнению с АК1 обусловлены более высокими эластичными свойствами последнего, что обуславливает соответствующую подвижность звеньев цепей и/или самих цепей. При этом следует отметить, что эффект природы наполнителя на неупругость по-

лимерной системы ощутим уже при низкой концентрации наполнителя.

Обнаружено расширение области эластичности в наполненных полимерах, проявляющееся в сдвиге максимумов всех диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации в положительную температурную область, что подтверждает образование новых релаксационных структур с участием поверхности порошка наполнителей. Сдвиг максимума сопровождается снижением интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителей.

Повышение дефекта модуля эластичных полимеров при введении наполнителя коррелирует со снижением его упругости (ростом эластичности).

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН по теме "Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов". Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

### ОБОЗНАЧЕНИЕ

$\alpha$	Релаксационный процесс в области температуры стеклования
$d$	Диаметр частиц
$T$	Температура
$\lambda$	Внутреннее трение
$\nu$	Частота колебательного процесса
$G$	Модуль сдвига
$\Delta G$	Дефект модуля
$\rho$	Плотность полимерной системы
$\tau$	Время релаксации в максимуме диссипативных потерь
$\omega$	Циклическая частота
$\tau_0$	Предэкспоненциальный коэффициент
$U$	Энергия активации
$h$	Постоянная Планка
$k$	Постоянная Больцмана

### ИНДЕКСЫ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов, Пер. Матвеева М.Ю., М.: Металлургия, 1982, 304 с.

2. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерная матрица в усиленных композитах // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32 (7). С. 1154–1157.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008, 560 с.
4. Козлов Д.Ю. Коррозионная защита. Екатеринбург, изд. ИД Оригами. 2013, с. 343.
5. Толмачёв И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках. М.: Пэйнт-Медиа. 2012, с. 105.
6. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия. 1986, 160 с.
7. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия. 1987, 198 с.
8. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 4. С. 398–402.
9. Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов.* М.: Альянс. 2015, 424 с.
10. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. *Магнитные материалы и элементы.* М.: Высшая школа. 1986, 352 с.
11. *Цинковый порошок: свойства, назначение и сфера применения.* <https://fb.ru/article/459681/tsinkovyy-poroshok-svoystva-naznachenie-i-sfera-primeneniya>
12. Klaus Ellmer. Прозрачный проводящий оксид цинка и его производные. 2011, С. 193–263. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_7)
13. Ломовской В.А. // *Научное приборостроение.* 2019. Т. 29(1). С. 33–46.
14. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // *Высокомол. соед.* 1994. Т. 36(9). С. 1529–1535.
15. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров).* М.: Научный мир. 2007, 545 с.
16. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. // *Материаловедение.* 2010(1). С. 29–34.
17. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // *Известия РАН.* 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310.
18. Постников В.С. *Внутреннее трение в металлах.* М.: *Металлургия.* 1969, 330 с.
19. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Ю.Е., Карандашова Н.Ю., Туликова В.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 10. С. 1659–1667.
20. Ломовской В.А. // *Материаловедение.* 2007. № 2. С. 119–130.
21. Работнов Ю.Н. *Ползучесть элементов.* М.: Наука. 1966.
22. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. Исследование эффекта типа супрамолекулярной и химической структуры на прочность и эластичность полимерных стекол // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 2. С. 367.
23. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 2. С. 173–182.
24. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Мазурина С.А., Цивадзе А.Ю. // *Теоретические основы химической технологии.* 2018. Т. 52. № 6. С. 599–605.
25. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 6. С. 621–627.
26. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2020. Т. 56. № 5. С. 599–605.
27. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. *Релаксационные свойства полимеров.* М.: Химия, 1992.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.65/654:547.551

ОПТИМИЗАЦИЯ ТОЛЩИНЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ  
ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ:  
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2021 г. О. Д. Якобсон<sup>1</sup>, О. Л. Грибкова<sup>1</sup>, А. Р. Тамеев<sup>1</sup>, \*

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

\*e-mail: [tameev@elchem.ac.ru](mailto:tameev@elchem.ac.ru)

Поступила в редакцию 27.01.2020 г.

После доработки 14.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Исследованы фотоэлектрические и оптические характеристики органического солнечного элемента (ОСЭ) с дырочно-транспортным слоем на основе комплекса полианилина и фотоактивным слоем с объемным гетеропереходом на основе производного политиофена РЗНТ и фуллерена  $PC_{71}BM$ . Результаты моделирования оптических свойств функциональных слоев и экспериментальных измерений характеристик ОСЭ позволили установить оптимальные значения толщины функциональных слоев для достижения максимального КПД устройства. Определено, что дырочно-транспортный слой толщиной 30–60 нм, при этом имеющий пропускание более 80%, эффективно переносит дырки на фотоанод из фотоактивного слоя, в котором темп генерации экситонов составляет  $5.6–5.9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Эти значения темпа генерации экситонов при максимальном общем поглощении света в устройстве обеспечивает фотоактивный слой толщиной 90–100 нм.

DOI: 10.31857/S0044185621040240

## ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика является актуальным направлением развития мировой энергетике в связи с остротой проблем экологии и безопасности традиционных источников электроэнергии. Современные исследования направлены на разработку эффективных солнечных элементов на основе органических и полимерных материалов, которые, хотя и уступают по эффективности фотопреобразования традиционным солнечным кремниевым элементам, привлекают интерес исследователей возможностью получения легких, недорогих и гибких пленочных устройств большой площади, не требующих специальных, трудоемких технологий для их обработки [1].

Органический солнечный элемент (ОСЭ) стандартной структуры содержит фотоактивный слой (ФС), в котором протекает фотогенерация заряда, и зарядо-транспортные слои для сбора электронов и дырок на электродах [2]. В органическом (полимерном) ФС поглощенный молекулой фотон переводит ее в возбужденное состояние (генерирует экситон), из которого электрон либо релаксирует в основное состояние, либо переходит на другую молекулу, образуя свободные носители заряда — электрон и дырку. Диссоциации экситона на свободные носители заряда происхо-

дит с наибольшей вероятностью между электронодонорной и электроноакцепторной молекулами или на границе раздела фаз электронодонорных и электроноакцепторных молекул. Следовательно, для повышения эффективности органического/полимерного солнечного элемента за счет повышения концентрации носителей заряда необходимо увеличить площадь границы раздела этих фаз. В этой связи плодотворным подходом является формирование ОГП, который состоит из взаимопроникающих непрерывных фаз электроноакцепторного и электронодонорного соединений [2]. Типичные донорные фотопроводники — производные полифениленвинилена, полиалкилтиофены и т.п. Типичным акцептором материалом для ОГП служат фуллерен и его производные. Поскольку в органических полупроводниках длина диффузии экситонов не превышает ~10 нм, то при создании ОСЭ крайне важная задача — оптимизация структуры и толщины ОГП. Оптимизация толщин этих слоев рассматривается как один из эффективных способов повышения КПД фотопреобразования ОСЭ, поскольку позволяет установить условия, при которых интенсивность света внутри активного слоя будет максимальной, обеспечивая высокую плотность сгенерированных экситонов [3]. При этом очевидно, что рост степени поглощения будет пропорционален

толщине активного слоя, однако, максимальная толщина будет ограничена возрастающей долей рекомбинационных потерь [4–6].

Для нахождения оптимума толщин слоев привлекаются как эмпирически полученные результаты [7–10], так и результаты математического моделирования [3–5, 7, 9–11]. Очевидно, что найденные значения будут справедливы для каждой конкретной системы в зависимости от строения ОСЭ и материалов, используемых для формирования слоев. Подавляющее число работ посвящено структурам со стандартным ФС на основе смеси поли-3-гексилтиофена и производного фуллерена (РЗНТ-РСВМ) и дырочным транспортным слоем (ДТС) на основе комплекса производного политиофена с полистиролсульфонатом (ПЭДОТ-ПСС) [4–8, 10–12]. Следует, однако, отметить, что зачастую авторами исследован ряд толщин ФС и ДТС с достаточно широким шагом (от 50 нм и выше) [8, 9]. В настоящей работе материалом для ДТС служил комплекс проводящего полимера – полианилина с поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислотой (ПАНИ-ПАМПСК) [13]. В отличие от комплекса ПЭДОТ-ПСС, который характеризуется образованием твердой фазы в дисперсии при хранении, относительно высокой кислотностью, гигроскопичностью слоя [2], ПАНИ-ПАМПСК лишен указанных недостатков, обладает достаточным уровнем проводимости [14, 15], стабильностью электрических и оптических свойств в течение более 2-х лет [16] и может быть успешно применен в качестве дырочно-транспортных слоев ОСЭ с объемным гетеропереходом [17]. Исследований, посвященных оптимизации толщин слоев устройства структуры ДТС (ПАНИ-ПАМПСК)/ФС (РЗНТ-РСВМ) до настоящего времени проведено не было.

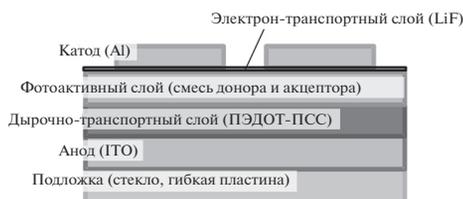
Актуальной остается задача теоретического предсказания диапазона оптимальных толщин слоев ОСЭ, обеспечивающих максимальную производительность устройства. Предварительная оценка диапазонов толщины функциональных слоев ОСЭ, комбинация которых с высокой долей вероятности будут соответствовать устройству с максимальной эффективностью, позволит сократить затраты материалов и времени на подготовку серии экспериментальных образцов, и материалов в особенности, в случае поиска новых материалов для ОСЭ. Среди методов моделирования широкое распространение получил метод матриц переноса [4–6, 11, 13], примененный в работе [18] к расчету поглощенной оптической энергии в многослойной структуре. Однако ограниченное число работ посвящено прямому сравнению результатов, полученных экспериментально и с помощью моделирования, что оставляет открытым вопрос справедливости

используемой модели и выводов в каждом рассматриваемом случае.

Целью настоящей работы является оптимизация структуры органического фотовольтаического устройства с дырочно-транспортным слоем на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК и стандартным фотоактивным слоем с объемным гетеропереходом путем экспериментального поиска толщин и условий нанесения ФС и ДТС, обеспечивающих максимальную эффективность работы ОСЭ на их основе, а также с привлечением численного моделирования методом матриц переноса. Сопоставление экспериментальных результатов с результатами моделирования позволит оценить адекватность используемой модели, а также определить оптические параметры системы, дающие максимальный КПД экспериментальных образцов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были исследованы ОСЭ со структурой, представленной на схеме 1. Для приготовления образцов ОСЭ использовали очищенную стеклянную подложку, покрытую проводящим слоем оксида индия-олова – ИТО (удельное поверхностное сопротивление 15 Ом/□, Kintec), который выступал в роли фотоанода.



**Схема 1.** Структура органического солнечного элемента: прозрачная подложка (1,1 мм) / фотоанод ИТО (100 нм) / дырочно-транспортный слой ПАНИ-ПАМПСК (~30-90 нм) / фотоактивный слой РЗНТ:РС71ВМ (~30-100 нм) / электрон-транспортный слой LiF (0,9 нм) / фотокатод Al (80 нм).

На данную подготовленную подложку нанесли ДТС, в качестве которого был выбран водорастворимый комплекс проводящего полимера полианилина – ПАНИ-ПАМПСК, зарекомендовавший себя в качестве перспективного материала для формирования тонких пленок с дырочной проводимостью [14]. Комплекс ПАНИ-ПАМПСК был получен по описанной ранее методике [13]. Формирование тонких пленок комплекса ПАНИ-ПАМПСК проводили методом послойного нанесения на установке Dipping Robot DR-0 (R&K GmbH). При однослойном нанесении подложку выдерживали в течение 60 с в водной дисперсии комплекса ПАНИ-ПАМПСК с концентрацией ~10–12 мг/мл, нагретой до 55°C, затем вытягивали со скоростью – 0,03 см/с. При двухслойном нанесении ДТС полученный после пер-

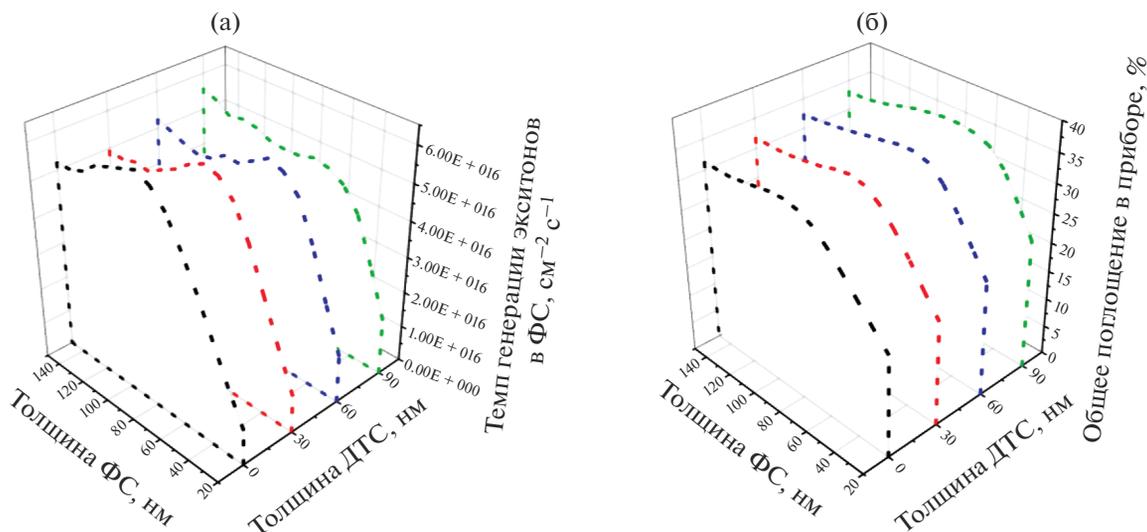


Рис. 1. Зависимость темпа генерации экситонов в активном слое (а) и общего поглощения в приборе (б) от толщины ФС для фиксированных значений толщин ДТС.

вого цикла слой сушили 200 с на воздухе и далее вытягивали образец со скоростью 0.2 см/с без выдерживания подложки в дисперсии. Третий слой получали аналогично второму.

Дальнейшие операции выполняли в перчаточном боксе с сухой атмосферой аргона [19]. Формирование ФС проводили из смеси растворов электронодонорного полимера поли-3-гексилтиофена (РЗНТ, Rieke Metals) и электроакцепторного производного фуллера (PC<sub>71</sub>BM, SES Research) в хлорбензоле с массовым соотношением компонентов РЗНТ : PC<sub>71</sub>BM = 1 : 0.8. Для оптимизации толщины ФС были использованы две комбинации растворов различных концентраций: РЗНТ – 10 мг/мл : PC<sub>71</sub>BM – 8 мг/мл и РЗНТ – 11 мг/мл : PC<sub>71</sub>BM – 8.8 мг/мл. Также толщину ФС изменяли путем варьирования скорости и времени центрифугирования. Толщину слоев, определяли с помощью профилометра KLA-Tencor D-100 Profiler. Сверху ФС наносили электрон-транспортный слой LiF толщиной 0.9 нм и фотокатод Al толщиной 80 нм методом вакуумного термического напыления со скоростью 1.2 Å/с при остаточном давлении 10–6 Торр в вакуумной установке Edwards Evaporator Auto500.

Измерения вольт-амперных характеристик ОСЭ выполняли с помощью источника-измерителя Keithley 2400 в герметичном боксе с сухой атмосферой аргона при освещении ксеноновой лампой имитатора солнечного излучения Newport (Oriel Instruments) при стандартной мощности светового потока 100 мВт/см<sup>2</sup> (AM1.5G).

Моделирование оптических параметров ОСЭ проводили с использованием метода матриц переноса, подробно описанного в [18]. Метод за-

ключается в представлении ОСЭ в виде набора плоских слоев, каждый из которых характеризуется своей толщиной и комплексным показателем преломления, описываемым в рамках модели Максвелла–Гарнета [20]. Оптические константы (показатель преломления  $n'$  и коэффициент экстинкции  $k$ ) для пленки ПАНИ-ПАМПСК и слоя ИТО были определены экспериментально с помощью эллипсометра UVISEL2VUV (Horiba). Спектральная зависимость эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$  снималась с шагом 5 мЭВ при угле падения 70°. Обработка исходных данных проводилась с использованием программы DeltaPsi2. При интерпретации данных эллипсометрии ИТО дисперсию оптических постоянных описывали с помощью классической модели дисперсии Лоренца [21]. При обработке данных для полимера ПАНИ-ПАМПСК была использована модель “New Amorphous”, успешно применяемая к аморфным органическим полупроводникам и полимерам [22]. В рамках модели выражения показателя преломления и коэффициента экстинкции также имеют лоренцеву форму:

$$n(\omega) = n_{\infty} + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, B = \frac{F_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2],$$

$$C = 2f_j\Gamma_j(\omega_j - \omega_g)$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, & \omega > \omega_g \\ 0, & \omega \leq \omega_g \end{cases}$$

где  $n_{\infty}$  – показатель преломления при  $\omega \rightarrow \infty$ ;  $\omega$  – частота световой волны, эВ;  $\omega_g$  – ширина запрещенной зоны, эВ;  $\omega_j$  – энергия, при которой ко-

**Таблица 1.** Толщина ФС при максимальном темпе генерации экситонов в активном слое и максимальном поглощении в приборе для фиксированной толщины ДТС

Толщина ДТС, нм	0	30	60	90
Толщина ФС при максимальном темпе генерации экситонов и максимальном поглощении в приборе, нм	90	80	70	70
Максимальный темп генерации экситонов в активном слое, см <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	$6.13 \times 10^{16}$	$5.87 \times 10^{16}$	$5.61 \times 10^{16}$	$5.05 \times 10^{16}$
Максимальное поглощение в приборе, %	32.6	33.8	35.0	35.9

**Таблица 2.** Рабочие характеристики ОСЭ структуры ИТО (100 нм)/ПАНИ-ПАМПСК (30–80 нм)/РЗНТ : РС<sub>71</sub>ВМ (40 нм)/LiF (1 нм)/Al (60 нм)

Толщина ДТС, нм	Характеристики ОСЭ*			
	$J_{КЗ}$ , мА/см <sup>2</sup>	$U_{ОЦ}$ , В	$FF$ , %	КПД, %
30	5.09	0.65	38.1	1.3
60	5.51	0.63	39.9	1.4
80	4.25	0.66	43.4	1.2

\* Здесь и далее  $J_{КЗ}$  – плотность тока короткого замыкания в точке нулевого смещения потенциала;  $U_{ОЦ}$  – напряжение открытой цепи в точке с нулевым значением тока;  $FF$  – фактор заполнения; КПД фотопреобразования, который определяется выражением:  $КПД = \frac{J_{КЗ} \times U_{ОЦ} \times FF \times 100\%}{P}$ , где  $P$  – мощность падающего света, равная 100 мВт/см<sup>2</sup> в стандартном условии АМ1.5.

эффицент экстинкции максимален (пик поглощения), эВ;  $f_j$  – амплитуда пика коэффициента экстинкции;  $\Gamma_j$  – параметр ширины, эВ;  $j = 5$ . При решении обратной задачи эллипсометрии устанавливали параметры конкретной модели путем сравнения экспериментальных и рассчитанных эллипсометрических спектров. Оптические параметры ФС и слоя Al были взяты из работ [20] и [21], соответственно, т.к. наши условия формирования данных слоев аналогичны условиям в этих работах. При расчетах слой LiF не учитывали из-за его пренебрежимо малой толщины. Вывод уравнений, использованных для расчета оптических параметров, приведен в статьях [25, 26]. Для расчета темпа генерации экситонов в активном слое использовали формулу:

$$G = \int_0^d G(z) dz = \int_0^d \left( \int_0^\infty S(\lambda) \gamma(\lambda) \frac{\lambda}{hc} Q_\lambda(z) d\lambda \right) dz,$$

где  $d$  – толщина активного слоя,  $G(z)$  – темп генерации экситонов в плоскости произвольной координаты  $z$ ,  $Q_\lambda(z)$  – удельная поглощенная мощность излучения длины волны  $\lambda$ , определяемая коэффициентом поглощения и интенсивностью света внутри ОСЭ,  $\gamma(\lambda)$  – эффективность конверсии фотон-экситон;  $S(\lambda)$  – спектральная плотность интенсивности солнечного излучения с нормировкой  $S(\lambda) d\lambda = 1$  (использован табули-

рованный спектр АМ1.5G). При этом  $\gamma(\lambda) = 1$ , как это показано для полимерных композитов с РСВМ [11], включая рассматриваемую донорно-акцепторную систему РЗНТ и РСВМ, поскольку в этих системах каждый поглощенный фотон генерирует экситон, который быстро (за время  $\leq 45$  фс) распадается на электрон и дырку с вероятностью, близкой к единице [27].

Удельную поглощенную мощность излучения рассчитывали согласно уравнению

$$Q\lambda(z) = 4\pi k(\lambda, z) P(\lambda, z) / \lambda,$$

где  $P(\lambda, z)$  – интенсивность света внутри ОСЭ.

Поглощение света в ФС,  $A_{act}(\lambda)$ , определяли согласно выражению:

$$A_{act}(\lambda) = \int_{\lambda_{down}}^{\lambda_{up}} A(\lambda) S(\lambda) d\lambda,$$

где  $A(\lambda)$  – коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda$ . Расчет общего поглощения световой энергии в устройстве проводили по следующей формуле:

$$\begin{aligned} & 100 \times \int_0^d A_{act}(\lambda) S(\lambda) d\lambda = \\ & = 100 \times \int_0^d \left( \int_{act} Q_\lambda(z) dz / P_0 \right) S(\lambda) d\lambda, \end{aligned}$$

**Таблица 3.** Характеристики ОСЭ структуры ИТО (100 нм)/ПАНИ-ПАМПСК (30–60 нм)/РЗНТ : РС<sub>71</sub>ВМ (от 30 до 100 нм)/LiF (1 нм)/Al (60 нм)

Условия нанесения ФС				Характеристики ОСЭ			
соотношение РЗНТ : РС <sub>71</sub> ВМ (мг/мл : мг/мл)	частота вращения, об./мин	время вращения, с	толщина слоя ФС, нм	$J_{КЗ}$ , мА/см <sup>2</sup>	$U_{ОЦ}$ , В	$FF$ , %	КПД, %
10 : 8	1500	60	30–40	4.07	0.63	49.8	1.3
10 : 8	900	60	50–60	5.85	0.64	51.3	1.9
11 : 8.8	2000	45	50–60	5.85	0.64	51.3	1.9
11 : 8.8	600	60	90–100	8.05	0.63	48.3	2.4
11 : 8.8	900	60	90–100	8.82	0.64	53.4	3.0
11 : 8.8	2000	45	90–100	8.82	0.64	53.4	3.0

где  $A_{act}$  – поглощение в активном слое ОСЭ света длиной волны  $\lambda$ ,  $P_0$  – интенсивность света на входе в ОСЭ. Все расчеты были выполнены в спектральном диапазоне излучения от 360 до 800 нм.

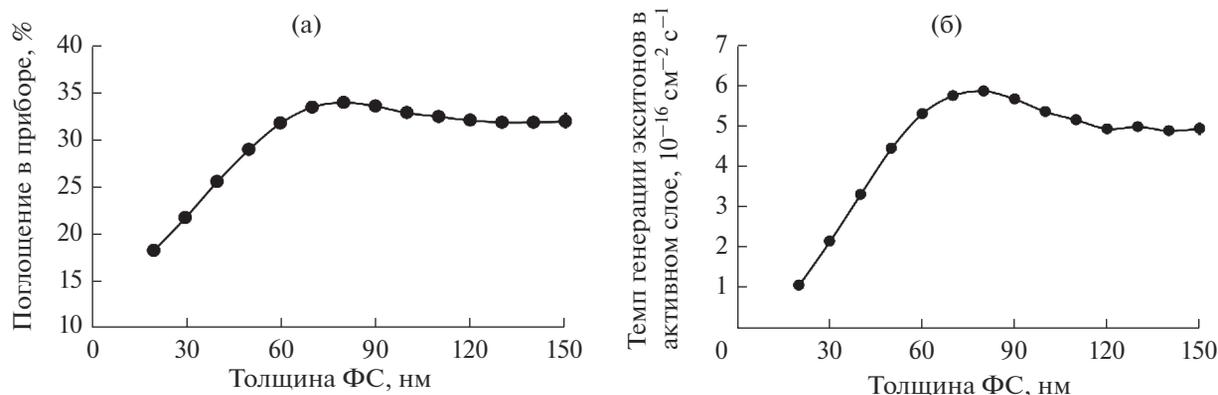
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важную роль в структуре ОСЭ играет дырочно-транспортный слой, предназначенный для эффективного сбора дырок на фотоаноде и блокирования электронов [2]. Толщина ДТС может влиять на значения рабочих характеристик ОСЭ [2], поэтому сначала был проведен численный расчет изменения оптических характеристик ОСЭ при изменении толщины ДТС в интервале 0–90 нм. При этом для нахождения оптимальной комбинации толщины ФС и ДТС расчеты вели для диапазона толщины ФС от 20 до 150 нм. На рис. 1 представлены зависимости темпа генерации экситонов в активном слое и общего поглощения световой энергии в устройстве от толщины ФС для значений толщин ДТС 0, 30, 60 и 90 нм.

В табл. 1 приведены значения толщин ФС для каждой исследованной толщины ДТС, соответствующие максимальному темпу генерации экситонов в активном слое и максимальному поглощению в приборе.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, увеличение толщины ДТС ведет к смещению максимума зависимости темпа генерации экситонов в активном слое и поглощения в приборе от толщины ФС в сторону меньших толщин ФС. Кроме того, с ростом толщины ДТС наблюдается снижение максимального значения темпа генерации экситонов и повышение максимального значения поглощения. Противоположно направленное влияние толщины ДТС на эти два фактора, по-видимому, должно приводить к тому, что результирующие значения КПД устройства не будут сильно зависеть от толщины ДТС.

Действительно, как видно из табл. 2, в которой приведены численные характеристики образцов ОСЭ, изменение толщины ДТС не оказывают заметного влияния на значения КПД. Согласие между экспериментально полученными и расчетными

**Рис. 2.** Изменение темпа генерации экситонов в активном слое (а) и общего поглощения в приборе (б) в зависимости от толщины ФС.

данными подтверждает применимость выбранной расчетной модели.

При нанесении ДТС толщиной менее 30 нм возможно формирование не сплошного слоя. Приготовление ДТС толщиной более 60 нм нецелесообразно, т.к. нарушается равномерность толщины слоя по площади образца. Таким образом, целесообразно использовать ДТС толщиной в интервале 30–60 нм, что обеспечивает эффективный сбор дырок на фотоаноде и достаточный уровень темпа генерации экситонов в ФС при сохранении относительно высокого значения поглощения в приборе.

Важно отметить, что для приготовления экспериментальных образцов ОСЭ нанесение ДТС осуществляли методом послойного вытягивания из дисперсии комплекса ПАНИ-ПАМПСК. В отличие от широко применяемого метода центрифугирования, данный метод позволяет формировать слои из растворов/дисперсий соответствующих материалов при комнатной температуре на подложках большой площади с высокой воспроизводимостью толщины и качества слоев. Использование такой масштабируемой автоматизированной технологии нанесения слоев особенно актуально при переходе от лабораторных исследований к практическим разработкам фотоэлектрических устройств.

Оптимизации толщины ФС ОСЭ уделяется особое внимание как способу повышения эффективности работы устройства. Это связано с тем, что с ростом толщины активного слоя, с одной стороны, увеличивается степень поглощения света, с другой стороны, увеличивается время диффузии свободных носителей заряда в слое, поэтому снижается их концентрация из-за рекомбинационных потерь [4–6, 24]. При этом экспериментальные и теоретические исследования показывают, что оптимальная толщина полимерного фотоактивного слоя обычно не превышает 120–150 нм [3–5, 8, 11].

В этой связи было изучено влияние толщины и способа нанесения ФС на основе стандартной композиции с объемным гетеропереходом (РЗНТ : РС<sub>71</sub>ВМ) и дырочным транспортным слоем на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК на рабочие характеристики ОСЭ (табл. 3). Видно, что с увеличением толщины слоя ФС они повышаются. Очевидно, что могут изменяться только оптические свойства (например, степень пропускания) и характеристики поверхности слоя (наличие дефектов сплошности пленки, шероховатость).

Относительно высокие фотоэлектрические характеристики показали образцы ОСЭ с ФС, полученным из более концентрированного раствора, при следующем режиме нанесения: вращение подложки со скоростью 900 об./мин в течение

60 с и затем 2000 об./мин в течение 45 с. При скорости центрифугирования 600 об./мин получали неравномерный по толщине слой, что ухудшало кпд ОСЭ. Таким образом, однородность слоя по толщине играет значительную роль в эффективности работы устройства.

Для оценки влияния толщины ФС на характеристики устройства было проведено моделирование оптических параметров полимерного полупроводника методом матриц переноса. При этом эффективный показатель преломления был описан в рамках модели Максвелла–Гарнета. Структура расчетной ячейки соответствовала экспериментальному образцу ОСЭ. Толщину ФС варьировали в интервале от 20 до 150 нм.

На рис. 2 представлены графики зависимости темпа генерации экситонов в активном слое (а) и общего поглощения в приборе (б) от толщины ФС.

Как видно, с ростом толщины ФС наблюдается резкое повышение темпа генерации экситонов вплоть до толщины ФС ~80 нм, после чего наблюдается небольшое его снижение с выходом на плато. Такой же характер наблюдается для зависимости общего поглощения в устройстве от толщины ФС, максимум которой тоже приходится на значения 80–90 нм.

Полученные результаты согласуются с полученными экспериментальными данными, согласно которым кпд фотопреобразования при толщинах активного слоя 90–100 нм превышает таковой для толщины 50–60 нм. При этом из расчетов видно, что повышение толщины ФС более 100 нм не представляется целесообразным, т.к. ведет к снижению как общего поглощения в приборе, так и темпа генерации экситонов. Последнее согласуется с данными, полученными другими авторами, которые установили, что при толщине активного слоя до 100 нм сгенерированные носители заряда успевают достигнуть поверхность электрода до того, как происходит их рекомбинация [5].

Таким образом, расчетные данные, полученные в настоящей работе, показывают, что максимальный кпд экспериментально полученного ОСЭ, по-видимому, реализуется за счет сочетания наибольшего темпа генерации экситонов в активном слое и максимального общего поглощения света в устройстве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние толщины функциональных слоев ОСЭ на фотоэлектрические характеристики устройства, в котором в качестве ДТС был использован комплекс ПАНИ-ПАМПСК, в качестве ФС – смесь полимера РЗНТ и фуллерена РС<sub>71</sub>ВМ, образующих объемный гетеропереход. Для формирования ОСЭ также был предложен способ нанесения ДТС заданной толщины мето-

дом послойного вытягивания (dip coating) образца из водной дисперсии комплекса ПАНИ-ПАМПСК. Он позволяет формировать тонкие пленки с высокой воспроизводимостью толщины и качества слоев на подложках большой площади.

Результаты моделирования оптических характеристик ОСЭ с помощью метода матриц переноса и представления эффективного показателя преломления в рамках модели Максвелла–Гарнета показали, что в диапазоне толщины ДТС 30–90 нм поглощение света и темп генерации экситонов в устройстве имеют наибольшие значения при толщине ФС 60–100 нм. Эти результаты хорошо согласуются с результатами экспериментов. Сопоставление однородности слоев по толщине и вольт-амперных характеристик ОСЭ показало, что диапазоны оптимальной толщины ДТС и ФС равны 30–60 и 90–100 нм, соответственно. Таким образом, использованные модельные представления применимы для оценки диапазона оптимальных параметров функциональных слоев ОСЭ, а для оценки эффективности работы устройства достаточно выполнить расчет темпа генерации экситонов в ФС и общего поглощения световой энергии.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. т. н. В.С. Левицкому (НТЦ Тонкопленочные технологии в энергетике, ЦКП “Оптоэлектроника”) за проведение эллипсометрических измерений, к. ф.-м. н. Р.Ш. Ихсанову (НИУ ВШЭ) за ценные замечания по моделированию оптических параметров солнечных элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-23005).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koul S., Hakim N. // Trans. Electr. Electron. Mater. 2018. V. 19. № 5. P. 319.
2. Po R., Carbonera C., Bernardi A., Camaioni N. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. № 2. P. 285.
3. Gondek E. // Opto-Electronics Review. 2014. V. 22. № 2. P. 77.
4. Liu L., Li G. // 11th IEEE International Conference on Nanotechnology. 2011. P. 332.
5. Farrokhifar M., Rostami A., Sadoogi N. // European Modelling Symposium. 2014. P. 507.
6. Malti I., Chiali A., Ne Chabane Sar. // Applied Solar Energy. 2016. V. 52. № 2. P. 122.
7. Ameri T. et al. // J. Applied Physics 2014. V.103. № 8. P. 084506.
8. Lee D., Kim J., Noh S., Lee C. // 10th IEEE International Conference on Nanotechnology. 2010. P. 1175.
9. Kim W. et al. // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 6. P. 1070.
10. Moulé A.J., Bonekamp J.B., Meerholz K. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 9. P. 094503.
11. Movla H., Rafi A.M., Rafi N.M. // Optik. 2015. V. 126. № 15–16. P. 1429.
12. Rahmani R. et al. // Plasmonics. 2015. V. 10. № 3. P. 495.
13. Gribkova O.L. et al. // Polymer. 2011. V. 52. № 12. P. 2474.
14. Омельченко О.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 18. С. 66. [Omelchenko O.D. et al. // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. № 9. P. 807.]
15. Jakobson O.D. et al. // Synth. Met. 2016. V. 211. P. 89.
16. Якобсон О.Д. и др. // Физикохимия Поверхности и Защита Материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 613. [Jakobson O.D. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52, № 6. P. 1005.]
17. Jakobson O.D. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 65. P. 309.
18. Pettersson L.A.A., Roman L.S., Inganäs O. // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 1. P. 487.
19. Грибкова О.Л. и др. // Химия высоких энергий. 2016. V. 50. № 2. P. 139. [Gribkova O.L. et al. // High Energy Chemistry. 2016. V. 50. № 2. P. 134.]
20. Oraevsky A.N., Protsenko I.E. // Quantum Electron. 2001. V. 31. № 3. P. 252.
21. www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool\_CN/TN/ellipsometer/Classical\_Dispersion\_Model.pdf
22. www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool\_CN/TN/ellipsometer/New\_Amorphous\_Dispersion\_Formula.pdf
23. Stelling C. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 42530.
24. McPeak K.M. et al. // ACS Photonics. 2015. V. 2. № 3. P. 326.
25. Ихсанов Р.Ш., Проценко И.Е., Усков А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 10. С. 1. [Ikhsanov R.S., Protsenko I.E., Uskov A.V. // Technical Physics Letters. 2013. V. 39. № 5. P. 450]
26. Sievers D. W., Shrotriya V., Yang Y. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 11. P. 114509.
27. Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // Adv. Funct. Mater. 2001. V. 11. № 1. P. 15.
28. Majumder C., Rai A., Bose C. // Optik. 2018. V. 157. P. 924.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.186

ФОРМИРОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ И ДРЕВОВИДНЫХ ЧАСТИЦ  
ПРИ РОСТЕ АЛМАЗА ХИМИЧЕСКИМ ГАЗОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. А. Н. Блаут-Блачев<sup>1</sup>, А. А. Аверин<sup>1</sup>, А. В. Шапагин<sup>1, \*</sup>, Б. В. Спицын<sup>1, \*\*</sup>

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

\*e-mail: shapagin@mail.ru

\*\*e-mail: spitsyn@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Предложена модель формирования сферических и древовидных частиц при выращивании алмазных пленок методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием для активации электрического разряда постоянного тока. Сферические частицы алмаза образуются при равенстве поверхностных энергий различных граней алмаза, которое возникает при росте с определенной температурой, зависящей от параметров газовой среды. Рост древовидных частиц создается движением заряженных частиц вдоль линий электрического поля.

DOI: 10.31857/S0044185621040070

ВВЕДЕНИЕ

Алмазные пленки на различных подложках представляют значительный интерес для многих потенциальных применений, в частности, для защитных покрытий, элементов электронных схем, оптических систем, в устройствах для механической обработки материалов и других [1–4]. Несмотря на длительный период их изучения, остается ряд вопросов, связанных с влиянием условий роста пленок на их свойства. Изучение эволюции структуры алмазных пленок при изменениях условий их выращивания, может позволить понять механизмы роста и получать пленки из частиц с заданными свойствами.

Нами рассмотрена структура алмазных пленок, выращенных методом химического газофазного осаждения при относительно низких температурах, где наблюдается появление сферических образований и древовидных структур [5].

РОСТ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК  
МЕТОДОМ CVD

Согласно классической теории [5] для роста алмазных пленок методом CVD из газовой смеси метан/водород в этой смеси создается область с высокой температурой, где происходит образование атомарного водорода и углеводородных радикалов. На подложке с более низкой температурой, расположенной около этой области, адсорбируется атомарный водород и он реагирует с

радикалами, образуя атомы углерода на поверхности. Эти реакции из-за высокой химической активности атомарного водорода и радикалов происходят при достаточно низких температурах. Атомарный водород также стравливает возникающие аморфные структуры из углерода.

Диффузия адсорбированных комплексов с атомами углерода по подложке позволяет сформировать на ней кристаллическую структуру алмаза. Экспериментально установлено, что существует определенный интервал температур, в котором может образовываться кристаллический алмаз [5]. Верхний предел этого интервала определяется температурой, при которой атомарный водород десорбируется с поверхности подложки и на поверхности возникает аморфная углеродная пленка из разложившихся углеводородов или ничего не нарастает.

Нижний предел этого интервала определяется соотношением между скоростью перемещения с помощью диффузии адсорбированных комплексов с атомами углерода в кристаллический узел на поверхности и скоростью поступления на поверхность новых атомов углерода. Для получения кристаллической структуры первая скорость должна быть выше второй. В противоположном случае на поверхности подложки возникает аморфный углеродный слой, так как атомы не могут создать правильную кристаллическую структуру.

Для оценки нижнего предела температуры подложки, при которой происходит кристаллизация алмаза, рассчитаем коэффициент поверхностной диффузии углерода и проведем сравнение скорости диффузии со скоростью поступления новых атомов.

Как известно коэффициент диффузии описывается выражением:

$$D = D_0 e^{(-E/RT)},$$

где  $E$  — энергия активации диффузии,  $R$  — газовая постоянная, и  $T$  — температура. Для оценки множителя  $D_0$  использована полуэмпирическая формула Ленгмюра–Дешмана:

$$D_0 = (d^2/Ah)E,$$

где  $d$  — постоянная решетки,  $h$  — постоянная Планка и  $A$  — число Авагадро [6]. Если считать, что при поверхностной диффузии атомов углерода по поверхности алмаза разрывается одна связь, то энергию активации диффузии можно считать равной энергии связи С–С (85 ккал/моль). При этом величина  $D_0 = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D = 0.01e^{(-85000/RT)} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Для определения скорости поступления новых атомов на поверхность при росте рассмотрим следующую модель. Элементарная ячейка кристаллического алмаза является гранецентрированным кубом, содержащим 8 атомов, с размером ребра 0.356 нм. В предлагаемой модели считается, что кристаллическая структура алмаза формируется, если атом углерода, адсорбированный на поверхности элементарной ячейки, успевает дойти до узла кристаллической решетки (этот путь принимается равным ребру) быстрее, чем на эту поверхность поступит новый атом из атмосферы. Для расчета времени поступления атомов будем считать, что скорость роста алмазной пленки имеет величину порядка 13 мкм/ч (величина выбрана для удобства расчета и близка к экспериментальным данным). Тогда на поверхность элементарной ячейки за 1 с поступит  $N = 1.3 \times 10^{-4} \times 8/3600 \times 0.356 \times 10^{-7} = 8$  атомов. Следовательно, время  $t$  между поступлением атомов углерода на поверхность элементарной ячейки равно 0.125 с.

Расстояние ( $L$ ), которое пройдет за это время атом углерода по поверхности описывается в соответствии с соотношением  $L = (Dt)^{1/2}$  выражением:  $L = 0.1e^{(-85000/4T)}(0.125)^{1/2} \text{ см}$ .

Для температуры 950 К это выражение дает значение  $L$  порядка 0.3 нм, что близко к длине ребра элементарной ячейки алмаза, поэтому можно считать, что эта температура является критической при формировании кристаллического алмаза. При меньших температурах роста на поверхности подложки будет формироваться аморфный углеродный слой. Дополнительные эффекты влияния облучения электронами или

электрического поля могут ускорять диффузию атомов и уменьшать полученное значение критической температуры.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

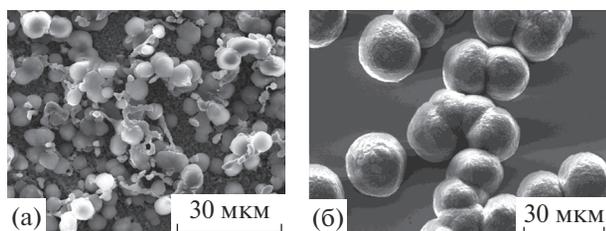
Были изучены алмазные пленки, выращенные методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием тлеющего разряда постоянного тока для активации газовой смеси. Рост пленок был проведен в установке, которая описана в [7], из газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , содержащей 3%  $\text{CH}_4$ . Чистота используемых газов составляла 99.99%. Для активации газовой смеси был применен электрический разряд постоянного тока между катодом из вольфрамовой проволоки и подложкой. Температура катода во время роста, была определена по данным оптического пирометра и составляла ~2500 К.

Пленки были выращены на подложках из молибдена или меди, что позволяло менять характер взаимодействия таких подложек с углеродом. Так медь не взаимодействует с углеродом в отличие от молибдена, который образует карбиды, способствующие возникновению алмазного слоя [5].

Температура подложек зависит от тока разряда и их размера, что позволяло при остальных постоянных условиях менять температуру подложек путем использования подложек различного размера.

Морфологические исследования выращенных пленок проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips SEM-500. Для подавления заряжения алмазных пленок на них наносился слой графита в вакуумном универсальном посту. Подготовленная таким образом поверхность объектов исследования обеспечивала сток заряда в процессе микроскопических исследований. Ускоряющее напряжение микроскопа составляло 12 кэВ и изображения объектов в исследованиях получены во вторичных электронах.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния пленок проводилась с использованием спектрометра комбинационного рассеяния Senterra “Bruker”. Для получения спектров использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного пучка проведена с использованием 50× объектива, для которого диаметр освещаемой площадки составляет 2 мкм. Для уменьшения эффекта нагревания лазерным излучением все спектры были зарегистрированы при минимальной мощности лазера (0.2 мВт) при накоплении сигнала 50 либо 1000 с.



**Рис. 1.** Вид сферических частиц алмаза, выращенных на подложках из молибдена с температурой 1000 К (а) и меди с температурой 1050 К (б).

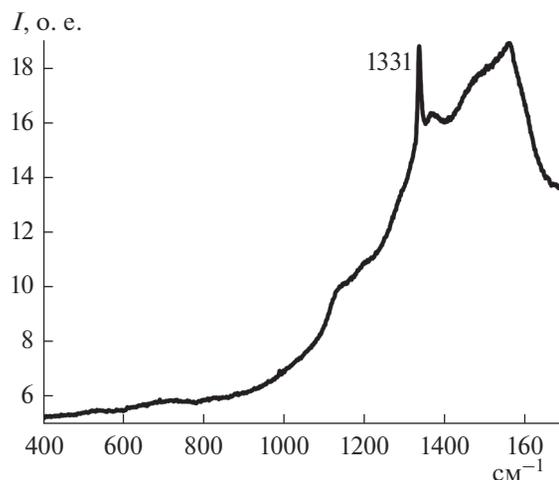
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены структуры пленок, выращенных на подложках с температурой 1000 и 1050 К при общем давлении газовой смеси 230 Торр за 1 ч. Выбранные температуры близки к полученному из расчетов значению критической температуры 950 К и должны содержать аморфную и кристаллическую фазы.

Как видно из рис. 1 пленки состоят из сферических частиц. Материал подложки не влияет на сферическую форму частиц, хотя плотность таких частиц значительно выше в случае молибденовых подложек из-за наличия на их поверхности частиц карбида молибдена. Подобие формы частиц указывает на одинаковый механизм роста в относительно больших алмазных частицах.

На рис. 2 приведен типичный спектр комбинационного рассеяния таких пленок. Анализ формы этого спектра в соответствии с работой [8], показывает что пленки состоят из кристаллического алмаза (линия  $1331\text{ см}^{-1}$ ) и аморфного углерода (линии в области  $1360\text{ (D)}$  и  $1600\text{ (G)}\text{ см}^{-1}$ ). Наличие кристаллического алмаза не приводит к образованию полиэдрических форм в пленках.

Для объяснения зарегистрированного формирования сферических частиц алмаза может быть предложена следующая модель. В соответствии с теоремой Вульфа форма кристаллов определяется значениями поверхностной энергии на различных гранях. В работе [9] проведен расчет поверхностной энергии для граней алмаза (100), (110) и (111) в условиях роста химическом газофазном осаждении. В этой работе рассчитаны температурные зависимости поверхностных энергий разных граней кристалла алмаза во время его роста химическим газофазным осаждением из смеси углеводородов и водорода. Расчет проведен на основе модели, в которой считается, что во время роста часть оборванных связей углерода на поверхности алмаза насыщается водородом. С использованием изотермы Лэнгмюра для оценки заполнения водородом поверхности, определены заполнения водородом различных граней алмаза



**Рис. 2.** Типичный спектр комбинационного рассеяния сферических частиц.

при разных температурах и изменения величины поверхностной энергии различных граней во время роста, вызванные присутствием водорода на поверхности. Как следует из полученных в этой работе данных, существует температура, при которой величины поверхностной энергии для различных граней совпадают. Для случая, когда парциальное давление атомарного водорода, возникающего при активации молекулярного водорода, равно  $1 \times 10^2\text{ Па}$ , эта температура составляет  $\sim 1000\text{ К}$ . Равенство поверхностных энергий различных граней означает отсутствие анизотропии поверхностной энергии и рост кристаллов происходит аналогично росту капли жидкости в виде сферы. Температура 1000 К близка к экспериментальному значению температуры, при превышении которой на сферических частицах начинают появляться кристаллические грани, как это видно на рис. 3, где рост пленки проведен на подложке из меди с температуре 1100 К.

Наблюдаемая на такой сфере площадка имеет квадратную форму и может быть создана гранью (100). Данные расчетов в работе [9] показывают, что наибольшую поверхностную энергию алмазной поверхности при больших температурах имеет плоскость (100). В соответствии с теоремой Вульфа это должно приводить к большей скорости роста грани (100) и ее более быстрому возникновению при росте, по сравнению с другими гранями, что наблюдается на рис. 3.

Влияние соотношения между скоростью поступления новых атомов на поверхность подложки и распределением их там с помощью диффузии по узлам кристаллической решетки проявляется в случае роста алмазных пленок при высоком содержании метана в газовой смеси. На рис. 4 приведена картина древовидных структур, которые

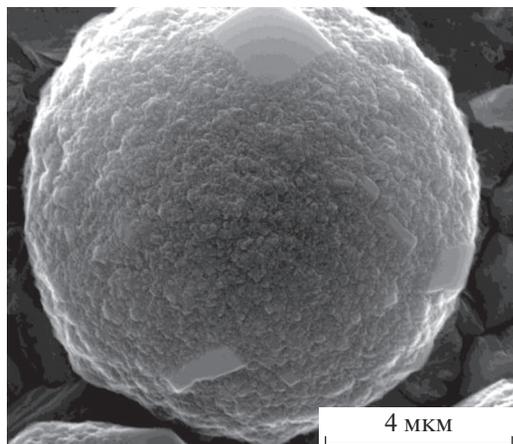


Рис. 3. Вид сферических частиц алмаза, выращенных при температуре 1100 К.

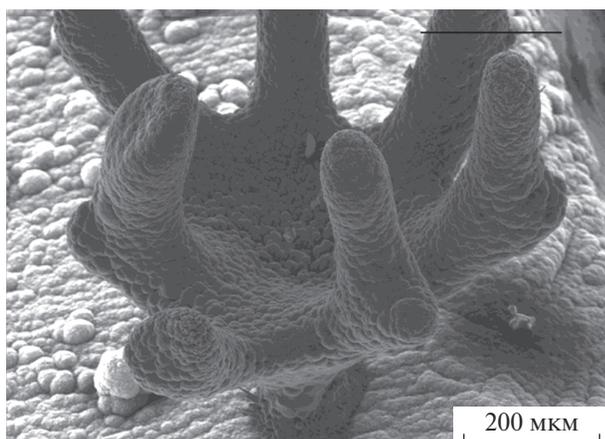


Рис. 4. Древовидная структура, возникающая на краю подложки при росте алмазной пленки из газовой смеси с содержанием метана 5% при температуре подложки 1400 К.

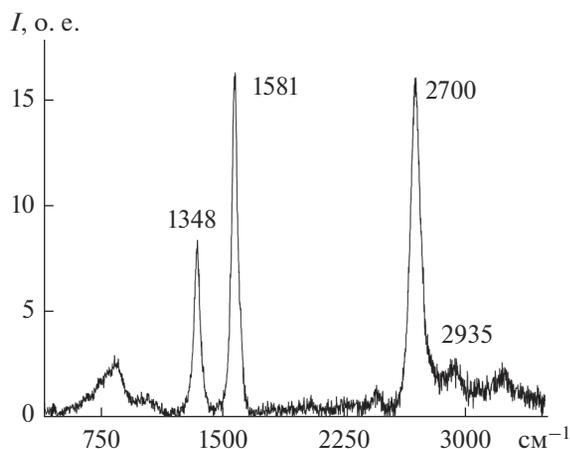


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния древовидной структуры.

появляются в этом случае около резких прямоугольных углов и краев поверхности подложки. Такие структуры состоят из отдельных изогнутых столбиков, начинающихся из одной области подложки и направления их роста соответствует направлению силовых линий электрического поля между катодом и подложкой.

Их образование можно объяснить тем, что возникшие в плазме отрицательно заряженные комплексы, содержащие атомы углерода, двигаются вдоль силовых линий и сгущение силовых линий на вершине прямоугольной подложки вызывает значительное увеличение потока отрицательных комплексов на угол подложки. Такое увеличение приводит к формированию аморфной пленки (диффузия не успевает распределить атомы углерода по узлам решетки). На рис. 5 приведен спектр комбинационного рассеяния таких структур, который соответствует высококачественному графиту. Форма и рост таких структур зависят от геометрии краев подложки.

Древовидная структура имеет набор стволов диаметром 50–70 мкм и длиной порядка 200 мкм. Наличие нескольких стволов возможно связано с электростатическим отталкиванием между ними во время роста.

Экспериментальное изучение полученных образцов проведено на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (№АААА-А19-119011790097-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. / Синтетический алмаз для электроники и оптики. Москва. 2017.
2. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors., Edited by Sussmann R.S., 2009.
3. Fujimori N. Progress of Diamond Technology and Future. International conference NDNC. 2007. p. 7.
4. Сосенкин В.Е., Алексенко А.Е., Рычагов А.Ю., Майорова Н.А., Овчинников-Лазарев М.А., Спицын Б.В., Вольфович Ю.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 368–379.
5. Liu H., Dandy D.S. // Diamond Chemical Vapor Deposition. Nucleation and early growth stage. Park Ridge, N. Y.: Noyes Publ., 1995. P. 155.
6. Langmuir J., Dushman S. Phys. Rev. 20, 113, 1922.
7. Блаут-Блачев А.Н., Аверин А.А., Шапагин А.В., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 70.
8. Nemanich R.J et al. Proc.2nd Int. Conf. New Science and Technology, Sept 23–27, MRS, Washington, DC, 1990. P. 741–752.
9. Zhang Y., Zhang F., Chen G. //Material Letters 1994. V. 20. P. 39.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В СМЕСЯХ  
С НЕКОТОРЫМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ  
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин<sup>1,\*</sup>, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2021 г.

После доработки 08.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Смеси полипропилена (ПП) (10 мас. %) с AgJ, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AgNO<sub>3</sub>, феноловым красным и фенолфталеином подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Методом ДСК установлено, что энтальпия плавления ПП в смесях с неорганическими компонентами возрастала до 310 и 1840 Дж г<sup>-1</sup>; в исходном ПП энтальпия плавления составляет 62 Дж г<sup>-1</sup>. В деформированной смеси с AgNO<sub>3</sub> плавление описывалось суперпозицией шести эндотермических пиков. Энтальпия кристаллизации ПП из расплава в смесях с ионными кристаллами (AgJ, AgNO<sub>3</sub>) достигала 360 и 264 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. На термограммах смесей с феноловым красным и фенолфталеином присутствуют суперпозиции эндотермических пиков плавления мелких полимерных кристаллитов и экзотермических пиков холодной кристаллизации. Энтальпии эндотермических процессов в деформированных смесях с феноловым красным и фенолфталеином совпадали. В этих смесях энтальпии кристаллизации ПП из расплава совпадали с энтальпиями холодной кристаллизации.

**Ключевые слова:** высокое давление, пластическая деформация, полипропилен, плавление, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044185621040264

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы широко используются в самых разных областях науки и техники [1, 2], в том числе в качестве конструкционных и функциональных материалов [3–8].

При получении полимерных композиционных материалов широко используется метод пластического деформирования [9, 11]. При совместном воздействии одноосного сжатия и сдвига в полимерных материалах протекают процессы структурной перестройки как кристаллической, так и аморфной фазы [10, 11]. Это позволяет активно воздействовать на структуру полимерных материалов. В частности, пластическое деформирование гетерогенных смесей в аппаратах Бриджмена может сопровождаться образованием протяженных межфазных границ, на которых происходит перераспределение электрических зарядов. При этом на разнородных соприкасающихся

межфазных границах возникают заряды противоположных знаков, в результате чего формируются двойные электрические слои. Налагаемое на композит высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежееобразованных поверхностях.

В этой связи можно ожидать, что использование в качестве органической подсистемы композитов полиолефинов, а в качестве наполнителя — функционализирующих органических или неорганических низкомолекулярных соединений, позволяет получать новые композиционные материалы с выраженными электрическими и электрофункциональными свойствами [6, 12, 31]. Очевидно, исследование процессов формирования таких композиционных материалов представляет несомненный практический интерес.

Ранее в работе [13] было установлено, что в ПП под давлением 0.5–2.0 ГПа происходит снижение

молекулярной массы. Деструкция полимера в таких условиях слабо зависит от давления обработки, но сильно от степени деформации – угла поворота наковален. Так, если в исходном полимере характеристическая вязкость составляла 6.25, то после деформирования под давлением 1 ГПа и угле поворота наковален 600 град характеристическая вязкость снижалась до 1.25.

В работах [14, 15] было установлено, что на дифрактограммах ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, отсутствовали рефлексы кристаллической фазы, а два широких диффузных гало свидетельствовали либо о потере трехмерного порядка, либо о формировании кристаллитов с размером областей когерентного рассеяния не более 2–4 нм.

По данным ИК-спектроскопии макромолекулы ПП в результате деформирования под давлением 2 ГПа переходили из спиральной конформации в конформацию плоского зигзага [16]. Этот результат свидетельствует о высокой сегментальной подвижности в полимере в процессе пластического деформирования.

В работе [17] исследовали молекулярную подвижность в деформированном полиэтилене методом ЭПР, а также методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

В работах [18, 19] методом ДСК было установлено, что на термограмме деформированного под давлением ПП при  $T = 66^\circ\text{C}$  присутствует экзотермический пик с энтальпией  $4.9 \text{ Дж г}^{-1}$ , который связывали с плавлением и рекристаллизацией очень маленьких кристаллитов. В работе [19] на термограмме деформированного ПП наряду с эндотермическим пиком плавления регистрировали экзотермический пик с максимумом при  $110^\circ\text{C}$ , который можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП. Было также установлено, что энтальпии тепловых процессов в деформированных образцах зависели от электрофизических условий, при которых проводили деформирование. Изменить электрофизические условия, в которых пребывает материал образца во время обработки под высоким давлением, можно за счет формирования в смесях двойных электрических слоев путем введения в полимер различных компонентов.

Очевидно в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бicomпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формиро-

вание в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости. По завершению деформирования и снятию давления в смесевых образцах сохраняются межфазные границы, а значит и двойные электрические слои, а также связанная с ними поляризация атомов и молекул.

Таким образом, восстановление полимерной структуры в деформированных смесях будет протекать в образце, значительная часть материала которого находится в поле действия электрических полей. И, более того, часть фрагментов макромолекул может образовать с молекулами второго компонента гомогенные смеси в пограничных областях (слоях).

В этой связи представляло интерес исследовать методом ДСК тепловые процессы в деформированных смесях ПП с различными низкомолекулярными компонентами, как неорганическими, так и органическими.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны: порошкообразный полипропилен (ПП) с размером частиц 20–50 мкм, температурой плавления  $161^\circ\text{C}$  и энтальпией плавления  $65 \text{ Дж г}^{-1}$ , а в качестве низкомолекулярных соединений использовали  $\text{AgJ}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , феноловый красный и фенолфталеин. Подобный выбор компонентов связан с тем, что  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgNO}_3$  являются ионными кристаллами; в  $\text{V}_2\text{O}_3$  преобладают основные свойства, то есть существенный вклад в формирование межатомных связей оказывает ионная составляющая. Фенолфталеин и феноловый красный являются кислотно-основными индикаторами, молекулы которых легко поляризуются в зависимости от среды, в которой они находятся. Смеси содержавшие 10 мас. % ПП готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм, а угол поворота наковален – 500 град. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 10–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева составляла  $20 \text{ град мин}^{-1}$ . При исследовании процесса кристаллизации образцы, нагретые до  $190^\circ\text{C}$ , охлаждали со скоростью  $10 \text{ град мин}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме нагревания исходного ПП присутствовал одиночный эндотермический пик

плавления с максимумом при  $161^{\circ}\text{C}$  и энтальпией  $\Delta H = 65 \text{ Дж г}^{-1}$ ; на термограмме охлаждения регистрировали экзотермический пик кристаллизации с максимумом при  $105^{\circ}\text{C}$  и энтальпией  $\Delta H = 72 \text{ Дж г}^{-1}$ . Ширина эндотермического и экзотермического пиков практически не различалась и составляла на полувысоте пика  $12 \text{ град}$ .

На термограмме нагревания ПП, деформированного под давлением  $1 \text{ ГПа}$ , присутствовали несколько пиков (рис. 1). При температуре  $67^{\circ}\text{C}$  присутствовал экзотермический пик с энтальпией  $\Delta H = 2.7 \text{ Дж г}^{-1}$ , который, скорее всего, связан с кристаллизацией коротких фрагментов макроцепей, образовавшихся при деструкции полимера [18]. В таком образце процесс плавления описывается двумя близко лежащими пиками с температурами при  $158$  и  $161^{\circ}\text{C}$ . В  $T$ -диапазоне  $107\text{--}182^{\circ}\text{C}$  регистрировали суперпозицию двойного эндопика пика плавления и экзотермического пика, который проявлялся как при температурах ниже  $T_{\text{пл}}$  полимера, так и при температурах выше плавления ПП (рис. 1). Выделение тепла регистрируют, как при кристаллизации твердых тел, так и при химических реакциях. Если бы в полимере, как при деформировании, так и при нагревании, протекали химические процессы, то это непременно сказалось бы на протекании процесса кристаллизации полимера из расплава. Но, на термограмме охлаждения деформированного образца нагретого до  $190^{\circ}\text{C}$  присутствовал экзотермический пик, который по своим параметрам (температура максимума, энтальпия) совпадал с пиком кристаллизации исходного полимера. Тот факт, что параметры процесса кристаллизации из расплава для деформированного полимера совпадали с аналогичными параметрами исходного ПП, свидетельствует о том, что экзопроцесс на термограммах нагревания деформированного полимера относится к кристаллизации ПП, а не к химическому процессу.

Из-за сильного перекрывания эндо- и экзопиков оценить их энтальпии можно только приблизительно. Так, если энтальпию плавления ПП оценивать по интенсивности эндопика ниже линии БВ, тогда энтальпия будет  $24 \text{ Дж г}^{-1}$ . Энтальпия экзопроцесса будет складываться из энтальпии пика выше линии АБ ( $9 \text{ Дж г}^{-1}$ ) и энтальпии пика выше линии ВГ ( $4 \text{ Дж г}^{-1}$ ), а также энтальпии внутри контура БВЕД ( $9.2 \text{ Дж г}^{-1}$ ) и составит  $22.2 \text{ Дж г}^{-1}$ . При такой оценке энтальпия кристаллизации оказывается равной энтальпии плавления.

Таким образом, энтальпии плавления и кристаллизации из расплава в исходном ПП были близки, а в деформированном полимере практически совпадают.

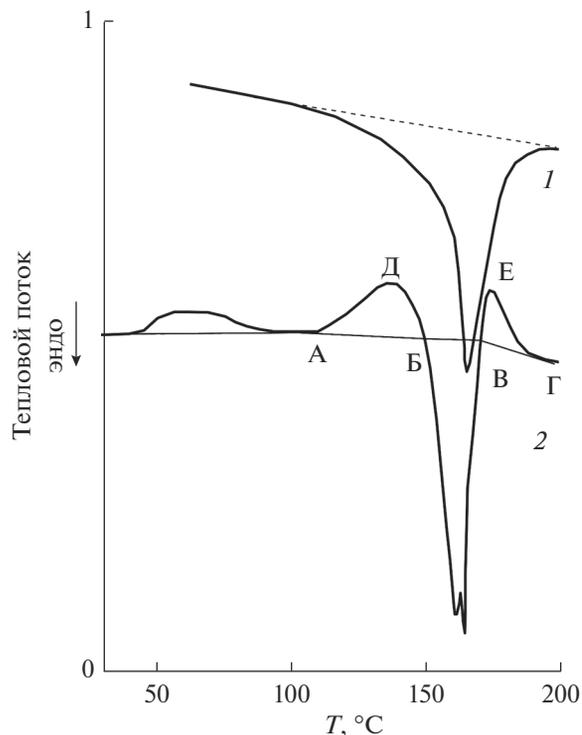


Рис. 1. Термограмма нагревания исходного ПП (1) и деформированного под давлением  $1 \text{ ГПа}$  (2).

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались (рис. 2). Так на термограммах смесей  $10 \text{ мас. \% ПП} - \text{AgJ}$  и  $10 \text{ мас. \% ПП} - \text{V}_2\text{O}_3$  в  $T$ -диапазоне плавления полимера доминировали одиночные эндотермические пики — энтальпия плавления в смеси с  $\text{AgJ}$  составила  $310 \text{ Дж г}^{-1}$ , а в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  —  $1840 \text{ Дж г}^{-1}$ ; в случае смеси с  $\text{AgJ}$  ширина пика составляла  $13 \text{ град}$ , а в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  —  $49 \text{ град}$ . Уширение пика указывают на широкий набор размеров полимерных кристаллов, формируемых в смесях в процессе обработки под давлением.

Помимо пика плавления на термограмме смеси с  $\text{AgJ}$  при  $T = 55^{\circ}\text{C}$  присутствовал экзотермический пик с энтальпией  $4 \text{ Дж г}^{-1}$ , а на термограмме с  $\text{V}_2\text{O}_3$  — эндотермический пик с максимумом при  $T = 54^{\circ}\text{C}$  и энтальпией  $7 \text{ Дж г}^{-1}$ .

На термограмме нагревания деформированной смеси с  $\text{AgNO}_3$  плавление полимера описывалось суперпозицией шести эндопиков (рис. 2), суммарная энтальпия которых составила  $1620 \text{ Дж г}^{-1}$ . Эндотермические процессы, так же как и в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$ , протекали во всем температурном диапазоне.

Параметры процессов плавления ПП а смесях приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что энтальпия плавления ПП в смеси с  $\text{AgJ}$  возросла в 5 раз, в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  почти в 30 раз, а в смеси с  $\text{AgNO}_3$  — в 26 раз. Энтальпия плавления отра-

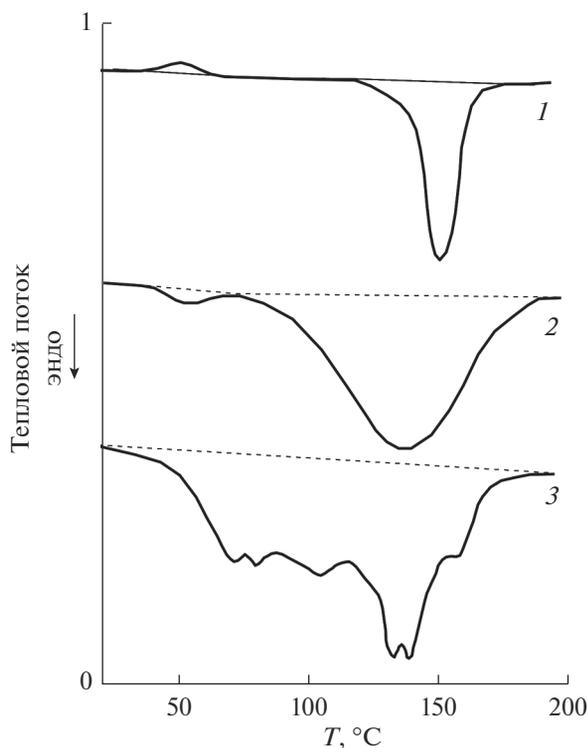


Рис. 2. Термограмма нагревания смеси ПП с AgI (1), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) и AgNO<sub>3</sub> (3).

жает величину энергии, которую необходимо затратить для разрушения межмолекулярных связей в кристалле. В исходном ПП энтальпия плавления определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия в полимерных кристаллитах. Увеличение энтальпии плавления ПП в деформированных смесях может быть связано с тем, что в энергию межмолекулярного взаимодействия существенный вклад вносит электростатическое взаимодействие, возникающее при формировании двойных электрических слоев.

Во всех смесях зарегистрировано снижение  $T_{пл}$  полимера; это, скорее всего, связано с уменьше-

нием размеров полимерных кристаллов в деформированных смесях.

Тот факт, что на термограммах деформированных смесей ПП с неорганическими соединениями зарегистрированы только эндопики плавления, может быть связан с тем, что полимер уже находится в закристаллизованном состоянии. Кристаллизация могла пройти либо в процессе деформирования, либо после завершения деформирования при снятии давления.

На термограмме охлаждения образцов смеси с AgI нагретых до 190 °C присутствовал одиночный экзопик, соответствующий кристаллизации ПП. Кристаллизация ПП протекала при температуре на 14 град выше, чем в исходном полимере, а энтальпия не только не вернулась к значению, характерному для исходного ПП, а еще и увеличилась на 50 Дж г<sup>-1</sup> по сравнению с энтальпией плавления деформированного полимера (рис. 3). В смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параметры процесса кристаллизации не отличались от параметров процесса в исходном ПП. Таким образом, в смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несмотря на значительное отличие параметров процесса плавления от аналогичных параметров для исходного полимера при кристаллизации из расплава формировалась надмолекулярная структура как в исходном полимере. На термограмме охлаждения деформированной смеси с AgNO<sub>3</sub> нагретой до 190 °C присутствовали два близко лежащих экзопика с максимумами при 108 и 122 °C с суммарной энтальпией 220 Дж г<sup>-1</sup> и экзопик с максимумом при 88 °C и энтальпией 4–5 Дж г<sup>-1</sup>.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [20, 21]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [22], а также в статистических [23, 24].

Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плав-

Таблица 1. Температуры плавления ( $T_{пл}$ , °C), температуры кристаллизации ( $T_{кристаллизации}$ , °C), энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл}$ , Дж/г), энтальпии кристаллизации ( $\Delta H_{кристал}$ , Дж/г) в исходном ПП и деформированном под давлением 1 ГПа, а также в деформированных смесях с различными компонентами

Матрица	Плавление		Кристаллизация	
	$T_{пл}$	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{кристаллизации}$	$\Delta H_{кристал}$ , Дж/г
ПП исходный	161	62	110	78
ПП деформир	160	24?	109	78
AgI	153	310	124	360
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137	1840	110	68
AgNO <sub>3</sub>	73–81–105–134–140–158	1620	122–109–88	264

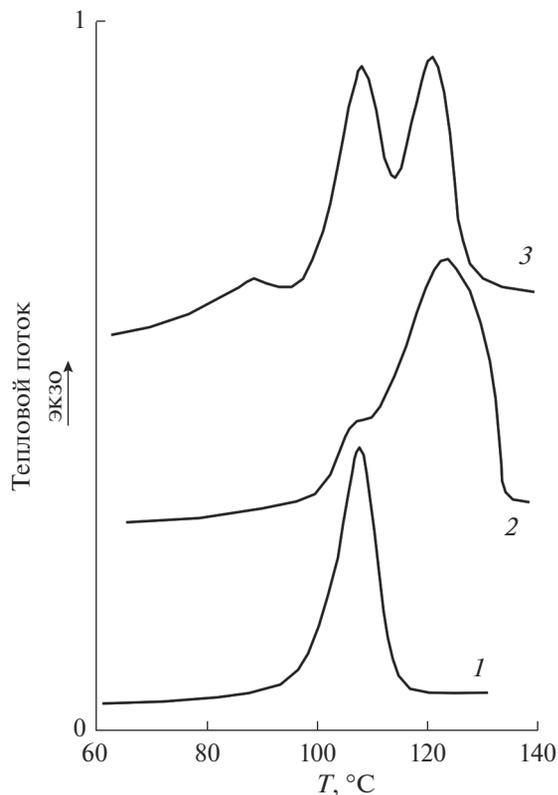


Рис. 3. Термограмма нагревания смеси ПП с феноловым красным (1) и фенолфталеином (2).

ление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности описывалось несколькими эндопиками [23]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксипропаноата высаженного из хлороформа [25]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндо пик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Формирование надмолекулярной структуры полимеров при охлаждении из расплава зависит от скорости охлаждения. Однако, перестройки в надмолекулярной структуре протекают и при хранении полимера при комнатных условиях. Так на термограмме свежеприготовленного ПП присутствовали два эндотермических пика, а через 50 сут хранения при комнатных условиях на термограмме можно было наблюдать пять эндопиков [21].

На термограмме синдиотактического полистирола закристаллизованного при 260°C присутствовал одиночный эндопик плавления полимера с максимумом при 272°C и энтальпией 30.5 Дж г<sup>-1</sup>. На термограмме образца закристаллизованного при 230°C можно было наблюдать четыре эндопика в интервале температур 257–273°C, суммарная энтальпия которых составила 25.2 Дж г<sup>-1</sup> [26].

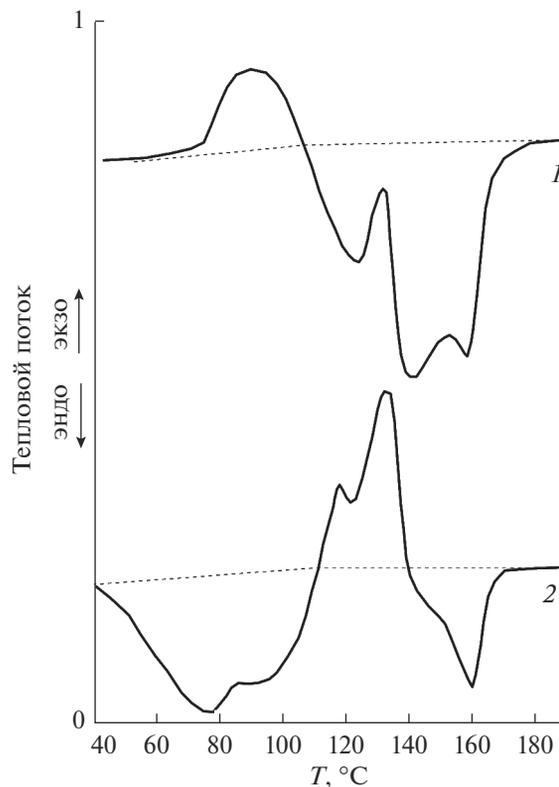


Рис. 4. Термограммы кристаллизации ПП после деформирования под давлением 1 ГПа (1), смеси ПП с AgI (2) и AgNO<sub>3</sub> (3).

На термограмме смеси поливинилового спирта с 4 и 10 мас. % монтмориллонита присутствовали два эндотермических пика – при 222°C (плавление исходного ПВС) и второй пик при 215°C [27].

На рис. 4 представлены термограммы смесей ПП с феноловым красным и фенолфталеином, которые отличаются друг от друга и, тем более, от термограмм ранее описанных смесей.

На термограмме нагревания смеси с феноловым красным присутствует экзопик кристаллизации с максимумом при 76°C и энтальпией 66 Дж г<sup>-1</sup>, а при 92°C начинается плавление, которое описывается суперпозицией трех эндотермических пиков с максимумами при 115, 137 и 157°C; суммарная энтальпия плавления составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>.

На термограмме смеси с фенолфталеином присутствует двойной пик плавления с максимумами при 78 и 90°C, суммарная энтальпия которого составляет 240 Дж г<sup>-1</sup>. В T-диапазоне 110–140°C присутствуют два экзопика разной интенсивности, максимумы которых находятся при 117 и 133°C, а суммарная энтальпия составляет 120 Дж г<sup>-1</sup>. В T-диапазоне 140–180°C доминирует эндопик с максимумом при 160°C, у которого на низкотемпературной стороне можно выделить плечо при

**Таблица 2.** Температуры тепловых процессов ( $T_1$ , °С... $T_5$ , °С) для деформированного ПП и деформированных смесей ПП с разными компонентами

Смесь	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С	$T_3$ , °С	$T_4$ , °С	$T_5$ , °С
ПП деформированн	67 экзо				160 эндо + 160 экзо
AgNO <sub>3</sub>	78–80 эндо	105 эндо	134 эндо	139 эндо	158 эндо
Феноловый красный	75 экзо	115 эндо	136 эндо		157 эндо
Фенолфталеин	78–90 эндо	117 экзо	133 экзо	140 эндо	160 эндо

145°С; суммарная энтальпия этого процесса составляет 75 Дж г<sup>-1</sup>.

При сравнении термограмм смесей с феноловым красным и с фенолфталеином можно заметить, что при 76°С в смеси с феноловым красным протекает экзопроцесс, а в смеси с фенолфталеином при температурах 78 и 90°С – эндопроцесс. При 115 и 137°С в смеси с феноловым красным имеют место эндопроцессы, а в смеси с фенолфталеином при 117 и 133°С – экзопроцессы. Таким образом, в смесях с феноловым красным и фенолфталеином при одних и тех же температурах протекают тепловые процессы противоположного знака. При этом суммарная энтальпия эндопроцессов в смеси с феноловым красным составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>, а в смеси с фенолфталеином – 313 Дж г<sup>-1</sup>, то есть практически совпадают.

При изучении термограмм деформированных смесей с феноловым красным и фенолфталеином обращают на себя внимание два факта. Холодная кристаллизация смеси с феноловым красным протекает при 76°С с энтальпией экзопроцесса 66 Дж г<sup>-1</sup>, а при охлаждении смеси нагретой до 190°С кристаллизация протекает с энтальпией 76 Дж г<sup>-1</sup>. Холодная кристаллизация смеси с фенолфталеином протекает при 117 и 133°С с энтальпией 122 Дж г<sup>-1</sup>, а кристаллизация из расплава протекает с энтальпией 125 Дж г<sup>-1</sup>.

Холодная кристаллизация не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°С полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246°С, а при 136°С кристаллизуется. В работе [28] было установлено, что в отоженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°С. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°С и эндопик плавления при 175°С. На термограмме ДСК полилактида при  $T = 60$ °С происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при  $T = 150$ – $155$  полимер плавится, а в диа-

пазоне 85–140 протекает холодная кристаллизация [29].

Как видно из данных табл. 2 на термограммах деформированных смесей в диапазоне 40–180°С существует пять преимущественных температур, при которых протекают тепловые процессы, как экзо-так и эндотермические. В работе использовали различающиеся по своей химической природе компоненты, а температуры тепловых процессов совпадают. Это обстоятельство может означать, что тепловые процессы протекают именно в полимерной фазе. Для протекания тепловых процессов в твердом теле – кристаллизация, плавление – необходима атомно-молекулярная подвижность.

В работе [30] при исследовании термостимулированных токов в деформированном ПП в температурном диапазоне 30–140°С установили, что на температурных зависимостях тока при 40, 60, 80 и 105°С присутствуют максимумы тока. В исходном полимере пик тока регистрировали при 60°С – при этой температуре возрастает сегментальная подвижность полимерных цепей.

Термостимулированный ток определяется электронами, захваченными структурными дефектами. При нагревании полимера дефекты с захваченными электронами выходят из материала образца – это и проявляется в виде пиков на температурных зависимостях тока. Наличие максимумов на температурной зависимости тока свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности при температурах, при которых проявляются максимумы термостимулированного тока. Таким образом, в деформированном ПП на температурной зависимости тока наряду с пиком при 60°С, который присутствует и в исходном полимере, присутствуют пики и при других температурах. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при этих температурах возрастает молекулярная подвижность в полимере.

При сравнении температур тепловых эффектов в деформированных смесях и температур максимумов термостимулированных токов в деформированном ПП видно, что температуры 60, 80 и 103°С град совпадают. Таким образом, протекание тепловых процессов в деформированных смесях связано с возрастанием молекулярной по-

движности в определенных температурных диапазонах при нагревании смесей.

Восстановление кристаллической структуры ПП, аморфизованной при пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляется через холодную кристаллизацию. Одновременно с кристаллизацией протекает процесс плавления образующейся кристаллической фазы. Кристаллизация такого образца, нагретого до 190°C, протекает с такими же параметрами, как и в исходном полимере.

В смесях с неорганическими компонентами ПП начинает плавиться уже при 40°C — это означает, что полимер после деформирования находится в закристаллизованном состоянии. Низкие температуры, при которых плавится полимер, свидетельствуют о формировании в смесях мелких полимерных кристаллитов. Во всех смесях энтальпии плавления больше, чем в исходном ПП (62 Дж г<sup>-1</sup>), а в смесях с AgNO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигают 1620 и 1840 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. Для смеси с AgNO<sub>3</sub> характерно мультимодальное плавление — на термограмме смеси присутствует суперпозиция шести эндотермических пиков. Кристаллизация в смесях с неорганическими компонентами, нагретых до 190°C, протекает при 109°C (как в исходном полимере) и при 122°C. В смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> энтальпия кристаллизации составила 68 Дж г<sup>-1</sup>, а в смесях с AgJ и с AgNO<sub>3</sub> — 360 и 264 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что большие значения энтальпий плавления присущи смесям, которые содержат компоненты с ионными связями. Высокие значения энтальпий кристаллизации ПП в смесях свидетельствуют о формировании в полимере сильных межмолекулярных связей.

На термограммах смесей ПП с органическими компонентами присутствовали суперпозиции эндо — и экзотермических пиков. В смеси с феноловым красным тепловые эффекты начинались при 50°C с экзопроцесса, который при 90°C переходил в эндопроцесс тримодального плавления. Экзопроцесс может быть связан, либо с кристаллизацией части аморфного еще не закристаллизовавшегося полимера, либо с перекристаллизацией кристаллического полимера.

На термограмме смеси с фенолфталеином в диапазоне 40–110°C протекает эндопроцесс плавления мелких кристаллитов, который при 110°C переходит в экзопроцесс холодной кристаллизации, а при температуре выше 140°C происходит плавление ПП. Энтальпия плавления ПП в смеси с феноловым красным составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>, а суммарная энтальпия эндопроцессов в смеси с фенолфталеином составляет 313 Дж г<sup>-1</sup>.

Кристаллизация ПП из расплава в смесях с органическими компонентами описывалась оди-

ночными экзопиками. Следует отметить, что в смеси с феноловым красным энтальпия кристаллизации ПП из расплава (76 Дж г<sup>-1</sup>) практически совпадает с энтальпией холодной кристаллизации (66 Дж г<sup>-1</sup>). В случае смеси с фенолфталеином энтальпия кристаллизации ПП из расплава (125 Дж г<sup>-1</sup>) совпадала с энтальпией холодной кристаллизации (122 Дж г<sup>-1</sup>).

При пластическом деформировании в бикомпонентных смесях формируются разветвленные, плотно прилегающие друг к другу разнородные поверхности. При этом увеличивается число поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На соприкасающихся разнородных поверхностях формируются двойные электрические слои — возникают заряды противоположного знака. При этом между атомами и молекулами разнородных материалов реализуется электростатическое взаимодействие.

Таким образом, не только атомы и молекулы в поверхностных слоях, но и прилегающие к поверхности оказываются в зоне действия сильных электрических полей. Это обстоятельство приведет к поляризации электронной структуры большого числа атомов и молекул, а, следовательно, к изменению их химической активности и структурной перестройке как кристаллической, так и аморфной фазы. Очевидно, это позволяет активно воздействовать на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики полимерных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC. 2009.
2. Полимерные смеси — под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
3. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 418–425.
4. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 408–417.
5. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. P. 1396–1400.
6. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets In Engineering. Springer, Boston, MA. 2000.
7. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Цветников А.К., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 79.
8. Шаков А.А., Петров Д.А., Розанов К.Н., Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 85–90.

9. *Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512.
10. *Larsen H.A., Drickamer H.G.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
11. *Крючков А.И., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
12. *Electrets.* Ed. by Sessler G. M. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, New York, 1980.
13. *Жорин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559–579.
14. *Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
15. *Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Никольский В.Г., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
16. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
17. *Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311–1315.
18. *Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953–959.
19. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403–407.
20. *Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6–9.
21. *Кучменова Л.Х.* Дис. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. к. т. н. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. университет. Нальчик. 2014.
22. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
23. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевиц Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228–241.
24. *Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z.* // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. DOI / P. 2100–2115. <https://doi.org/10.1002/polb>
25. *Бычук М.А.* Дис. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата и поли- $\xi$ -капролактона. к. т. н. ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.
26. *Sun Y.S., Woo E.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7836–7844.
27. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты. Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Техносфера. М. 2011. С. 276.
28. *Седуш Н.Г.* Дис. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров. к. ф.-м. н. ФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”. М. 2015.
29. *Гужова А.А.* Дис. Электретные композиционные материалы на основе полилактида. к. т. н. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
30. *Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163–2169.
31. *Луцейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 54-057

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ  
ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ  
ЩЕЛОЧНЫМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИВИНИЛЕНОВ

© 2021 г. Ю. Г. Кряжев<sup>1</sup> \*, И. В. Аникеева<sup>1</sup>, Т. И. Гуляева<sup>1</sup>, А. Б. Арбузов<sup>1</sup>, М. В. Тренихин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

\*e-mail: carbonfibre@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Синтез пористых углеродных материалов осуществлен двумя путями – химическим и механохимическим дегидрохлорированием поливинилхлорида в присутствии щелочи и последующей двухстадийной термообработкой полученных поливиниленов (карбонизацией до 400°C и уголекислотной или щелочной активацией при температуре 850–900 и 800°C соответственно). Полученные продукты исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что в зависимости от условий синтеза углеродные материалы после активации обладают развитой удельной поверхностью 350–1100 м<sup>2</sup>/г и удельным объемом пор 0.3–0.47 см<sup>3</sup>/г с варьируемым вкладом микропор от 30 до 85%. Таким образом, подтверждается эффективность выбранного подхода к контролируемому синтезу пористых УМ из ПВХ.

**Ключевые слова:** поливинилхлорид, поливинилены, дегидрохлорирование, механоактивация, карбонизация, пористые углеродные материалы

**DOI:** 10.31857/S0044185621040136

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач в области синтеза функциональных углеродных материалов является разработка технологически приемлемых способов регулирования параметров пористой структуры применительно к таким областям использования как адсорбенты, носители катализаторов и электродные материалы.

В предшествующих исследованиях нами уделялось большое внимание возможности использования в качестве доступных прекурсоров углеродных материалов карбоцепных хлорполимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид, полимеры и сополимеры винилиденхлорида, производимых в промышленном масштабе. Был предложен подход к синтезу углеродных материалов (УМ), основанный на двухступенчатом формировании *sp*<sup>2</sup>-углеродных структур, первой стадией которого является дегидрохлорирование исходных хлорполимеров в присутствии оснований с целью образования обогащенных углеродом поливиниленовых макроцепей. Было установлено, что полученные таким

путем поливинилены при относительно низких температурах (200–400°C) образуют *sp*<sup>2</sup>-углеродные структуры за счет межцепной конденсации [1–3]. Дальнейшая термообработка полученных УМ в различных активирующих средах (Н<sub>2</sub>О, СО<sub>2</sub>) обеспечивает образование пористых УМ с различным соотношением микро и мезопор. Следует отметить, что указанный подход к синтезу УМ из хлорполимеров позволяет решить актуальную экологическую проблему – создание бездиоксиновой технологии переработки отходов ПВХ и других хлорполимеров с получением востребованных УМ, так как дегидрохлорирование полимерных цепей обуславливает к переводу ковалентно-связанного хлора в ионное состояние. Таким образом, может быть исключена возможность образования высокотоксичных хлорорганических соединений в традиционно используемых процессах переработки полимерных отходов (мусоросжигание и т.п.) с использованием высокотемпературных обработок.

Было показано, что предложенный подход к синтезу УМ из хлорполимеров может быть реали-

зован как при щелочном дегидрохлорировании полимеров в растворах в органических растворителях, так и механоактивированным дегидрохлорированием ПВХ с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы [4, 5]. В последнем случае резко сокращается продолжительность процесса от нескольких часов до нескольких минут и отпадает необходимость в использовании больших объемов органических растворителей.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности формирования пористых углеродных материалов с контролируемыми текстурными параметрами с использованием развитых подходов к дегидрохлорированию ПВХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ<sup>1</sup>

В качестве исходного полимерного материала использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск.

Дегидрохлорирование осуществляли двумя путями – химически (в растворе) и механохимически. В первом случае в 1 мас. % раствор полимера в диметилсульфоксиде вводили КОН (соотношение полимер : щелочь 1 : 2 мас.), синтез проводили при 20°C в течение 6 ч при постоянном перемешивании. Полученный продукт отфильтровывали, промывали водой в аппарате Сокслета до отсутствия в фильтрате ионов  $\text{Cl}^-$  и сушили при 100°C.

Механообработку ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (навеска 5 г, ускорение шаров 60 g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г). В качестве дегидрохлорирующего агента использовали КОН. В барабан мельницы загружали 2 г ПВХ, 2 г гидроксида металла, 0,5 г изопропилового спирта, 0,5 г диметилсульфоксида. Соотношение ПВХ : основание составляло 1 : 1 мас. Время механообработки составляло 5–10 мин.

Термообработку полученных щелочных аддуктов осуществляли в трубчатой печи СНОЛ 7.2/1100 в токе Ar в две стадии: 200°C (2 ч) и 400°C (2 ч).

Углекислотной активации подвергали УМ, очищенный от щелочи и хлорида К, образовавшегося в результате дегидрохлорирования полимера, экстракцией подкисленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  водой в аппарате Сокслета. Температура активации  $\text{CO}_2$  – 850°C, продолжительность – 30 мин, скорость пропускания газа – 5  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Щелочную активацию осуществляли для УМ, полученного механоактивированным дегидрохлорированием ПВХ в присутствии КОН с последующей карбонизацией до 400°C. В этом случае карбонизован-

ный продукт не очищали от органических примесей, а подвергали высокотемпературной обработке в токе Ar при 800°C в течение 1 ч. Полученный продукт очищали путем экстракции подкисленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  водой в аппарате Сокслета.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывались на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы “ThermoScientific”, снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50–3500  $\text{см}^{-1}$ . В качестве детектора применяли матрицу прибора с зарядовой связью. Длина волны возбуждающего лазерного излучения – 633 нм, мощность лазера – 5 мВт. Приведенные в статье спектры КРС получены вычитанием флуоресцентного фона из записанных спектров.

Характеристики удельной поверхности и пористой структуры исследуемых образцов были получены из анализа изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  при  $-195.97^\circ\text{C}$  (77.4 K), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M “Micromeritics”. Диапазон относительных давлений  $P/P_0$  паров азота составлял от  $10^{-6}$  до 0.996. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали при 300°C в течение 10 ч до остаточного давления не менее  $10^{-3}$  Па. Расчеты удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) по общепринятому методу Брунауэра–Эммета–Тэйлора (метод БЭТ) выполняли по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных давлений  $P/P_0 = 0.01$ –0.1. Значения объема пор ( $V_{\text{адс}}$ ) определяли по величине адсорбции азота при  $P/P_0 = 0.990$ . Расчет объема микропор ( $V_{\text{микро}}$ ) проводили методом сравнительного анализа ( $t$ -метод) [9]. Средний диаметр пор оценивали по формуле  $D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$ . Для получения дифференциальных характеристик кривых распределения пор по размерам (КРПР) применяли стандартный метод Баррета–Джойнера–Халенды (метод ВЖН) для адсорбционной ветви [10].

Морфология полученных материалов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA 250 “Oxford Instruments”.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дегидрохлорирование ПВХ под действием щелочи осуществлялось в двух вариантах: (1) в 1% растворе полимера в диметилсульфоксиде в присутствии гидроксида калия (20°C); (2) механоактивированное дегидрохлорирование ПВХ в при-

<sup>1</sup> Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН.

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры активированных углеродных материалов на основе ПВХ

Метод дегидрохлорирования	Условия активации		$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{адс}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D$ , нм	Доля мезопор, %
	активирующий агент	$T$ , °С					
В растворе	CO <sub>2</sub>	900	1102	0.47	0.40	1.7	15
	H <sub>2</sub> O		1080	0.57	0.39	2.1	32
	H <sub>2</sub>		356	0.34	0.11	3.8	68
Механоактивация	CO <sub>2</sub>	850	470	0.45	0.12	3.8	73
	КОН	800	605	0.30	0.21	2.0	30

сутствии КОН с использованием высокоэнергетической центробежно-планетарной мельницы АГО-2.

Следует отметить, что дегидрохлорирование ПВХ в растворе при комнатной температуре происходит в течение 6 ч, а для механоактивированного дегидрохлорирования в выбранных условиях достаточно нескольких минут. Методом спектроскопии КРС было подтверждено образование поливиниленов в принятых условиях дегидрохлорирования ПВХ (интенсивные узкие линии при 1104 и 1485 см<sup>-1</sup>, характерные для полиеновых цепей) [3–5] и последующее формирование  $sp^2$ -углеродных структур при термообработке до 400°C (наличие типичных для аморфных УМ линий при 1321 см<sup>-1</sup> – D-полоса и 1601 см<sup>-1</sup> – G-полоса, а также отсутствием линий рассеяния, характерных для полиеновых цепей) [3, 11].

Синтез УМ из поливиниленов, образующихся в результате обоих вариантов дегидрохлорирования ПВХ осуществляли по следующим стадиям: очистка поливиниленов от присутствующих в реакционной среде гидроксида и хлорида калия путем экстракции водой; карбонизация поливиниленов путем термообработки до 400°C.

Для развития пористой структуры полученных УМ использовали активирующие агенты как окислительного (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), так и восстановительного (H<sub>2</sub>) характера.

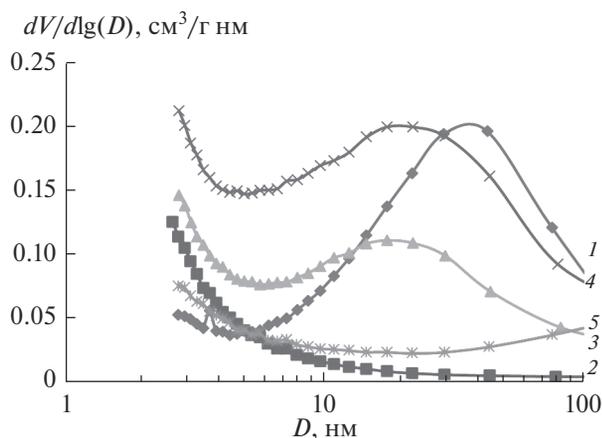
Кроме того в случае механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ была исследована возможность осуществления щелочной активации УМ с использованием в качестве активирующего агента избытка КОН, введенного при дегидрохлорировании.

Предпосылками для реализации такого варианта формирования пористой структуры в получаемых нами УМ является серия работ, посвященных получению адсорбентов с заданными параметрами пористой структуры путем термообработки УМ различного происхождения при температурах 700–900°C в присутствии щелочи [12–17].

Текстурные характеристики полученных УМ, активированных в различных условиях, приведены в табл. 1.

Как видно, природа активирующего агента оказывает существенное влияние на текстурные параметры пористых УМ. Так, в окислительных средах (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) образуются микро-, мезопористые УМ с удельной поверхностью более 1000 м<sup>2</sup>/г и с преобладающей долей микропор: при активации CO<sub>2</sub> доля мезопор составляет всего 15%, при активации H<sub>2</sub>O – 32%. Из анализа полученных изотерм адсорбции азота с применением метода ВЖН следует, что при активации H<sub>2</sub>O мезопоры преимущественно образуются в области 5–50 нм, тогда как при активации CO<sub>2</sub> мезопоры >10 нм практически отсутствуют. Таким образом, активация CO<sub>2</sub> в большей степени способствует формированию однороднопористой структуры, а именно микропористой. Активация в восстановительной среде (H<sub>2</sub>) приводит к почти трехкратному снижению объема микропор, по сравнению с активацией CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, и это делает вклад мезопор более выраженным (около 70% от  $V_{\text{адс}}$ ). Пористое пространство для этого углеродного материала в основном формируется за счет более крупных мезопор и небольшой доли макропор в области 10–100 нм. КРПР имеет широкое распределение с максимумом на кривой распределения ~35 нм (рис. 1, кривая 1).

Влияние способа дегидрохлорирования также играет существенную роль – при углекислотной активации УМ, полученного карбонизацией поливинилена, образующегося при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ, формируется (микро-, мезо-) пористый материал с преобладающей долей мезопор (73%). Это может быть обусловлено характерными для механохимических синтезов – локальными скачками температуры и деструктивными процессами. Исходя из рассчитанных дифференциальных характеристик, основной вклад в развитие мезопористости этого УМ вносят поры в области 5–50 нм с максимумом на КРПР ~20 нм (рис. 1, кривая 4). Инте-



**Рис. 1.** Кривые распределения пор по размерам (КРПР) для УМ, полученных дегидрохлорированием ПВХ в растворе, с последующей термообработкой с использованием различных активирующих агентов –  $H_2$  (1),  $CO_2$  (2),  $H_2O$  (3), а также УМ, полученных механохимическим дегидрохлорированием ПВХ с использованием в качестве активирующих агентов –  $CO_2$  (4) и КОН (5).

ресно, что в результате щелочной активации для продукта механохимического синтеза УМ, наблюдается преобладание микропор, но и вклад мезо-, а также практически в равной степени и макропор в адсорбционный объем остается весьма существенным (30%).

Для исследования структуры полученных пористых УМ использовали метод ПЭМ.

Результаты исследования структуры методом ПЭМ для пористых углеродных материалов, полученных с использованием механохимического дегидрохлорирования ПВХ, показали, что как после углекислотной (рис. 2), так и после щелочной [11] активации наряду с изотропными структурами аморфного углерода произвольной формы наблюдаются структуры типа “смятые листы бумаги”.

Для них характерно упорядоченное (близкое к параллельному) взаимное расположение графеновых плоскостей. Расстояния между плоскостями составляло 0.35 нм (рис. 2в). Согласно опубликованным ранее данным [3], подобные структуры не обнаруживались для активированных УМ, полученных с использованием щелочного дегидрохлорирования ПВХ в растворе. Наблюдаемые отличия, по-видимому, связаны с отмеченной выше спецификой механохимических превращений.

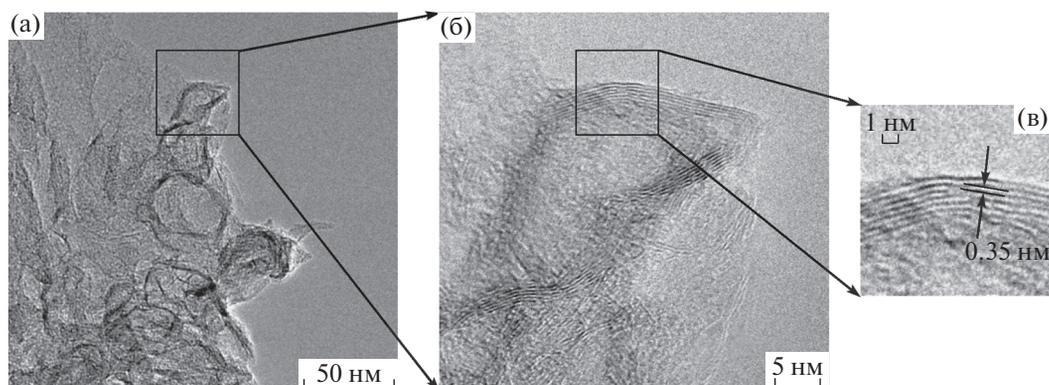
Согласно результатам энергодисперсионного рентгеновского элементного анализа для всех полученных в данной работе пористых УМ содержание углерода составляло не менее 93%, а содержание хлора – не более 0.5%.

Полученные результаты дополнительно подтверждают эффективность развиваемого подхода к контролируемому синтезу УМ из ПВХ, включая возможность варьирования текстурных характеристик получаемых пористых материалов в широких пределах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность направленного регулирования параметров пористой структуры углеродных материалов на основе ПВХ, синтезируемых по предложенной двухстадийной схеме, включающей щелочное дегидрохлорирование ПВХ с целью получения поливиниленов в качестве реакционноспособных предшественников пористых углеродных материалов, образующихся при термообработках, включающих формирование микро-, мезопористых структур в присутствии различных активирующих агентов.

Были применены различные приемы управления структурой конечных УМ, включая 2 варианта осуществления дегидрохлорирования ПВХ (в растворе ПВХ в полярном растворителе в присутствии щелочи и механоактивированного щелоч-



**Рис. 2.** ЭМ-изображения морфологии (а) и структуры (б, в) углеродного материала, полученного углекислотной активацией углеродного материала, образующегося в результате механообработки ПВХ и КОН.

ного дегидрохлорирования ПВХ) и термообработку полученных поливиниленов в присутствии активирующих агентов как окислительного (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, КОН), так и восстановительного (H<sub>2</sub>) типа.

Определены условия синтеза пористых материалов с удельной поверхностью от 350–1100 м<sup>2</sup>/г с существенными различиями в соотношении объемов микро- и мезопор. Полученные результаты представляют интерес для разработки методов синтеза пористых УМ, применительно к различным областям использования – в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, электродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 366–370. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 4. P. 398. DOI: 10.1134/S2070205109040030]
2. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919–2921. [Russian Chemical Bulletin. 2015. V. 64. № 12. P. 2919. DOI: 10.1007/s11172-015-1248-0]
3. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Известия академии наук. Серия химическая. 2016. № 11. С. 2712–2717. [Russian Chemical Bulletin. 2016. V. 65. № 11. P. 2712–2717. DOI: 10.1007/s11172-016-1640-4]
4. Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A. et al. // Procedia Engineering. 2016. 152. P. 747–752.
5. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б. и др. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1620–1625. [Russian J. Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 11. P. 1830–1834. DOI: 10.1134/S1070427218110137]
6. Zhang Q., Saito F., Shimme K., Masuda S. // J. Soc. Powder Technol., Japan. 1999. 36. P. 468–473.
7. Inoue T., Miyazaki M., Kamitani M. et al. // Advanced Powder Technol. 2005. V. 16. № 1. P. 27–34.
8. Inoue T., Kano Ju., Saito F. // Advanced Powder Technol. 2006. V. 17. № 4. P. 425–432.
9. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. / Новосибирск: “Наука” СО РАН. 1999. 469 с.
10. Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373.
11. Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Тренихин М.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 382–385. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 4. P. 712–715. DOI: 10.31857/S0044185620030237]
12. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. // Russuan J. Bioorganic Chemistry. 2014. V. 40. № 7. P. 717–721.
13. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 38–46. [Solid Fuel Chemistry. 2014. V. 48. № 4. P. 251–259. DOI: 10.7868/S0023117714040112]
14. Козлов А.П., Зыков И.Ю., Дудникова Ю.Н. и др. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. № 5. С. 68–75.
15. Perrin A., Celzard A., Albinia A. et al. // Carbon. 2004. V. 42. P. 2855–2866.
16. Wong S., Ngadi N., Inuwa I. M. et al. // J. Cleaner Production. 2018. V. 175. P. 361–375.
17. Spessato L., Bedin K.C., Cazetta A.L. et al. // J. Hazardous Materials. 2019. V. 371. P. 499–505.