Том 95, номер 12, 2021

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аддукты легких фуллеренов и аминокислот: синтез, идентификация и квантово-механическое молелирование их физико-химических свойств	
Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов, А. В. Петров	1787
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Моделирование жидкого индия методом молекулярной динамики Д. К. Белащенко	1804
Термодинамические свойства поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) в области <i>T</i> → 0 до 460 K	
Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, Н. В. Абарбанель, С. С. Сологубов, О. Н. Голодков, Д. В. Анохин, Е. О. Перепилицина	1817
Термодинамическое моделирование многокомпонентных водных растворов нитратов редкоземельных элементов	
А. В. Дзубан, А. А. Галстян, Н. А. Коваленко, И. А. Успенская	1825
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Влияние различных добавок и растворителей на образование дидодекантиолата железа при механохимической реакции додекантиола с металлическим железом и его сульфидами	
Г. Ф. Павелко	1836
Влияние содержания поливинилбутираля на синтез и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей Ti–Cr–C	
Б. С. Сеплярский, Н. И. Абзалов, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина	1842
Окислительное дегидрирование этана в присутствии CO ₂ на катализаторах CrO _x /SiO ₂ <i>А. Н. Иващенко, М. А. Тедеева, К. Е. Картавова, Т. Р. Аймалетдинов,</i>	
П. В. Прибытков, А. Л. Кустов	1850
Получение метанола из CO ₂ на Cu $-Zn/xAl_2O_3-(1-x)SiO_2$ -катализаторах, влияние состава носителя	

К. О. Ким, Н. Д. Евдокименко, П. В. Прибытков, М. А. Тедеева, С. А. Борков, А. Л. Кустов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Электрические свойства ${\rm Li}^+$ -замещенных твердых растворов на основе ${ m Gd_2Zr_2O_7}$	
И. А. Анохина, И. Е. Анимица, В. И. Воронин, В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных,	
А. Ф. Бузина, В. Н. Казакова, С. С. Нохрин, Ю. П. Зайков	1859

1855

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Нуклеация алмазных кластеров в газовой фазе в условиях резкого роста	
температуры применительно к условиям CVD-синтеза	
Н. И. Алексеев, В. С. Хадутин, И. К. Хмельницкий	1866
Исследование методом диэлектрической спектроскопии модификации кластерных структур буталиен-нитрильных каучуков и их вулканизатов	
Ю. В. Хорошавина, А. Н. Забелина, М. И. Глушак, А. С. Рамш, С. К. Курлянд	1876

Особенности термолиза ароматических соединений Д. А. Жеребцов, С. А. Найферт, М. А. Полозов, Р. С. Морозов	1882
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Фазовые переходы в ионообменных материалах при сорбции паров воды И. В. Иванов	1893
Хромато-масс-спектрометрическое и лазерно-десорбционное исследование веществ на поверхности стали после контакта с пиролизной жидкостью <i>А. Ю. Шолохова, С. А. Боровикова, А. К. Буряк</i>	1902
Поверхностное натяжение расплавов Fe-Mn-C <i>Н. И. Синицин, О. А. Чикова, В. В. Вьюхин</i>	1909
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Ионная жидкость с имидазолиниевым катионом — эффективный разделяющий агент двойных азеотропных систем <i>А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, М. А. Феофанова, Ю. И. Софронова, В. Б. Франчук</i>	1917
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Влияние структуры <i>бис</i> -четвертичных пиридиниевых ионных жидкостей на процессы ионной ассоциации и электропроводность их растворов в ацетонитриле О. Е. Журавлев	1922
Влияние проводимости электролита на разрядные характеристики литий-кислородного аккумулятора. результаты моделирования и эксперимента Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин, О. В. Корчагин, В. Н. Андреев, В. А. Богдановская	1929
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Синергический эффект в фотопроводящих композитах растворимых полиимидов с красителями риленового ряда Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, С. Б. Бибиков	1938

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.35.03+541.11/.118+544.971.62

АДДУКТЫ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ И АМИНОКИСЛОТ: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2021 г. Н. А. Чарыков^{*a,b*}, В. А. Кескинов^{*a,**}, А. В. Петров^{*c*}

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Россия ^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ), 197022, Санкт-Петербург, Россия ^c Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: keskinov@mail.ru Поступила в редакцию 09.04.2021 г. После доработки 08.05.2021 г.

Рассмотрены различные методы синтеза *бис-, трис-* и *окта-*аддуктов легких фуллеренов C₆₀ и C₇₀; описаны выход и чистота получаемых аддуктов. Идентификация аддуктов проведена группой методов физико-химического анализа: элементный анализ, ИК-, электронная и рамановская спекроскопия, ВЭЖХ, масс-спектрометрия, комплексный термический анализ. Рассмотрено применение на атомно-молекулярном уровне компьютерного моделирования физико-химических свойств методами функционала плотности и молекулярной динамики.

Ключевые слова: бис-, *трис-*, *окта-*аддукты, легкие фуллерены, аминокислоты, лизин, треонин, аргинин, оксипролин, элементный анализ, ИК-, электронная и рамановская спекроскопия, ВЭЖХ, масс-спектрометрия, комплексный термический анализ, метод функционала плотности, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0044453721120049

Фуллерены, обладающие уникальными химическими и физическими свойствами, привлекают большое внимание исследователей с момента их открытия в 1985 г. [1] благодаря широким возможностям их перспективного практического использования. Однако они фактически несовместимы с водой и водными растворами [2-5] что накладывает существенные ограничения на их применение. Так, по данным [2], растворимость С₆₀ в воде составляет 0.02 нг/л. То же относится и к большинству производных легких фуллеренов [галоген- (фтор-, хлор-, бром- и иод-), оксо-, амино-, карбоксо-] – они, как правило, весьма малорастворимы в воде и в растворах [5-7]. Между тем водорастворимые формы производных фуллеренов могут находить самое широкое применение в машиностроении, строительстве и, особенно, в медицине и фармакологии (вследствие хорошей совместимости с водой, физиологическими растворами, кровью, лимфой, желудочным соком), косметологии (при использовании водных и водно-спиртовых основ), а также науке и технике. Из всего разнообразия путей, по

которым шли исследования в этом направлении, следует отметить следующие: создание стабильных водных дисперсий фуллерена, например, [8, 9] (размер фуллереновых кластеров зависит от конкретного метода и изменяется в нанометровом диапазоне); получение устойчивых комплексных ассоциатов с гидрофильными веществами [3, 4, 10-12]. И в том, и в другом способе устойчивость систем сильно зависит от среды, в которой они находятся, кроме того, такие продукты не являются индивидуальными веществами, поэтому применение их как исходных реагентов для получения широкого спектра водорастворимых аддуктов фуллерена неприемлемо [13]. Третий путь функциализации фуллеренов – присоединение гидрофильных групп к фуллереновому кору, т.е. получение аддуктов. Данный способ наиболее универсален благодаря наличию у фуллеренов слабосопряженных двойных связей и высокой склонности их к реакции по двойной связи реакции нуклеофильного и радикального присоединения. Большинство образующихся в результате этих процессов аддуктов имеют достаточную стабильность, что позволяет применять дальнейшие химические модификации для создания новых биологически активных веществ [13]. Наиболее известны в химии фуллерена реакции циклоприсоединения, известного в органической химии как диеновый синтез Дильса-Альдера, где С₆₀ всегда выступает в роли диенофила [3, 14]. Реакции одностадийного присоединения первичных и вторичных аминов и реакции прямого присоединения аминокислот и дипептидов к фуллерену идут по радикальному механизму [15, 16]. Полученные соединения стабильны и физиологичны, так как при синтезе используют природные аминокислоты. Последнее было подтверждено биологическими тестами еще в конце 90-х и позднее [17–19]. Таким образом, одна из наиболее важных проблем применимости фуллеренов в биологическом и химическом смысле создание водорастворимых соединений фуллеренов и получение их производных на основе матриц различных аминокислот. Этой теме и посвящен настоящий обзор.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ АДДУКТОВ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

К настоящему времени синтезированы различные классы водорастворимых производных фуллеренов – фуллеренолов, сложных эфиров с карбоновыми и дикарбоновыми кислотами, с аминокислотами, пептидами и белками и др. [15-53]. Например, полиамино- и полигидроксифуллерены, (а также несколько монофункциональных производных C₆₀, содержащих полярные боковые цепи) были исследованы еще в первой половине 90-х годов [27, 28]. Так, в обзоре [53] сообщается о большом количестве различных полигидроксилированных производных фуллеренов, протестированных в различных химических и биологических модельных системах, которые показали как свои антиоксидантные, так и проокислительные характеристики. Было предложено несколько механизмов антиоксидантной активности фуллеренола. Кроме того, в этой статье также представлены патенты, касающиеся антиоксидантных свойств фуллеренола. Первая публикация о фуллеренах, содержащих множественные ковалентно связанные заместители производного амина, Хирша и др. [15], датирована 1991 годом. Все производные демонстрировали высокую растворимость в воде [15-30]. Было показано, что чем больше количество водорастворимых групп, добавленных к фуллерену, тем больше его растворимость в воде.

Главная проблема синтеза водорастворимых аддуктов фуллерена с гидрофильными соединениями (аминокислоты, пептиды) — несовместимость по растворимости компонентов реакции: очень гидрофобного фуллерена и гидрофильных аминокислот. Фуллерен для растворения требует апротонной неполярной среды, а аминокислоты – полярной водной среды. Гетерогенность реакционной системы увеличивает длительность реакционного процесса и уменьшает выход целевого продукта; применяемое при этом нагревание может приводить к рацемизации присоединяемого адденда (аминокислоты, пептида и т.п.) [13].

В США в 2001 г. запатентован метод получения функциализированного фуллерена симметрично расположенными полярными органическими фрагментами, содержащими от 1 до 20 атомов углерода и необязательно дополнительно содержащими кислород или азот [54], однако, из-за сложности и многостадийности его скорее следует считать чисто препаративным. Первое запатентованное решение было принято по получению аминокислотных аддуктов (производное лизина) путем синтеза фуллеренового производного аминокапроновой кислоты и последующего его присоединения к лизиновому производному гликопептида [55]. Для реакции с фуллереном использовали соли аминокапроновой, аминомасляной кислот со щелочными металлами в форме комплексов с 18-краун-6, система гетерогенная: *о*-дихлорбензол – вода, нагрев при 60°С в течение 6-8 ч, после чего растворители отгоняют, остаток обрабатывают насыщенным раствором хлористого калия и водой.

Ряд работ посвящен теоретическому исследованию производных фуллеренов с аминокислотами. В [56] на теоретическом уровне исследована способность фуллерена С₆₀ взаимодействовать с аминокислотами. Как показали расчеты, наиболее благоприятны взаимодействия фуллерена с аргинином, лейцином и триптофаном, что связано с каркасной структурой соответствующих аминокислот (расчеты проводились с использованием DFT-B3LYP/3-21G). В [57] квантово-химическими методами рассчитаны молекулярные структуры гибридных производных С₆₀ с аминокислотами. Более подробно применение расчетных методов на атомно-молекулярном уровне к производным фуллеренов и аминокислот будет изложено ниже в разделе "Компьютерное моделирование физико-химических свойств производных фуллеренов с аминокислотами".

За последующие годы были синтезированы и изучены (как с точки зрения идентификации и чистоты получаемых продуктов, так и их некоторых физико-химических свойств) не только фуллерены C_{60} , но и C_{70} , функциализированные аминокислотами [58–81]. Работы [9, 29, 82–86] посвящены изучению биологической активности полученных водорастворимых производных фуллеренов и аминокислот.

В работе [45] были синтезированы и охарактеризованы амфифильные производные фуллерена С₆₀ с аланином, цистеином и аргинином. Авторы пришли к выводу, что производные фуллерена С₆₀ с аминокислотами способны предотвращать окислительную стресс-индуцированную гибель клеток без очевидной токсичности. В работе [50] синтезировано производное фуллерена С₆₀ с лизином и изучена его биологическая активность. Авторы [51] синтезировали производное фуллерена С₆₀ с глицином. Изучение цитотоксичности полученного производного на раковые клеточные линии показали, что производное С₆₀ с глицином вызывает гибель раковых клеток. В работах [18, 78] были изучены нейропротективные свойства гибридных структур на основе C₆₀ и производных пролина. Авторы установили, что все изученные соединения обладали антиоксидантной активностью и подавляли глутамат-индуцированное поглошение ионов Ca²⁺ в синаптосомах коры головного мозга крыс.

Основное число представленных в научной литературе синтезов относится преимущественно к фуллерену C_{60} , значительно меньшее количество работ относится к синтезу производных на основе фуллерена C_{70} . Несмотря на кажущуюся близость этих фуллеренов, их биологическое действие и физико-химические свойства могут существенно различаться [80, 81].

Следует отметить, что в большом числе работ не приволятся метолики синтеза, а также данные по идентификации производных, а результаты изучения физико-химических свойств производных фуллеренов достаточно ограничены, несмотря на их значимость в оптимизации и разработке основных наиболее перспективных направлений практического использования углеродных нанокластеров. Кроме того, представленные в литературе методики синтеза производных фуллеренов в большинстве своем препаративны и позволяют получать только миллиграммовые количества, а в данных по биологической активности производных фуллеренов не проводится сопоставление и выявление взаимосвязи с физико-химическими свойствами производных [87].

Структурные формулы некоторых аддуктов C_{60} с аминокислотами представлены на рис. 1.

Структурные формулы некоторых аддуктов C_{60} с аминокислотами представлены на рис. 1. В табл. 1 представлены схемы синтеза некоторых аддуктов фуллеренов с различными аминокислотами, характеризующиеся конкретным стехиометрическим составом, а также приведены методы их идентификации. Как правило, это ИКспектроскопия, рамановские спектры, электронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, высокоэффективная жидкостная хромато-

графия, (хромато)-масс-спектрометрия, элементный анализ, реже масс-спектроскопия, термический анализ. Некоторые примеры методов идентификации [87] представлены на рис. 2— 6 и табл. 2.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Основные методы теоретического подхода к изучению производных фуллеренов с аминокислотами и расчета физико-химических свойств теория функционала плотности (DFT — Density Functional Theory) и молекулярная динамика. В основе применения теории DFT лежит зависимость свойств молекул от электронной структуры, тогда как в молекулярной динамике для свойств моделируемых систем определяющую роль играют межмолекулярные взаимодействия, которые опосредованно (через силовые поля), также зависят от электронной структуры.

В работе [65] впервые выполнен расчет теплоемкости для легкого производного фуллерена с аминокислотой C_{60} —Агд в широком диапазоне температур. Расчеты теплоемкости проведены в гармоническом приближении методом DFT, реализованным в модуле DMol³ программного комплекса Materials Studio. Оптимизация геометрии C_{60} —Агд выполнена с использованием функционалов PBE, PW91 и HCTH, полного электронного атомного базиса DNP (4.4) и допуска по общей энергии, равного 2 × 10⁻⁵ Хартри.

Расчеты теплоемкости проведены для двух типов молекул C_{60} —Агд с различным расположением аминокислотных остатков: с равномерным (рис. 7а) и "сатурноподобным" распределением (рис. 7б) при температуре от 50 до 320 К. По результатам расчетов выяснено, что при ~50 К наблюдается очень хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными, при этом систематическое различие увеличивается с повышением температуры и достигает 20% при 320 К. Последний факт связан с существенным вкладом ангармонизма при высоких температурах. Показано, что различные изомеры не влияют на величину теплоемкости.

В работе [88] электронная структура производного C_{70} и L-треонина (C_{70} -Thr) рассчитывалась методом DFT, реализованным в модуле DMol³ (программный пакет Materials Studio) с использованием функционала PW91 с базисом *dnp* (4.4) в полноэлектронном подходе. После полной оптимизации геометрии молекул заряды атомов оценивались по схеме Малликена. Динамические и структурные характеристики C_{70} , Thr и C_{70} -Thr определялись классическим методом молекуляр-



Рис. 1. Структурные формулы некоторых аддуктов C_{60} с аминокислотами.

ной динамики с использованием модуля Forcite с силовым полем UFF и рассчитанными на предыдущем этапе значениями атомных зарядов. Время моделирования составляло 500 пс. Бинарные системы C_{70} - H_2O и C_{70} -Thr- H_2O моделировались с использованием 1500 молекул воды на одну молекулу фуллерена и производного фуллерена. Моделирование бинарной системы, содержащей L-треонин, проводили с использованием двух молекул Thr и такого же количества молекул воды. Указанные выше бинарные системы исследованы с помощью ансамбля NVT с МД-моделированием при T = 293.15 К с использованием термостата Нозе.

N⁰	Аминокислота, аддукт	Синтез	Идентификация. Методы и условия	Ссылка
1	аргинин, С ₆₀ (С ₆ Н ₁₃ N ₄ O ₂) ₈ Н ₈ , (рис. 1а)	производитель — ЗАО ИЛИП	чистота 99.5 мас. % ИК- и УФ- спектроскопия, масс-спектромет- рия, элементный анализ	[42, 43]
2	аланин и аланил- аланин, С ₆₀ (С ₃ Н ₆ NO) и С ₆₀ (С ₆ Н ₁₂ N ₂ O ₃)	в [16] изучено модифицирующее дей- ствие водорастворимых производных C ₆₀ с DL-аланином и DL-аланил-DL- аланином на структуру и проницае- мость липидного бислоя фосфатидил- холиновых липосом	отсутствует; ссылка на работы [16] и [45]	[44]
3	β-аланин, цистин и аргинин (рис. 1в, г, д)	аддукты готовились для других производных; аминокислота (10 ммоль) и гидроксид натрия (20 ммоль) растворяли в 3 мл воды, а затем в этаноле (10–20 мл), полученный раствор добавляли в толуольный раствор С ₆₀ (0.1 ммоль, 60 мл) по каплям, затем опять добавляли капли 10% гидроксида тетрабутиламмония при перемешивании; раствор перемешивали при комнатной температуре 60 ч в атмосфере азота; водный слой отделяли от органического слоя, фильтровали, затем добавляли воду (3 мл), этанол (40 мл), чтобы вызвать осаждение продукта, который в дальнейшем переосаждался с $H_2O/EtOH$ 3 раза. Потом продукт очищали гель-эксклюзионной хроматографией с использованием декстрана (G25, Pharmaceutical Biotech)колонка с H_2O . Продукт элюировали, затем элюировали непрореагировавшую аминокислоту и гидроксид натрия	не описана, ссылка на более ранние работы [46]	[46]
4	β-аланин (рис. 1в)	получение производного β -аланина C_{60} [23] 1.5 г β -аланина и 0.85 г гидроксида натрия растворяли в 3 мл воды, а затем добавляли 20 мл этанола; полученный раствор добавляли в C_{60} (раствор толуола) (55 мг, 35 мл) по каплям. Раствор переме- шивали при комнатной температуре в атмосфере азота; чтобы убедиться, что реакция была полной, раствор переме- шивали 48 ч. Водный слой отделяли от бесцветного органического слоя, филь- тровали, разбавляли 3 мл воды; затем добавляли 40 мл этанола, чтобы вызвать осадок продукта, который затем повторно осаждали с H ₂ O/EtOH трижды. Затем продукт дополнительно очищали ме- тодом ВЭЖХ с использованием декстрана (G-25, Pharmacia Biotech), колонка с H ₂ O. Сначала элюировали продукт, затем непрореагировавший β -аланин и гидрок- сид натрия элюировали. Тест с нингидри- ном не показал наличия свободного β -аланина в продукте	Продукт охарактеризован мето- дом ИК-фурье-спектроскопия, 1Н ЯМР, ¹³ С ЯМР, ВЭЖХ и элемент- ный анализ. Аналитические данные синтезиро- ванного и очищенного соединения: ИК (КВг) υ : 3384 (NH), 2963 (Ce-H), 1575, 1407 (COO ⁻), 1258, 1048 (C-N), 599, 528 см ⁻¹ (кор С ₆₀); ¹ Н ЯМР (D ₂ O) δррт: 2.27 (d, CH ₂), 2.80 (д, CH ₂), 3.56, 3.12, 1.08 (m, C ₆₀ -H); ¹³ С ЯМР (D ₂ O) δррт: 180.7 (s, COOH), 165.0 (m, C ₆₀), 37.5 (s, CH ₂), 38.5(s, CH ₂); ESI-MS <i>m/z</i> (%): 1343 (M ⁺ , 18.8), 1252 (30.0), 1165 (23.7), 1076 (31.3), 985 (13.7), 898 (17.9), 809 (7.95), 720 (100). Рассчитано для C ₈₁ H ₄₉ N ₇ O ₁₄ : C 72.38, H 3.65, N 7.30; найдено C 72.01, H 3.59, N 7.34. Результаты показывают: на молекулу C ₆₀ при- ходится семь β-аланиновых фрагментов	[46-48]

Таблица 1. Синтез и идентификация аддуктов легких фуллеренов (C_{60}) с аминокислотами

Таблица 1. Продолжение

N⁰	№ Аминокислота, аддукт Синтез		Идентификация. Методы и условия	Ссылка
5	цистеин (рис. 1б)	цистеин (2.3 г) и гидроксид натрия (0.85 г) растворяли в 5 мл воды, а затем добавляли 20 мл этанола, полученный раствор добавляли к толуолу C_{60} (раствор) (60 мг, 60 мл) по каплям, затем 5 капель 10%-го гидроксида тетрабутиламмония добав- ляли при перемешивании. Раствор пере- мешивали при комнатной температуре в течение 48 ч, азотная атмосфера; чтобы убедиться, что реакция завершена, рас- твор перемешивали 60 ч. Водный слой отделяли от органического слоя клена, фильтровали, разбавили 10 мл воды, затем добавили 60 мл этанола чтобы вызвать осаждение продукта, который в дальнейшем повторно осаждают смесью $H_2O/EtOH$ трижды. Затем продукт допол- нительно очищали гель-эксклюзионной хроматографией с использованием колонки с декстраном (G-25, Pharmaceu- tical Biotech) с H_2O . Продукт элюировали, а затем элюировали цистин и гидроксид натрия	Соединение анализировали мето- дами ИК-фурье-спектроскопии, ¹ Н ЯМР, ¹³ С ЯМР, LC-MS и эле- ментного анализа IR(KBr) v: 3425 (NH), 1623 (С–С), 1586 (СОО ⁻), 1405 (С–N), 1194 (N–C60), 656 (С–S), 541 (S–S), 527 (C60 core), cm ⁻¹ ; 1H NMR (D ₂ O) δ ppm: 4.75 (s), 3.91 (s), 3.22 (s), 3.27 (s), 3.0 (m); ¹³ C NMR (D ₂ O) δ ppm: 172.8, 137–155, 77.4–76.8, 52.2, 51.4, 49.7, 32.7, 32.5; ESI-MS <i>m/z</i> (%): 1801 (<i>M</i> ⁺ –C ₃ H ₆ NO ₂ S, 14.4), 1783 (86.4), 1642 (10.3), 1440 (13.8), 1328 (22.7), 1154 (21.7), 915 (9.63), 840 (21.8), 720 (100). Рассчитано для С ₉₀ H ₆₀ N ₁₀ O ₂₀ S ₁₀ : С 56.25, Н 3.13, N 7.29; найдено С 56.13, Н 3.19, N 7.34 (мас.%). Согласно результа- там, существует пять цистеиновых фрагментов на молекулу C ₆₀ .	[49]
6	лизин (рис. 1е)	N-защищенный фуллеро-пирролидин (30 мг, 0.03 ммоль) растворяли в смеси 1 : 1 толуол/трифторуксусная кислота и перемешивали 12 ч. За реакцией сле- дили с помощью ВЭЖХ (SiO ₂ ; толуол/пропанол, 9:1). После заверше- ния снятия защиты растворители выпа- ривали и добавляли немного MeOH и снова упаривали. Остаток был погло- щен CH ₂ C ₁₂ , и раствор по каплям добав- ляли к избытку гексана. Выпавшее в осадок твердое вещество отделяли центрифугированием, промывали небольшим количеством Et ₂ O, а затем сушили в глубоком вакууме до получе- ния коричневатого твердого продукта. Выход 25 мг (83.3%), т. пл. 251°C.	Охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-фурье- спектроскопии, ¹ Н ЯМР, ¹³ С ЯМР и масс-спектроскопии. ИК-фурье- спектры показали пики соответ- ствующие фрагменту фуллерена, азометиновой связи и карбониль- ной группы. Два широких пика, соответствующих N–H-растяже- нию, получены для продукта, что указывает на снятие защиты с аминогруппы. По расчету: C ₇₈ O ₄ H ₂₄ N ₃ F ₃ : C, 83.35; H, 2.15; N, 3.74. найдено: C, 83.26; H, 2.14; N, 3.76 (мас. %); ИК (KBr; см ⁻¹) 528(C ₆₀), 1600 (CH=N), 1659 (C=O stretching), 3257 (NH stretching), 3497 (NH stretching); ¹ H ЯМР (400 МГц, DMSO-d6, Me ₄ Si, 298 K) δ 1.50– 1.97(m, 8H,-CH ₂ –), 2.82 (3H, s, N–CH ₃), 4.1(s, 1H, –CH–), 4.45 (d, ² J = 9.3 Гц, 1H, HHC–N–), 4.90 (s, 1H, HC–N–), 5.25 (δ , ² J = 9.3 Гц, 1H, HHC–N–), 7.16 (δ , 3J = 8.0 Гц, 2H,ArH), 7.57(δ , 3J = 8.0 Гц, 2H, ArH), 7.80 (s, 3H, NH ₃), 8.23 (s, 1H, CH=N), 12.1(s, ¹ H, –COOH) ppm.	[50]

Таблица 1. Окончание

N⁰	Аминокислота, аддукт	Синтез	Идентификация. Методы и условия	Ссылка
7	глицин (рис. 1ж)	Глицин (0.3–5.0 г) и гидроксид натрия (2.2 г) растворяли в 8 мл воды, добав- ляли 40 мл этанола, полученный рас- твор добавляли к раствору 35–150 мг С ₆₀ в 30–100 мл толуола или 1,2-дихлорбен- зола (или диоксана) по каплям. Раствор перемешивали при комнатной темпера- туре, его цвет постепенно менялся от пурпурного до темно-коричневого. После перемешивания в течение 1 ч органический слой становился почти бесцветным. Убедившись, что реакция завершилась, раствор перемешивали 7 суток. Изменение цвета с фиолетового (характерного для С ₆₀ в толуоле) до красно-коричневого. Водный слой отделяли от бесцветного; органический слой, профильтрованный, разбавлен- ный водой до 8.60 мл затем добавляли этанол, чтобы вызвать осаждение про- дукта, который далее переосаждали из $H_2O/EtOH$. Нингидрин-тест показал отсутствие свободного глицина в про- дукте. После высыхания в вакууме был получен окончательный образец.	ИК-спектры записаны на спек- трофотометре Perkin-Elmer FT-IR с использованием дисков KBr – ИК-фурье-спектроскопия (KBr): m 3429, 2924, 1598, 1492, 1407, 1316, 1119, 670, 520 (C_{60}) см ⁻¹ . Спектры ЯМР ¹ Н записаны в D ₂ O при 20°C на аппарате Bruker AM 300 МГц. Спектры ЯМР ¹³ С записаны в CDCl ₃ при 20°C. Прибор Bruker AM 75 МГц. ¹ Н ЯМР (300 МГц, D ₂ O, TMS): δ = 3.90–4.10 (CH ₂ COO), 5.80–6.10 (C_{60} –H) ppm; ¹³ C NMR (75 МГц, CDCl ₃ , TMS): δ = 45 (CH ₂), 140–150 (C_{60}), 176 (CO) ppm. (УФ–видимая) спектры поглощения записывали на спектрофотометр Hitachi U-3900. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили в атмосфере азота с ТА. Приборы термогравиметрического анализатора Q500 при 25–1000°C; скорость нагрева 10 К/мин (метод HiRes).	[51]
8	гидроксипролин (рис. 13)	Производитель – ЗАО ИЛИП, Санкт-Петербург	Чистота 99.8 мас. % Идентификация: ИК- и УФ-спек- троскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ	[52]

Таблица 2. Комплексный термический анализ производного C_{60} с L-лизином ($C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$)

N⁰	$T^{\mathrm{m}}, {}^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ $(T_b - T_e), {}^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$	$\Delta m_i/m_0^{ m calc},\%$	$\Delta m_i/m_0^{\exp},\%$	Процесс
1	343.15	8.2	8.2	$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 \cdot 5H_2O \rightarrow C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 + 5H_2O$
	303.15-433.15			
2	483.15 443.15–578.15	11.6	11.1	$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2 + O_2 \rightarrow C_{60}(NH(CH_2)_4CH_3)_2 + 2CO_2 + N_2 + 2H_2O$
3	673.15 593.15–793.15	11.2	10.6	$C_{60}(NH(CH_2)_4CH_3)_2 + 14O_2 \rightarrow C_{60}(NHCH=O)_2 + 8CO_2 + 10H_2O$
4	863.15 833.15–903.15	2.4	2.5	$C_{60}(NHCH=O)_2 \rightarrow C_{60}NH_2(NHCH=O) + CO$
5	963.15 903.15–1033.15	2.9	2.5	$C_{60}NH_2(NHCH=O) \rightarrow C_{60}(NH_2)_2 + CO$
6	1073.15 1053.15–1093.15	2.8	2.8	$C_{60}(NH_2)_2 + O_2 \rightarrow C_{60} + 2H_2O + N_2$
7	1203.15 109.15–1323.15	>14	>14	Частичное окисление С ₆₀

Обозначения: $T^{\rm m}$ — температура максимума термоэффекта, T_b и T_e — температуры начала и окончания термического эффекта, $\Delta \, m_i/m_0$ — потеря массы, m_0 — начальная масса [87].



Рис. 2. Фотография кристаллов производного C_{60} с L-лизином ($C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$).

Распределения электронной плотности для молекул C_{70} , Thr и C_{70} —Thr, рассчитанные методом DFT, представлены на рис. 8. Рассчитанные заряды атомов в молекулах Thr и C_{70} —Thr представлены в табл. 3. Основные особенности полученных результатов связаны с зарядами атомов азота в аминокислоте и в производном фуллерена. Вероятно, электронная система фуллерена притягивает электронную пару атома азота и приводит к уменьшению всех зарядов атомов в аминокислоте. Функция радиального распределения (ФРР) между молекулами воды и атомами азота из аминокислоты (Thr) и производного C_{70} —Thr представлена на рис. 9. Хорошо видно, что оба атома азота в производных фуллерена защищены ядром фуллерена и аминокислотными остатками, в то время как отдельные аминокислоты более доступны для воды молекулы. На рис. 9 представлена РФР между атомами углерода ядра фуллерена и молекулами воды. Функционализация фуллерена двумя L-треониновыми группами недостаточна для существенного изменения распределения молекул воды вокруг ядра фуллерена. Радиальные функции распределения межли молекулами воды и атомами кислорода из гидроксильной, карбоксильной и карбонильной групп представлены на рис. 10. Анализ полученных результатов показывает, что наиболее близкое положение молекул воды наблюдается у атома кислорода в карбонильной группе.

В работе [89] методом DFT с использованием базиса плоских волн в программе CASTEP рассчитаны значения экранирования для всех атомов углерода молекулы C₆₀-Arg для интерпретации спектров ЯМР. Расчеты проведены с использованием функционала РВЕ с набором плоских волн, которые определялись значением cutoff, равным 610 эВ. Спектры ЯМР ¹³С рассчитаны относительно тетраметилсилана. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров показывает, что изомер с "сатурноподобным" (рис. 7б) распределением аминокислотных остатков описывает экспериментальный спектр более адекватно (рис. 11). Последний факт подтвержден расчетом полной энергии изомеров. Различие между полными энергиями "сатурноподобного" и изомера с равномерным распределением аминокислотных остатков составляет 6.5 эВ, т.е. "сатурноподобный" изомер более устойчив.

Для расчета динамической структуры использовался метод классической молекулярной динамики



Рис.3. ИК-спектр производного C_{60} с L-гидроксипролином ($C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$).



Рис. 4. Электронный спектр производного C_{60} с L-аргинином ($C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$), D – оптическая плотность, λ – длина волны.

в программе FORCITE программного обеспечения Materials Studio. В то же время использовалось силовое поле COMPASS II с соответствующими зарядами. Распределения аминокислотных остатков над ядром фуллерена были однородными и "сатурноподобными" (рис. 76). В расчете использовалась ячейка с периодическими граничными условиями, содержащая одну молекулу производного C_{60} -Arg и 1500 молекул воды. Рассчитана бинарная система C_{60} -Arg—вода при T = 300 K в ансамбле NVT в течение 1000 пс.

По результатам молекулярно-динамических расчетов можно сделать вывод, что наиболее важной характеристикой, влияющей на взаимодействие производного C_{60} -Arg с молекулами воды, является стерический фактор. На рис. 12 пред-

ставлены данные о радиальном распределении между каждым типом атомов изомеров C_{60} -Arg: "сатурноподобное" и равномерное распределения. Можно выделить следующие особенности: (i) в случае "сатурноподобной" структуры молекулы воды располагаются с атомами ядра фуллерена ближе, чем с униформой; (ii) атом кислорода гидроксильной группы обоих изомеров наиболее сильно притягивает молекулы воды; (iii) в случае "сатурноподобного" изомера молекулы воды располагаются ближе ко всем атомам молекулы C_{60} -Arg. Этот факт, вероятно, связан с более высокой степенью ионности "сатурноподобного" изомера.

В работе [90] изомер с полярным расположением аминокислотных остатков гидроксипролина С₆₀-Нур (см. рис. 13) был выбран исходя из минимума полной энергии, рассчитанной методом DFT, реализованным в программе DMol³ с функционалом PBE и атомарным базисом DNP, заряды оценивались по схеме Малликена. Для оценки организации молекул воды в водной среде С₆₀-Нур мы применили метод молекулярной динамики, реализованный в FORCITE, модуль программного комплекса Material Studio. Смоделированная система содержала одну молекулу С₆₀-Нур и 3000 молекул воды. Мы использовали NVT-ансамбль, длительность 5 нс, шаг по времени 1 фс при температуре T = 298.15 K, силовое поле UFF с расчетными зарядами. В табл. 4 представлены заряды атомов *а*-е (рис. 14).

По результатам компьютерного моделирования с использованием метода молекулярной динамики (рис. 13) можно выделить следующие особенности:

молекулы воды расположены ближе всего к атомам кислорода карбоксильной группы (рис. 14, d, e) (3.25 и 3.21 Å), благодаря комбини-



Рис. 5. Жидкостная хроматограмма производного C_{60} с L-треонином ($C_{60}(C_4H_9NO_3)_2$). Колонка: "Phenomenex® NH₂" (150 × 2.0 мм, 5 мкм, 100 A), элюент: ацетонитрил / водный раствор уксусной кислоты (0.1%) (5:95), 0.2 мл/мин, объем дозируемой пробы 20 мкл, детектирование: диодная матрица.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021



Рис. 6. Термический анализ кристаллогидрата производного C_{60} с L-лизином ($C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$).



Рис. 7. Производное фуллерена С₆₀—Агд с равномерным (а) и "сатурнообразным" (б) расположением аминокислотных остатков.



Рис. 8. Распределение электронной плотности в фуллерене C_{70} (а), треонине (б) и производном C_{70} -Thr (в).

рованным действиям двух близко расположенных атомов кислорода, чего не наблюдается для более заряженного одиночного атома кислорода гидроксильной группы (рис. 14, *a*) (3.31 Å);

максимальное значение ФРР молекул воды относительно атома углерода ядра фуллерена (рис. 14, *b*), показывает, что молекулы воды приближаются к этому атому намного меньше по сравнению с атомами кислорода аминокислотного остатка;

атомы азота (рис. 14, c) (5.55 Å) практически не имеют контакта с молекулами воды вследствие стерических трудностей.

В ряде работ по компьютерному моделированию аддуктов фуллеренов и аминокислот изучаются соединения, в которых аминокислота не связана с фуллереном химической связью, а устойчивый комплекс образуется посредством невалентных взаимодействий. В рассмотренных работах анализируются только взаимодействия между чистым фуллереном и молекулами аминокислот, хотя в работах и проводятся расчеты с модифицированием фуллеренового кора различными атомами и функциональными группами.

Методом DFT были рассчитаны адсорбционные комплексы фуллерена и фенилаланина в газовой фазе и в воде [91]. Для расчетов применялись функционалы M062X и B3LYP с базисом 6-31G(d). Было показано, что в выбранных четырех вероятных местах адсорбции молекулы фенилаланина энергия связывания аминокислоты с

Таблица 3. Усредненные заряды (в единицах заряда электрона), атомов азота и кислорода из гидроксильных (–OH), карбоксильных (–COOH) и карбонильных (C=O) групп, определенные по схеме Малликена

Система	O(-COOH)	O(-OH)	O(-C = O)	N
Thr	-0.632	-0.660	-0.337	-0.743
C ₇₀ -Thr	-0.420	-0.496	-0.398	-0.268

Таблица 4. Рассчитанные атомные заряды (в зарядах электрона) производного С₆₀-Нур, которые применялись в расчетах методом молекулярной динамики (а–е – см. рис. 13)

Атом	Заряды
O (a)	-0.570
C (b)	0.187
N (c)	-0.561
O (d)	-0.450
O (e)	-0.455

фуллереном зависит от распределения электронной плотности после полной оптимизации геометрии рассчитываемого комплекса. Расстояния молекулы фенилаланина до фуллеренового кора составляли для функционала M062X 3.61 и 3.60 Å в газовой фазе и воде, соответственно, тогда как для функционала B3LYP соответствующие значения составляли 4.38 и 4.45 Å.



Рис. 9. Радиальные функции распределения между молекулами воды и атомами азота в C₇₀-Thr (а) и в отдельной молекуле треонина (б).



Рис. 10. Функции радиального распределения между молекулами воды и атомами кислорода гидроксильной (*1*), карбоксильной (*2*) и карбонильной (*3*) групп.



Рис. 11. Экспериментальный спектр ЯМР ¹³С, полученный с помощью метода СР/MAS (время контакта 2 мс) и рассчитанный с помощью DFT.

Компьютерное моделирование взаимодействия фуллерена С₆₀ с молекулой L-гистидина представлено в работе [92]. Для расчетов элек-

тронной структуры и полной оптимизации геометрии применялся метод RHF с базисом 6-31G*. Оценка энергии взаимодействия молекулы ами-



Рис. 12. Радиальная функция распределения между атомами кислорода воды и различными атомами производного C_{60} -Arg; I – атомы углерода остова фуллерена, II – атомы азота остатков аргинина, III – атомы кислорода остатков аргинина. Верхние графики соответствуют равномерным распределениям функциональных групп, нижние – "сатурноподобным" распределениям; ип – немодифицированный фуллерен.

нокислоты и кора фуллерена проводилась с помощью метода MP2. Расстояние между атомами водорода молекулы аминокислоты, которые имеют слабо положительный заряд, и между атомами молекулы фуллерена определены как 3.0–3.1 Å.

В [93] было изучено невалентное взаимодействие 20 L-аминокислот с фуллереновым кором C_{60} методом DFT (модуль DMol³ из пакета Materials Studio), с применением функционала PBE, базиса DNP и поправки Гримме для невалентных взаимодействий. Полностью оптимизировалась геометрия комплексов в газовой фазе и водной среде и рассчитывалась полная энергия системы. В работе проведен сравнительный анализ энер-



Рис. 13. Изомер С₆₀-Нур с полярным расположением аминокислотных остатков. Буквы а-е соответствуют атомам, представленным в табл. 4.



Рис. 14. Радиальные функции распределения различных типов атомов в С₆₀-Нур; *а* – кислород гидроксильной группы, *b* – углеродные атомы модифицированного остова фуллерена, *c* – атом азота, *d* – атом кислорода карбонильной группы, *e* – атом кислорода карбоксильной группы.

гий образования комплексов в вакууме и воде. Показана ограниченность подхода, объясняющего взаимодействие молекулы аминокислоты с фуллереновым кором только гидрофобным механизмом.

Взаимодействию молекулы пролина с поверхностью фуллеренового кора C_{60} посвящена работа [94]. В расчете методом DFT (реализация в Spartan) применялся функционал B3LYP и базис 6-31G(*d*). Рассчитывались такие показатели, как оптимальная геометрия (длины связей) и ИКспектры в интервале температур 298.15–398.15 К, энергия адсорбции, орбитальные энергии HOMO и LUMO. Показано, что адсорбция пролина на

фуллереновом коре эндотермична и невозможна в реальном эксперименте.

Эффективный подход для расчета р K_a аддукта L-аланин- C_{60} с помощью квантово-химических методов представлен в [95]. Применялись методы HF и DFT (программа Gaussian) с базисом 6-31G(*d*) и функционалом B3LYP для расчета равновесной геометрии и колебательных частот в газовой фазе. Затем рассчитывались энергии гидратации и электронные энергии в воде (континуальная модель PCM). В работе детально рассмотрены изомеры аддукта и найден наиболее энергетически выгодный; показано, что образование цвиттер-ионов COO⁻–CH(Me)–NH⁺₂– C_{60} Н и COOH-CH(Me)-NH $_2^+$ -C $_{60}^-$ с отрицательными зарядами, локализованными на COO⁻ или

С₆₀ очень маловероятно.

В [96] методом DFT были рассчитаны энергии взаимодействий фуллерена и пептидов из аминокислот лизина и аланина с функционалами BLYP и VWN и базисом DNP (модуль DMol³ из пакета Materials Studio). Показано, что функционал BLYP не годится для моделирования такого рода систем, тогда как функционал VWN дает надежные, хотя и несколько заниженные значения. Также в [96] применялся метод молекулярной механики, были исследованы силовые поля AMBER и MM+, входящие в пакет HyperChem. При этом наилучшие результаты относятся к применению силового поля AMBER. Такого рода расчеты наглядно демонстрируют возможности применения расчетных методов и для выяснения природы взаимодействия белковых молекул и фуллерена.

Адсорбция аланина на фуллерене C_{60} моделировалась методом DFT в работе [97]. Модельный комплекс оптимизировался с применением функционала M062X и базиса 6-31G* (программа Gaussian). Рассчитывались энергии адсорбции, индексы реакционной способности, атомные заряды и глобальный перенос электронной плотности (GEDT) в газовой и водной среде. Показано, что устойчивое соединение образуется при расстояниях между молекулой аланина и фуллереновым кором в 3.03–3.07 Å.

Невалентные взаимодействия глицина, инкапсулированного в фуллерен C_{60} , изучены в [98]. Применялся функционал M06-2X и базис 6-311G(*d*,*p*). Результаты расчетов показывают, что фуллереновый кор значительно влияет на структуру и электронные свойства молекулы глицина, находящейся внутри. В частности, несмотря на значительное отталкивание молекулы глицина от атомов углерода фуллерена, молекула аминокислоты деформируется и склонна образовывать цвиттерион, а пространственное расположение молекулы глицина определяется взаимодействием атома азота с электронной системой фуллерена.

Энергия гидратации аддуктов фуллерена аспарагиновой кислоты и метионина рассчитывалась в работе [99]. Рассматривались объекты, состоящие из фуллеренового остова и пяти однородных аминокислотных остатков. Энергия гидратации рассчитывалась методом DFT с применением как UA- и PCM-подходов для континуального учета среды, так и обобщенного метода Борна. Заряды на атомах определялись по схеме Малликена после расчета с применением функционала B3LYP и базисов 6-31G(d) и 6-31+G(d,p). Показано, что с помощью обобщенного метода Борна можно достаточно хорошо воспроизводить энергию гидра-

тации для нейтральных и заряженных аддуктов фуллерена C₆₀ и аминокислот.

В работе [100] моделируется адсорбция аминолевулиновой кислоты с фуллереном C_{60} . Для расчетов применялся метод DFT (программа GAMESS) с функционалом B3LYP и базисом 6-31G*. Расчеты показали, что наибольшую роль в адсорбции аминокислоты играет электростатическая энергия. При этом электронные свойства и геометрическая структура фуллеренового кора меняется незначительно.

Таким образом, современные методы компьютерного моделирования на атомно-молекулярном уровне позволяют глубже понять как электронные и структурные особенности производных фуллеренов с аминокислотами, так и их физико-химические свойства.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 20-13-50017 Экспансия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
- Ruoff R.S., Tse D.S., Malhorta R., Lorents D.S. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3379.
- 3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. Фуллерены: учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
- Пиотровский Л.Б., Киселев О.И. Фуллерены в биологии: учебное пособие. СПб.: Росток, 1.2006. 336 с.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 13.
- 6. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Кескинов В.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 62.
- 7. Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Кескинов В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 6. С. 946.
- Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. et al. // J. Chem. Soc. 1995. V. 12. P. 1281.
- 9. Парнес З.Н., Романова В.С., Андреев С.М. и др. Адъюванты. Патент РФ 2129436 // 27.04.1999.
- 10. Andersson T., Nilsson K., Sundahl M. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. P. 604
- 11. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. et al. // Ibid. 1994. P. 517.
- Nakanishi T., Ariga K., Morita M. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2006. V. 284–285. P. 607.
- Андреев С.М., Башкатова Е.Н., Башкатова Ю.Н. и др. Способ получения аддуктов фуллерена. Патент РФ 2462474 // 27.09.2012 Бюл. № 27.
- 14. Юровская М.А. // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 5. С. 26.
- Hirsch A., Li Q., and Wudi F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 309.
- 16. Романова В.С., Цыряпкин В.А., Ляховецкий Ю.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1154.

- 17. *Масалова О.В., Шепелев А.В., Атанадзе С.Н. и др. //* Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 3. С. 411.
- Меджидова М.Г., Абдулаева М.В., Федорова Н.Е. и др. // Антибиотики и химиотерапия. 2004. Т. 49 № 8–9. С. 13.
- 19. Андреев С.М., Бабахин А.А., Петрухина А.О. и др. // Докл. РАН. 2000. Т. 390. № 2. Р. 261.
- Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 6506.
- Sijbesma R., Srdanov G., Wudl F. et al. // Ibid. 1993.
 V. 115. P. 6510.
- Schinazi R.F., Sijbesma R., Srdano G. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 1993. V. 37. P. 1707.
- 23. Friedman S.H., Wudl F., Rubin Y., Kenyon G.L. // Proc. Electrochem. Soc. 1994. V. 24. P. 662.
- 24. Schinazi R.F., McMillan A., Juodawlkis A.S. et al. // Ibid. 1994. V. 24. P. 689.
- 25. *Triggle D.J.* // Chemtracts: Org. Chem. 1994. V. 7. P. 57.
- 26. *Schinazi R.F., Bellavia C., Gonzalez R. et al.* // F. Proc. Electrochem. Soc. 1995. V. 10. P. 696.
- Chiang L.Y., Wang L.-Y., Swirczewski J.W. et al. // Org. Chem. 1994. V. 59. P. 3960.
- Wudl F., Hirsch A., Khemani K. et al. // ACS Syrup. Ser. 1992. V. 481. P. 161.
- 29. Андреев С.М., Лаптев В.П., Панферова Н.Г. и др. Фармацевтическая композиция для фотодинамической терапии и способ лечения онкологического заболевания с ее использованием. Патент РФ 2323722 // 10.05.2008 Бюл. № 13.
- 30. Андреев С.М., Башкатова Е.Н., Хаитов М.Р., Пургина Д.Д. Способ получения водных нанодисперсий фуллерена. Патент РФ 2548971 // 20.04.2015 Бюл. № 11.
- Li J., Takeuchi A., Ozawa M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993. V. 23. P. 1784.
- Chiang L.Y., Bhonsle J.B., Wang L. et al. // Tetrahedron. 1996. V. 52. P. 4963.
- Chiang L.Y., Upasani R.B., Swirczewski J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10154.
- 34. Meier M.S., Kiegiel J. // Org. Lett. 2001. V. 3. P. 1717.
- Szymanska L., Radecka H., Radecki J. et al. // Biosens.Bioelectron. 2001. V. 16. P. 911.
- Mirkov S.M., Djordjevic A.N., Andric N.L. et al. // Nitric Oxide. 2004. V. 11. P. 201.
- 37. Kokubo K., Matsubayashi K., Tategaki H. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. № 2. P. 327.
- Yang J.M., He W., Ping H. et al. // Chinese. J. Chem. 2004. V. 22. № 9. P. 1008.
- 39. *Sheng W., Ping H., Jian Min Z. et al.* // Synthetic Communications. 2005. V. 35. № 13. P. 1803.
- 40. *Chiang Long Y.* Fullerene Derivatives as Free Radical Scavengers. US patent 5648523. July 15, 1997.
- Lamparth I., Hirsch A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. P. 1727–1728.
- Shestopalova A.A., Keskinov V.A., Klepikov V.V. et al. // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 301.
- Шестопалова А.А., Чарыков Н.А., Калачева С.С., Семенов К.Н. // В сб.: Химия и химическое образование XXI века, 2015. С. 96.

- 44. Kotelnikova R.A., Kotelnikov A.I., Bogdanov G.N. et al. // FEBS Letters. 1996. V. 389. № 2. P. 111.
- 45. Vol'pin M.E., Belavtseva E.M., Romanova V.S. et al. // Mendeleev Comm. 1995. V. 4. P. 129.
- Hu Z., Guan W., Wang W. et al. // Carbon. 2008. V. 46.
 P. 99; Cell Biol Int. 2007. V. 31. P. 798.
- 47. Wang I.C., Tai L.A., Lee et al. // J. Med. Chem. 1999. V. 42. № 22. P. 4614. https://doi.org/10.1021/jm990144s
- 48. *Gan L.B., Luo C.P.* // Chinese Chem. Letters. 1994. Vol. 5. № 4. P. 275.
- 49. *Hu Z., Guan W., Wang W. et al.* // Chem-Biol Interact 2007. V. 167. P. 135.
- 50. *Kumar A., Rao M.V., Menon S.K.* // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 6526.
- 51. Jiang G., Yi F., Duan J., Li G. // J. Mater. Sci: Mater. Med. 2015. V. 26. P. 1.
- Semenov K.N., Meshcheriakov A.A., Charykov N.A. et al. // RSC Advances. 2017. № 7. P. 15189.
- Djordjevic A., Srdjenovic B., Seke M. et al. // J. Nanomaterials. Hindawi Publishing Corporation. 2015. Article ID 567073. P. 15.
- 54. Friedman S.H., Schinazi R.F., Wudl F. et al. Method of Treatment of Viral Infection Including HIV Using Water Soluble Fullerenes. Патент США US6613771B2 // 15.11.2001
- 55. Жмак М.Н., Вольпина О.М., Куприянова М.А. и др. Фуллереновое производное гликопептида, обладающее адъювантной активностью. Патент РФ 2124022 // 21.12.1998
- Leon A., Jalbout A.F., Basiuk V.A. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. P. 306.
- Dolinina T.Yu., Luzhkov V.B. // Russ. Chem. Bull. 2012.
 V. 61. № 8. P. 1631.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V., Pukharenko Yu.V. // J. Mol. Liq. 2015. V. 202. P. 50.
- 59. Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 318.
- Noskov B.A., Timoshen K.A., Akentiev A.V. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. V. 529. P. 1.
- 61. Lelet M.I., Semenov K.N., Andrusenko E.V. // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 115. P. 7.
- Semenov K.N., Charykov N.A., Meshcheriakov A.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 940.
- 63. Semenov K.N., Andrusenko E.V., Charykov N.A. et al. // Progress in Solid State Chemistry. 2017. V. 47–48. P. 16.
- 64. Serebryakov E.B., Semenov K.N., Stepanyuk I.V. // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 507.
- 65. *Iurev G.O., Lelet M.I., Pochkayeva E.A. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2018. V. 127. P. 39.
- Burley G.A., Keller P.A., Pyne G.S. // Full. Sci. Techol. 1999. V. 7. P. 973.
- Bianco A., Da Ros T., Prato M., Toniolo C. // J. Pept. Sci. 2011. V. 7. P. 208.
- Gan L., Zhou D., Luo C. et al. // J. Org. Chem. 1996. V. 61. P. 1954.
- 69. *Klemenkova Z.S., Romanova V.S., Tsyryapkin V.A. et al.* // Mend. Comm. 1996. V. 6. № 2. P. 602.

АДДУКТЫ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ И АМИНОКИСЛОТ

- Enes R.F., Tome A.C., Cavaleiro J.A.S. // Tetrahedron. 2005. V. 61. P. 1423.
- 71. *Watanabe L.A., Bruiyan M.P.I., Jose B. et al.* // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 7137.
- Varon A., Naide F // Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. 1993. Vol. 28. P. 31.
- Bianco A., Lucchini, Maggini M. // J. Peptide Sci. 1998. V. 4. P. 364.
- 74. Bianco A., Bertolini T., Crisma M. et al. // Ibid. 1997. V. 50. P. 159.
- 75. Раснецов Л.Д., Шварцман Я.Ю., Лялина И.К. и др. Способ получения водорастворимых аминокислотных производных фуллерена. Патент РФ 2213039 // 27.09.2003 Бюл. № 27.
- Котельников А.И., Романова В.С., Богданов Г.Н. и др. Полифункциональные аминокислотные производные фуллерена С₆₀. Патент РФ 2462473 // 27.09.2012. Бюл. № 27.
- 77. Магдесиева Т.В., Левицкий О.А., Амбарцумян А.А., Кочетков К.А. Способ получения энантиомерно чистых (s) аминокислот на основе комплекса [(s) bpb-gly] ni (ii), напрямую связанных с фуллереновым ядром через α-углеродный атом, в форме хиральных (а) и (c) 1,4-аддуктов [60]фуллерена. Патент РФ 2614247 // 24.03.2017 Бюл. № 9.
- Tat'yanenko L.V., Dobrokhotova O.V., Kotel'nikova R.A., et al. // Pharm. Chem. J. 2011. V. 45. № 6. P. 329.
- 79. Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 38.
- 80. *Liu Q., Zhang X., Zhang X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 21. P. 11101.
- Liu Q., Zheng J., Guan M. et al. // Ibid. 2013. V. 5. № 10. P. 4328.
- 82. Раснецов Л.Д. Средство для ингибирования репродукции оболоченных вирусов, способ его получения, фармацевтическая композиция и способ ингибирования вирусных инфекций. Патент РФ 2236852 // 27.09.2004. Бюл. № 27.
- ВЗ. Пиотровский Л.Б. // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7-8. С. 6.
- Grigoriev V.V., Petrova L.N., Ivanova et al. // Biology Bull. 2011. V. 38. P. 125.

- 85. Kotel'nikova R.A., Faingol'd I.I., Poletaeva D.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 6. P. 1172.
- Jensen A.W., Wilson S.R., Schuster D.I. // Bioorg. Med. Chem. 1996. V. 4. P. 767.
- 87. Семенов К.Н. Синтез, идентификация, физико-химические свойства и фазовые равновесия в системах, содержащих легкие фуллерены и их производные: Дис. ... докт. хим. наук. СПб.: СПбГУ. 2016. 338 с.
- Serebryakov E.B., Zakusilo D.N., Semenov K.N. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 279. P. 687. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.013
- 89. Ageev S.V., Iurev G.O., Podolsky N.E. et al. // Ibid. 2019. V. 291. P. 111256. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111256
- Meshcheriakov A.A., Iurev G.O., Luttsev M.D. et al. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2020. V. 196. P. 111338.
- 91. Kaya M.F., Alver Ö., Parlak C. and Ramasami P. // Main Group Met. Chem. 2019. V. 42. P. 135.
- 92. Lal B.// J. Mol. Model. 2007. V. 13. P. 531. https://doi.org/10.1007/s00894-007-0179-6
- Basiuk V.A., González-Luciano E. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2016. V. 24. P. 371. https://doi.org/10.1080/1536383X.2016.1163687
- 94. Ahmadi R., Sarvestani M.R.J., Taghavizad R., Rahim N. // Chem. Methodologies. 2020. V. 4. P. 68.
- 95. Luzhkov V.B., Romanova V.S., Kotelnikov A.I. // Russ. Chem. Bull., Intern. Edition. 2014. V. 63. P. 567.
- 96. *Basiuk V.A., Bassiouk M.* // J. Computational and Theoretical Nanoscience. 2011. V. 8. P. 243.
- 97. Khavidaki H.D., Soleymani M. // Phys. Chem. Res. 2020. V. 8. P. 657. https://doi.org/10.22036/pcr.2020.227279.1759
- 98. Shahamirian M., Azami S.M. // Physics Letters A. 2019. V. 383. P. 126004. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.126004
- Krapivin V.B., Luzhkov V.B. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525 P. 012033 https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012033
- 100. Kiaa M., Golzar M., Mahjoub K., Soltani A. // Superlattices and Microstructures 2013. V. 62. P. 251. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.07.010

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 530.1;541.182

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ИНДИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2021 г. Д. К. Белащенко^{а,*}

^а Национальный исследовательский технологический университет "Московский институт стали и сплавов", Москва, Россия

> *e-mail: dkbel75@gmail.com Поступила в редакцию 23.03.2021 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 19.04.2021 г.

Рассчитан потенциал EAM для жидкого индия по опытным данным для парной корреляционной функции, плотности, энергии и сжимаемости при 433 К. Рассчитаны свойства моделей индия на бинодали при температурах до 3000 К. Получено хорошее согласие с опытом для плотности (до 1300 К), энергии (до 2000 К), коэффициентов самодиффузии и вязкости (до 1000 К), а также согласие с имеющимися парными корреляционными функциями (до 973 К). По форме ударной адиабаты индия рассчитаны дополнительные параметры потенциала EAM (модель погруженного атома): без учета электронных вкладов в энергию и давление (EAM-1) и с учетом этих вкладов по модели свободных электронов (EAM-2). Построены две серии моделей при условиях ударного сжатия до степени сжатия Z = 1.9 (до давления 255 ГПа). Учет электронных вкладов при Z = 1.9 понижает температуру на ударной адиабате на ~35%. Изотермы холодного давления (при 298 К), рассчитанные с обоими потенциалами, хорошо согласуются друг с другом и с изотермой реального статического сжатия индия. Для нанокластеров индия размером от 13 до 5083 атомов рассчитаны значения избыточной поверхностной энергии, которые в макроскопическом пределе на 15–20% ниже поверхностного натяжения реального индия.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, моделирование структуры, жидкий индий, модель погруженного атома

DOI: 10.31857/S0044453721110054

В настоящей работе проведено моделирование структуры и физических свойств жидкого индия на основе модели погруженного атома (EAM – Embedded atom model). Применена методика, при которой межчастичный потенциал рассчитывается по структурным характеристикам жидкого индия алгоритмом Шоммерса [1], а также по энергии атомизации и по зависимости плотности металла вдоль бинодали от температуры [2, 3]. Рассмотрены состояния жидкого индия как вдоль бинодали, так и в условиях ударного сжатия при давлениях до 255 ГПа. Расчеты структуры и свойств моделей проводили методом классической молекулярной динамики (МД) [4].

МНОГОЧАСТИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЕАМ

В настоящее время при компьютерном моделировании металлов и сплавов часто используют потенциал EAM [5] и модифицированный потенциал EAM – MEAM [6]. В случае жидких и аморфных металлов с изотропной структурой хорошие результаты дает применение сферическисимметричного потенциала ЕАМ, не включающего угловые переменные.

Потенциал ЕАМ имеет вид:

$$U = \sum_{i} \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}).$$
(1)

Здесь U — потенциальная энергия системы, $\Phi(\rho_i)$ — потенциал погружения *i*-го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов — парный вклад — содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \qquad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа номер *j*. Функцию $\psi(r)$ удобно выбрать в виде:

$$\Psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r). \tag{3}$$

Потенциал погружения выбран ниже в виде кусочно-непрерывной функции вида:

$$\Phi(\rho) = a_{1} + c_{1}(\rho - \rho_{0})^{2}$$

$$\Pi \rho_{I} \leq \rho \leq \rho_{6},$$

$$\Phi(\rho) = a_{i} + b_{i}(\rho - \rho_{i-1}) + c_{i}(\rho - \rho_{i-1})^{2}$$

$$\Pi \rho_{I} \leq \rho \leq \rho_{i-1} \quad (i = 2-5),$$

$$\Phi(\rho) = [a_{6} + b_{6}(\rho - \rho_{5}) + c_{6}(\rho - \rho_{5})][2\rho/\rho_{5} - (\rho/\rho_{5})^{2}] \quad \Pi \rho_{II} \quad \rho \leq \rho_{5},$$

$$\Phi(\rho) = a_{7} + b_{7}(\rho - \rho_{6}) + c_{7}(\rho - \rho_{6})^{m}$$

$$\Pi \rho_{II} \quad \rho_{6} \leq \rho \leq \rho_{7},$$

$$\Phi(\rho) = a_{8} + b_{8}(\rho - \rho_{7}) + c_{8}(\rho - \rho_{7})^{n}$$

$$\Pi \rho_{II} \quad \rho > \rho_{7},$$
(4)

причем $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Функция $\Phi(\rho)$ и все коэффициенты *a*, *b* и *c* выражаются в эВ. Координаты точек деления оси абсцисс возрастают в последовательности $\rho_5 - \rho_4 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_1 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_2 - \rho_1 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_2 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_3 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_3 -$ $\rho_0 - \rho_6 - \rho_7$. В итоге потенциал EAM определяется параметрами $p_1, p_2, a_1, c_1-c_8, \rho_1-\rho_7, m, n$, которые позволяют в принципе подогнать свойства моделей к выбранным экспериментальным данным. Эту подгонку проводили по зависимости плотности и энергии индия от температуры вдоль бинодали, а также по данным статического и ударного сжатия индия. Выражения при $\rho < \rho_0$ используются при моделировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, а при $\rho > \rho_6 - для$ сжатых состояний. Параметр p₂ в (3) является подгоночным. Параметр p_1 определялся таким образом, чтобы получить для модели жидкости в "стандартном" состоянии (вблизи от точки плавления) среднее значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$. В этом случае потенциал погружения не влияет на движение частиц, поскольку $d\Phi(\rho)/d\rho$ при $\rho \approx 1$ близко к нулю. Коэффициент a_1 определяется через энергию модели в "стандартном" состоянии при $\rho = 1$. Коэффициент c_1 определяется через модуль всестороннего сжатия в этом состоянии. Коэффициенты $c_2 - c_6$ подбираются по зависимости плотности индия от температуры вдоль бинодали, а c_7 и c_8 по форме ударной адиабаты [2, 3]. Коэффициенты $a_2 - a_8, b_2 - b_8$ рассчитываются из условия непрерывности потенциала погружения и его производной в точках ρ_i .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ЖИДКОГО ИНДИЯ

Экспериментальные значения плотности при температурах до 1100 К опубликованы в обзоре [7], в котором суммированы данные 11 исследований. В работе [8] соответствующие данные приведены до 1300 К. При 298 К стандартная энтальпия

газа In равна $\Delta H_{298}^0 = 243.3 \ \kappa Дж/моль [9]. Для ре$ $акции сублимации <math>\Delta H = \Delta E + RT$, где E – внутренняя энергия. Отсюда стандартная энергия индия при 298 K по отношению к **покоящемуся** газу (с нулевой энергией) равна $E_{298}^0 = -[\Delta H_{298}^0 - (5/2)RT] = -237.1 \ \kappa Дж/моль. Значения эн$ тальпии твердого и жидкого индия при различных температурах по отношению к абсолютному нулю приведены в справочнике [10]. Поэтим данным можно рассчитать значения энергии индия при различных температурах по отношению к покоящемуся газу. Вблизи от температуры плавления (при 433 K) энергия жидкого индия равна -230.03 кДж/моль.

Изотермическая сжимаемость индия β_T была рассчитана в [11] по данным о скорости звука:

$$\beta_T, \Pi a^{-1} = (2.030 + 21.0 \times 10^{-4} T) \times 10^{-11}.$$
 (5)

Эта формула пригодна до $T \sim 800$ К. Модуль всестороннего сжатия $K_T = \beta_T^{-1}$. При 433 К модуль равен $K_T = 34.02$ ГПа.

Самодиффузия в жидком индии исследована экспериментально в нескольких работах, при температурах преимущественно до 750–1000 К. В [12] рассмотрены работы, опубликованные до 2018 г., и проведены расчеты коэффициента самодиффузии приближенным методом с модифицированным псевдопотенциалом пустого иона до ~2500 К.

Значения вязкости индия в интервале до 1000 К приведены в обзоре [7].

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛА ЕАМ

Парный вклад в потенциал ЕАМ. Парные корреляционные функции (ПКФ) индия в интервале 433-973 К приведены в книге [13]. Для уточнения формы ПКФ на малых расстояниях, где играют заметную роль ложные осцилляции, эта ПКФ при 433 К была пересчитана методом наименьших квадратов [14] по таблицам структурных факторов из [13]. Поскольку ПКФ является продуктом фурье-преобразования структурного фактора (C Φ), то метод [14] предполагает, что ложные осцилляции ПКФ на малых расстояниях явфурье-преобразования ляются результатом ошибок измерения структурного фактора (СФ). В итоге поправка к измеренному СФ определяется путем обратного фурье-преобразования ложных осцилляций ПКФ. Исходная и преобразованная ПКФ (см. рис. 1) немного отличаются в области первого минимума и вблизи минимального межчастичного расстояния. Невязка (стандартное отклонение, см. ниже) между ними на интервале 2.6–6.7 Å равна $R_{\rm g} = 0.032$. Исходная ПКФ [13] обращается в нуль при 2.65 Å, а рассчи-



Рис. 1. Парные корреляционные функции индия при 433 К. Сплошная линия (*1*) – дифракционная функция [13], *2* – расчет по методу [14]. Невязка между ними на интервале 2.6–7.6 Å равна 0.0323.

танная по методу [14] — при 2.55 Å. Невязка на интервале 0—2.55 Å (т.е. средняя квадратичная амплитуда ложных осцилляций) равна 0.662 для исходной ПКФ и значительно меньше (0.125) для преобразованной. Неточности ПКФ на малых расстояниях заметно влияют на форму парного вклада в потенциал.

При сравнении графиков одного и того же свойства (например, двух различных гистограмм ПКФ $g_1(r)$ и $g_2(r)$), можно определять степень их различия как стандартное отклонение ("невяз-ку") с помощью формулы:

$$R_{\rm g} = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}.$$
 (6)

Здесь n_1 и n_2 — номера точек гистограмм ПКФ, между которыми вычисляется невязка. При невязке $R_g < 0.04$ две ПКФ визуально неразличимы. Величина R_g позволяет оценить различия между аналогичными данными, полученными в разных работах.

Парный вклад в потенциал ЕАМ был рассчитан в виде таблицы алгоритмом Шоммерса [1] по преобразованной ПКФ при 433 К. Модель состояла из 2048 частиц в основном кубе и имела плотность 7.02 г/см³ [7]. Радиус обрыва взаимодействия $r_c = 6.70$ Å был выбран равным координате на правом склоне второго пика ПКФ при $g(r) \approx 1.00$. В результате ~200 итераций была получена небольшая невязка $R_g \sim 0.04$ между ПКФ модели и преобразованной ПКФ. Давление модели составило при этом всего 0.0062 ГПа.

Наконец, таблица значений парного потенциала была аппроксимирована кусочно-непрерывной функцией с шестью участками по оси расстояний (точки деления $r_1, r_2, ... r_6$). На отрезке $r_1 - r_6$ она описывается формулой:



Рис. 2. Парный вклад в потенциал ЕАМ.

$$\varphi(r), \ \Im \mathbf{B} = \sum_{i=1}^{k} \sum_{n=0}^{L} a_{in} (r - r_{i+1})^{n} H(r_{i}, r_{i+1})$$

$$\Pi p \mathbf{M} \quad r_{1} < r < r_{6}.$$
(7)

Для индия выбрали k = 5 и L = 8. В этом выражении $H(r_i, r_{i+1}) - функция Хевисайда, равная единице при <math>r_i \le r \le r_{i+1}$ и нулю в остальных случаях, i -это номер интервала на оси r (i = 1, 2, ... 5). Условие непрерывности в точках $r = r_i$ было применено к самому потенциалу и к его производной. Величина $r_1 -$ это минимальное межчастичное расстояние в модели или близкое к нему значение. Радиус обрыва потенциала $r_c = r_6$ является границей второй координационной сферы. Радиусы r_i и коэффициенты a_{in} парного вклада для расстояний 2.55 $\le r \le 6.70$ Å приведены в табл. 1.

На расстояниях меньше $r_{\min} = 2.65$ Å значения потенциала в процедуре Шоммерса не определяются и были выбраны эмпирически в виде восходящей ветви:

$$\varphi(r) = 0.194286 + 0.949092(r_{\min} - r) + + 5.00(r_{\min} - r)^{3.50}.$$
(8)

При этом функция $\varphi(r)$ и ее производная непрерывны в точке $r = r_{min}$. График парного потенциала EAM показан на рис. 2. Этот вклад определяет структуру и свойства жидкого индия при условии $\langle \rho \rangle = 1$, т.е. вблизи от точки плавления при нулевом давлении.

Отметим, что для расчета парного вклада в потенциал EAM использованы только значение плотности и дифракционная ПКФ жидкого индия вблизи от точки плавления.

Потенциал погружения. Этот вклад определяется формулами (3)–(4). Коэффициент $p_2 = 1.200$ – подгоночный, а $p_1 = 3.8404$ найден из условия, что $\langle \rho \rangle = 1$ при 433 К. Коэффициент $a_1 = -1.6986$ найден по известной энергии индия при 433 К (-230.02 кДж/моль), а $c_1 = 1.2188$ – по величине модуля всестороннего сжатия [11, 15]. В первом варианте расчета потенциала (потенциал EAM-1) электронные вклады в давление и энергию не

a _{in}		Номер инте	рвала <i>і</i> /Границы интервала	$r_i - r_{i+1}, $ Å	
	1/2.55–2.85	2/2.85-3.40	3/3.40-4.20	4/4.20-6.20	5/6.20-6.70
a_{i0}	0.28790207579732D-01	-0.98203137516975D-01	-0.90621046721935D-01	-0.11112447828054D-02	0.00000000000000D+00
a _{ti}	-0.54603308439255D+00	-0.59092823415995D-01	0.62023375183344D-01	-0.12457665288821D-02	0.0000000000000D+00
a ₁₂	0.24961190259093D+02	0.14236783683883D+00	0.46805484048862D+00	-0.44737160225177D-01	0.52088645449744D—01
a ₁₃	0.85353813510338D+03	0.17011298395360D+01	0.31112381194033D+01	-0.32009424179952D-01	0.88419036528623D+00
a _{i4}	0.11256088460076D+05	0.17465714370491D+02	0.88838780767650D+01	0.41180372922851D-01	0.55057929979120D+01
ais	0.71879605953736D+05	0.65150900923425D+02	0.13304057334364D+02	0.15698320932799D+00	0.19068804337084D+02
a ₁₆	0.23839584021068D+06	0.12539762870229D+03	0.12157427940802D+02	0.15547180314791D+00	0.38058816253067D+02
an	0.39286451071906D+06	0.12173795882269D+03	0.68859085644049D+01	0.64700779995440D-01	0.40078402303117D+02
a _{/8}	0.25359827189694D+06	0.47467898456664D+02	0.18665516078792D+01	0.98709117421256D–02	0.17055229658189D+02

Таблица 1. Коэффициенты разложения парного вклада в потенциал ЕАМ индия

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ИНДИЯ

1807

учитывались. Впрочем, на бинодали эти вклады малы; согласно модели свободных электронов (МСЭ), давление электронов даже при 1300 К равно 0.040 ГПа и энергия 1.074 кДж/моль.

Остальные коэффициенты c_2-c_6 найдены по зависимости плотности индия на бинодали от температуры. При расчетах использовали опытные данные по плотности до 1100 К из обзора [7] и до 1300 К из [8]. Значения коэффициентов потенциала погружения в ЕАМ-1 приведены в табл. 2.

Таким образом, для построения потенциала погружения использованы только данные по энергии и сжимаемости жидкого индия вблизи от точки плавления, а также значения плотности вдоль бинодали.

МД-расчет свойств моделей

Структура реального индия ГЦТ – гранецентрированная тетрагональная, с отношением параметров c/a = 1.521. Однако, поскольку нас интересовали преимущественно свойства жидкого индия, то для исходных кристаллических моделей выбрали более удобную для моделирования структуру ГЦК. При молекулярно-динамических (МД) расчетах применяли алгоритм Л. Верле, расчеты вели в режимах NVT и NpT. Свойства моделей в состояниях вдоль бинодали приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, в случае применения потенциала ЕАМ-1 (без учета электронных вкладов) получено хорошее согласие между плотностью моделей и реальными значениями до 1300 К (колонки 2 и 3). Стандартное отклонение между величинами в этих колонках равно всего 0.023 г/см³ (около 0.35%). Получено также очень хорошее согласие с опытом [10] по энергии (колонки 7 и 8 в табл. 3) при всех температурах до 2000 K.

Модуль всестороннего сжатия K_T рассчитывали по зависимости давления от объема модели при постоянной температуре. Он приведен в 9-й колонке табл. 3 в сравнении с опытными данными (10-я колонка). Расчетное значение модуля при 433 К хорошо согласуется с опытом, но при нагревании моделей наблюдается постепенное занижение значений K_T . Этот эффект наблюдался и раньше во многих случаях моделирования жидких металлов. Он объясняется существенным недостатком модели погруженного атома – отсутствием средств влияния на температурные зависимости свойств металла [17].

Температура плавления модели индия при нулевом давлении, определенная методом отогрева, равна 484 К. Эта температура немного выше, чем у реального индия (429.7 К), из-за перегрева, обычного для этого метода.

Таблица 2. Коэффициенты разложения потенциала ЕАМ индия

<i>p</i> ₁			<i>p</i> ₂				
	3.84	404		1.2000)
Без уче	та эл вкла	іектр адов	онных	С учетом электронных вкладов			тронных в
т			n m		п		n
2.21			2.50	2.21		2.00	
Ko	эфф	оици	енты поте	енц	иала погру	же	ния
i	þ) _i	<i>а</i> _{<i>i</i>} , эВ		<i>b_i</i> , эВ		<i>с_і</i> , эВ
1	0.	93	-1.698600		1.218800		1.2188
2	0.	80	-1.692628		-0.170632		0.0000
3	0.	70	-1.6704	46 -0.170632		0.4000	
4	0.	65	-1.6493	83	-0.250632		0.0000
5	0.	50	-1.6368	51	-0.250632		0.0000
6	1.	30	-1.5992	56	-0.250632		0.0000
	Бе	ез уче	та электр	юні	ных вклад	ов	
7	2.	60	-1.5889	08	0.731280		0.7700
8	-	_	0.7367	65	3.06879	95	1.2800
С	учет	ом эл	пектронн	ых і	вкладов по) M	ICЭ
7	2.	60	-1.5889	08	0.73128	0	0.8030
8	-	-	0.7956	93	3.16897	4	1.5000

Основная характеристика структуры жидкого индия — парная корреляционная функция (ПКФ) при 433 К показана на рис. 3. Она получена при моделировании индия с потенциалом EAM-1. Невязка по отношению к дифракционной ПКФ [13, 14] на интервале 2.45–6.70 Å равна 0.040. Эти функции практически совпадают, немного различаясь только высотой первого пика. Аналогично выглядит и сравнение дифракционных [13] и модельных ПКФ при 773 и 973 К (рис. 4).

Невязка между модельными и дифракционными ПКФ остается небольшой даже при 973 К (6-я колонка, табл. 3). Хорошее согласие модельных и реальных ПКФ в широком интервале температур подтверждает адекватность межчастичного потенциала.

Коэффициенты самодиффузии индия рассчитаны по средним значениям квадратов смещений атомов и приведены в 11 колонке табл. 3. Их зависимость от температуры хорошо описывается выражением:

$$D, \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{c} = 5.795 \times 10^{-10} T^{1.7062}.$$
(9)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ИНДИЯ

	Плотность, г/см ³					-Е, кДж/моль		<i>К_Т</i> , ГПа		$D imes 10^5$, см ² /с		
<i>Т</i> , К	Опыт [7]	ЕАМ при <i>p</i> = 0	$\langle \rho \rangle$	<i>р</i> , ГПа	R_g	EAM	Опыт [10]	EAM	Опыт [11, 15]	EAM	[16]	[12]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
298	7.362	7.202	1.025	0.000	_	235.17	237.1	38.9	35.3 [9]	-	_	_
433	7.020	7.020	1.000	0.0035	0.036	229.8	230.02	34.0	34.02	1.70	1.39	1.77
500	6.968	6.973	0.9941	0.000	_	227.93	228.08	_	32.47	2.31	2.20	2.18
600	6.892	6.900	0.9836	< 0.001	0.034	225.18	225.66	_	30.40	3.12	3.44	2.84
700	6.816	6.834	0.9732	< 0.001	_	222.53	222.45	_	28.57	4.40	4.71	3.68
800	6.740	6.761	0.9636	< 0.001	0.062	219.87	220.64	24.1	26.95	5.38	5.99	4.72
900	6.664	6.681	0.9521	0.003	_	217.12	216.93	—	25.51*	6.82	7.30	5.97
1000	6.587	6.612	0.9404	< 0.001	0.056	214.52	214.20	—	24.21*	7.60	8.64	7.43
1100	6.511 6.550 [8]	6.532	0.9332	0.004	_	211.69	211.77	_	23.04*	9.12	—	9.09
1200	6.480 [8]	6.453	0.9182	< 0.001	_	209.20	208.75	15.8	22.0*	10.32	_	10.9
1300	6.410 [8]	6.368	0.9045	-0.004	_	206.51	206.04	—	21.01*	11.66	_	12.9
1500	-	6.198	0.8827	0.0012	_	201.30	200.61	—	19.3*	15.22	_	17.4
2000	-	5.672	0.8017	0.005	_	187.3	187.00	—	16.05*	23.96	_	—
2500	-	5.088	0.7200	0.005	_	173.03	—	4.8	—	36.4	—	—
3000	_	4.618	0.6525	< 0.001	_	159.64	—	—	_	49.1	—	_

Таблица 3. Расчетные свойства индия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ-1

Примечание. Стандартное отклонение в ячейках 4-й колонки возрастает сверху вниз от 0.037 до 0.145 , * – эстраполяция.

Для сравнения в колонке 12 показаны экспериментальные данные [16], измеренные в серии 1958 года (см. рис. 5).

Недавно получены также теоретические оценки [12], основанные на анализе формы автокорреляционной функции скоростей (колонка 13). Они близки к [16] и к результатам МД-расчетов с потенциалом ЕАМ.

Сдвиговая вязкость моделей индия была рассчитана по методу Грина-Кубо через автокорреляционную функцию тензора вязких напряжений. С учетом работ [18, 19] вязкость можно рассчитывать по уравнению:

$$\eta = \frac{V}{10k_{\rm B}T} \int_{0}^{\infty} \left(\sum_{\alpha\beta} \left\langle P_{\alpha\beta}(0) P_{\alpha\beta}(t) \right\rangle \right) dt, \qquad (10)$$

где $\alpha\beta = xx, xy, xz, yx, yy, yz, zx, zy, zz, и k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана. Далее, компоненты тензора



Рис. 3. Парные корреляционные функции индия. Сплошная линия – дифракционная функция [14] при 433 К, маркеры – метод МД с потенциалом ЕАМ. Невязка между ними на интервале 2.5–7.6 Å равна 0.040.



Рис. 4. Парные корреляционные функции индия при 773 и 973 К. Штриховые линии – дифракционные функции [13], маркеры – метод МД с потенциалом ЕАМ; R_g – невязки между ними на интервале 2.25–7.6 Å: 1 - 773 K, $R_g = 0.065$, 2 - 973 K, $R_g = 0.056$.



Рис. 5. Коэффициенты самодиффузии индия: 1 – МД-расчет с потенциалом ЕАМ (уравнение (9)), 2 – данные [16].

$$P_{\alpha\beta} = (\pi_{\alpha\beta} + \pi_{\beta\alpha})/2 - \delta_{\alpha\beta} \left(\sum_{y} \pi_{yy}\right)/3,$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ – символ Кронекера, и

$$\pi_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[\sum_{j} m_{j} v_{j\alpha} v_{j\beta} + \sum_{j} \sum_{k>j} (r_{j\alpha} - r_{k\alpha}) f_{jk\beta} \right].$$

Здесь m_j — масса атома j, $r_{j\alpha}$ и $r_{j\beta}$ — координаты атома j, $v_{j\alpha}$ и $v_{j\beta}$ — компоненты его скорости, $f_{jk\beta}$ — β -компонента силы, с которой атом j действует на атом k. Расчеты проводили прогонами длиной 10000 шагов по времени, величины $P_{\alpha\beta}(t)$ вычисляли на каждом шаге, интегралы (10) рассчитывали на интервалах длиной 4999 шагов по времени. Усреднение путем сдвига расчетного интервала вдоль таблицы данных одного МД- прогона проводилось с использованием 5000 точек входа. Число прогонов составляло обычно 50. Таким образом, значение вязкости в (10) получалось усреднением по 2.25 × 10⁶ значениям. Рас-

Таблица 4. Вязкость моделей жидкого индия на бинодали, сПуаз

<i>Т</i> , К	Вязкость моделей, потенциал EAM-1	Опыт [7]
450	1.84 ± 0.017	1.748
600	1.21 ± 0.10	1.234
800	0.87 ± 0.10	0.951
1000	0.82 ± 0.08	0.813

Примечание. Со значком \pm указаны вероятностные ошибки математического ожидания.



Рис. 6. Вязкость индия: 1 – модели с потенциалом ЕАМ-1, 2 – данные обзора [7].



Рис. 7. Ударная адиабата индия: *1* – опыт [22, 23], *2* – МД-расчет с потенциалом ЕАМ-1, *3* – расчет с потенциалом ЕАМ-2.

четные значения вязкости при температурах 450— 1000 К приведены в табл. 4 и на рис. 6. При всех температурах наблюдается хорошее согласие МДрасчета вязкости с реальными значениями.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОЙ АДИАБАТЫ (УА)

Наряду с моделированием свойств индия при обычных давлениях, интересно провести исследование поведения индия при высоких температурах и давлениях, а именно в условиях ударного сжатия. Уравнение ударной адиабаты (УА) (Гюгонио) имеет вид:

$$\Delta E = (1/2)(p + p_0)(V_0 - V), \tag{11}$$

где ΔE — изменение энергии при переходе из исходного состояния в сжатое, p_0 и V_0 — давление и объем в исходном состоянии, а *p* и *V* — то же в сжатом состоянии [20]. Ударное сжатие компактного индия исследовано в ряде работ [21]. При подборе данных для целей моделирования использованы работы [22, 23]. Экспериментальные точки на адиабате Гюгонио хорошо описываются полиномом 3-й степени ($R^2 = 0.9980$):

$$p, \Gamma\Pi a = 4.0696E + 02Z^3 - 1.3822E + 03Z^2 + + 1.6446E + 03Z - 6.7058E + 02.$$
(12)

где $Z = V_0/V$, $V_0 = 16.356 \text{ см}^3/\text{моль} - исходный мольный объем индия при 298 K, а <math>V$ – объем в данной точке ударной адиабаты (УА). Эта адиабата показана на рис. 7.

Потенциал ЕАМ-1. Неучет электронных вкладов. По форме ударной адиабаты были рассчитаны методом [2, 3, 17] параметры потенциала ЕАМ-1 для сжатых состояний индия ρ_6 , ρ_7 , c_7 , c_8 , *m* и *n* без учета электронных вкладов. Они равны $\rho_6 = 1.30$, $\rho_7 = 2.60$, $c_7 = 0.77$, $c_8 = 1.28$, m = 2.21, n == 2.50 (табл. 2). На рис. 7 показаны расчетные давления моделей индия на УА в сравнении с опытом. В табл. 5 приведены характеристики моделей индия на УА, рассчитанные методом МД с потенциалом ЕАМ-1. Согласие с опытом очень

Ζ	р, ГПа (9)	Δ <i>Е</i> , кДж/моль	<i>Т</i> , К моделей	р _{МД} , ГПа модель	$E_{298}^{0} + \Delta E,$ кДж/моль	Е _{МД} , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7
1.00*	0.90	0.0	298	0.9	-237.1	-235.4
1.10*	7.68	5.71	350	6.51	-231.39	-231.28
1.20*	15.8	21.53	570	14.1	-215.57	-215.91
1.30	25.57	48.26	990	24.14	-188.84	-188.90
1.40	39.45	92.17	1400	39.12	-144.93	-144.69
1.50	59.86	163.18	3000	59.73	-73.92	-73.86
1.60	89.26	273.73	6370	89.64	36.63	36.75
1.70	130.08	438.02	12240	130.7	200.92	200.49
1.80	184.76	671.55	21670	184.21	434.45	435.02
1.90	255.76	990.75	35590	255.3	753.65	753.45

Таблица 5. Свойства моделей индия в условиях ударного сжатия, потенциал EAM-1, $V_0 = 16.356 \text{ см}^3/\text{моль}$

Примечания: * ГЦК структура, $E_{298}^0 = -237.1$ кДж/моль, $Z = V_0/V$.

хорошее. Стандартное отклонение от данных опыта по давлению для жидкого индия (2-я и 5-я колонки табл. 5) равно 0.39 ГПа, а по энергии (6-я и 7-я колонки) — 0.27 кДж/моль. Зависимость температуры в сжатых состояниях от степени сжатия *Z* показана на рис. 8.

Холодное давление. Изотерма давления индия (холодное давление) при температуре 298 К была измерена при давлениях $p \le 67 \ \Gamma \Pi a$ [24] методом сжатия в алмазных ячейках. Эти результаты описываются выражением

$$p = 3K_0 x^{-5} (1 - x) \exp[C_{02} (1 - x)], \qquad (13)$$

где $x = (1/Z)^{1/3}$, $C_{02} = (3/2)(K_0 - 3)$, $K_0 = 39$ ГПа,

 $K_0 = 5.43$. С потенциалом EAM-1 были построены модели индия при 298 К и степенях сжатия *Z* до 1.9. Значения холодного давления (при 298 К)

показаны на рис. 9 в сравнении с экспериментальными данными [24]. Расчетные значения давления очень хорошо согласуются с опытом.

Потенциал ЕАМ-2. Учет электронных вкладов. При проведении расчета УА индия с учетом электронных вкладов в энергию и давление по методу [2, 25] было принято, что давление модели равно сумме давлений ионной подсистемы с новым потенциалом ЕАМ-2 и вклада от электронного газа, а энергия модели также равна соответствующей сумме энергий. Суммарные давление и энергия модели при заданном значении Z должны равняться по-прежнему реальным значениям на УА при том же Z. В связи с этим параметры потенциала ЕАМ-2, относящиеся к сжатым состояниям, должны отличаться от параметров ЕАМ-1. Расчеты параметров проводили методом итераций.

Поскольку сведения о поведении электронного газа в индии у нас отсутствовали, то было ре-



Рис. 8. Температура на ударной адиабате: 1 – потенциал ЕАМ-1, 2 – потенциал ЕАМ-2.



Рис. 9. Изотермы давления индия при 298 К (холодное давление): *1* – опытные данные [24] (выше 67 ГПа – экстраполяция по уравнению (13)), *2* – потенциал EAM-1, *3* – потенциал EAM-2.

шено применить в качестве приближения модель свободных электронов (МСЭ). В этой модели можно использовать два уравнения для числа электронов и их энергии [26]:

$$N_{el} = C \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}, \quad E_{el} = C \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/kT}}.$$
 (14)

В этих уравнениях величина N_{el} – число электронов, є и μ – энергия и химический потенциал электронов. В модели свободных электронов коэффициент $C = 4\pi (2m)^{3/2} V/h^3$, где m – масса электрона, V – объем металла и h – постоянная Планка. Эти уравнения обычно хорошо выполняются для простых жидких металлов, структура которых изотропна. Задав N_{el} , объем V и температуру T, можно найти из первого уравнения величину μ , а потом из второго уравнения – энергию электронов E_{el} . При невысоких температурах из этих уравнений получается известное решение А. Зоммерфельда. Обычно при расчетах используют не саму величину E_{el} , а ее инкремент $E_{eT}(T) = E_{el}(T) - E_{el}(298 \text{ K})$, который при T = 298 K обращается в нуль.

В результате итерационного подбора были приняты следующие оптимальные значения коэффициентов потенциала погружения в EAM-2: $\rho_7 = 2.60, m = 2.21, n = 2.0, c_7 = 0.803, c_8 = 1.50$ (табл. 2). С применением потенциала EAM-2 были рассчитаны свойства моделей на УА. Они приведены в табл. 6. Как видно из таблицы, сумма давлений модели и электронного газа в точках на УА (7 колонка) хорошо согласуются с давлением на УА (2 колонка). Соответственно, сумма энергий модели и электронного газа (11 колонка) близки к энергии на УА (8 колонка). Согласие не-

Ζ	<i>р</i> , ГПа (7)	Δ <i>Е</i> , кДж/моль	<i>Т</i> , К моделей	<i>р</i> , ГПа моделей	<i>р_{еТ,}</i> ГПа	<i>р</i> + <i>p_{eT}, ГПа</i>	$E_{298}^{0} + \Delta E,$ кДж/моль	<i>Е_{еТ},</i> кДж/моль	Е _{МD} , кДж/моль	$E_{ m MD}+E_{eT},$ кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.00*	0	0	298	0.90	0	0.90	-237.1	0	-235.4	-235.4
1.10*	7.68	5.71	350	6.51	0.001	6.51	-231.39	0.020	-231.28	-231.26
1.20*	15.8	21.53	570	14.15	0.006	14.16	-215.57	0.132	-215.00	-214.87
1.30*	25.57	48.26	990	24.37	0.025	24.39	-188.84	0.473	-188.79	-188.32
1.40	39.45	92.17	1350	39.52	0.050	39.57	-144.93	0.875	-145.65	-144.78
1.50	59.86	163.18	2780	60.07	0.225	60.29	-73.92	3.681	-77.98	-74.30
1.60	89.26	273.73	5540	88.94	0.919	89.86	36.63	14.10	21.76	35.86
1.70	130.08	438.02	9890	127.45	2.980	130.43	200.92	43.00	158.28	201.26
1.80	184.76	671.55	15760	176.84	7.63	184.47	434.45	103.96	330.54	434.50
1.90	255.76	990.75	23220	23940	16.47	255.51	753.65	212.66	541.34	754.00

Таблица 6. Свойства моделей индия в условиях ударного сжатия, потенциал EAM-2, $V_0 = 16.356 \text{ см}^3/\text{моль}$

Примечания: * ГЦК-структура, $E_{298}^0 = -237.1$ кДж/моль, $Z = V_0/V$.

сколько ухудшается для твердого индия, для которого потенциал EAM работает хуже.

Результаты расчетов для температуры на адиабате показаны на рис. 8. Заметная разница между температурами в случаях EAM-1 и EAM-2 наблюдается лишь при Z > 1.5. При Z = 1.9 учет электронных вкладов по МСЭ приводит к понижению температуры на ~35%. Знание фактической температуры на УА было бы очень полезно для анализа поведения электронного газа. Поэтому опыты по ударному сжатию под действием импульса лазера с одновременным измерением температуры [27–29] очень перспективны.

Холодное давление при учете потенциала ЕАМ-2. Аналогично случаю потенциала ЕАМ-1, можно рассчитать график холодного давления (изотерму при 298 К) моделей индия, используя потенциал ЕАМ-2. Эта изотерма показана на рис. 9. Хотя опытные данные получены только до 67 ГПа, хорошее согласие расчетного давления с аппроксимантой (9) наблюдается до 160 ГПа.

Случай индия уникален в том смысле, что потенциалы EAM-1 и EAM-2, рассчитанные по форме УА, хорошо описывают и график холодного давления. Анализ других случаев показывает, что такое согласование данных при сильно отличающихся температурах — довольно редкое явление [17].

Нанокластеры индия. Анализ поверхностных свойств нанокластеров методом МД проводился ранее в ряде работ ([30-32] и др.). В частности, проводилась проверка применимости к нанокластерам макроскопических уравнений термодинамики (уравнения Лапласа для давления, формулы Толмена для зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности, уравнения Кельвина для давления пара). В [30] исследовали методом МД нанокластеры с потенциалом Леннард-Джонса, а в [31] – нанокластеры серебра, построенные с потенциалом ЕАМ [5], а также методом ab initio. В [32] был исследованы нанокластеры Ar, а также Ag, Fe и Zn с потенциалами ЕАМ. Обычная погрешность расчета поверхностного натяжения металлических кластеров методом МД с потенциалами ЕАМ составляет ~15-25% (Li, [33], Sn [34]), причем в сторону как завышения, так и занижения.

Методом МД значительно проще определять не поверхностное натяжение σ , а избыточную энергию поверхности *h*. В силу термодинамического соотношения

$$\sigma = h + Td\sigma/dT \tag{15}$$

можно было бы ожидать, что $\sigma < h$ (поскольку обычно $d\sigma/dT < 0$), причем разница между σ и h должна быть невелика. В [31] величины σ и h оценивали для моделей кристаллических кластеров Ад приближенным образом, по изменению пара-



Рис. 10. Зависимость удельной энергии нанокластеров индия *Е*/*N* (эВ/атом) от размеров кластера *N*. Расчет по данным табл. 7.

метра решетки. Для кластеров Ag размером от 13 до 249 атомов при расчетах методом *ab initio* (SI-ESTA) отклонения σ от *h* были невелики (разница в несколько процентов) и знакопеременны, а при расчетах методом MД с потенциалом EAM из [5] величина σ при всех размерах кластеров Ag от 249 до 5233 атомов была на несколько процентов больше, чем *h* [31]. Это означает, что либо применяемые методы оценки поверхностных свойств кластеров неточны, либо не выполняется соотношение (15) для нанокластеров.

В соответствии с [32], энергию *Е* нанокластера с *N* атомами можно записать в виде

$$E = aN + bN^{2/3}$$
, или $E/N = a + bN^{-1/3}$. (16)

В [32] показано, что для Ar, Ag, Fe и Zn зависимость E/N от $N^{-1/3}$ действительно спрямляется в этих координатах с высокой точностью. Для кластеров Ag при 0 К из [31] экстраполяция величин h и σ на макроскопический размер при 0 К по правилу $N^{-1/3}$ (16) дает близкие значения: h = 1.00 и $\sigma = 1.04$ Дж/м², причем фактическое значение для Ag $\sigma = 1.34$ Дж/м² [29]. В работе [32] такая экстраполяция с другим потенциалом ЕAM дает при 0 К для серебра h = 0.84 Дж/м². Отсюда видно, что из-за расчетных неточностей метод MД не позволяет решить однозначно вопрос о соотношении между σ от h.

Аналогично [32], можно построить серию икосаэдрических нанокластеров Маккея с потенциалом ЕАМ-1 индия и исследовать их поведение в различных условиях. Значения энергии этих нанокластеров были рассчитаны методом МД при 433 К и приведены в табл. 7. Зависимость (16) выполняется и для нанокластеров индия, причем a = -2.3841 эВ/атом = -230.02 кДж/моль, а b == 1.3654 эВ/атом^{2/3} (см. рис. 10).

Величина *а* совпадает с удельной энергией жидкого индия при 433 К (-230.02, см. табл. 3).

N	<i>Е</i> , эВ	$N^{-1/3}$	E/N	$E_{\rm surf}$, эВ	$S_{\rm s}, {\rm \AA}^2$	$E_{ m surf}/S_{ m s},$ мДж/м ²	$S_{\rm s}^*, { m \AA}^2$	<i>E</i> _{surf} / <i>S</i> [*] , мДж/м ²
13	-23.453	0.42529	-1.80408	7.55	96.116	1258	95.82	1262
55	-111.268	0.26295	-2.02305	19.75	411.783	768.3	408.0	775.4
147	-312.473	0.18948	-2.12567	38.03	972.396	626.6	939.4	648.6
309	-674.523	0.14792	-2.18292	62.41	1676.85	596.3	1638	610.4
561	-1244.84	0.12125	-2.21897	92.88	2642.82	563.0	2569	579.2
923	-2071.25	0.10271	-2.24404	129.44	3815.09	543.6	3686	562.6
1415	-3201.74	0.08907	-2.26271	172.09	5087.95	541.9	4968	555.0
2869	-6563.78	0.07038	-2.28783	275.69	8482.68	520.7	8213	537.8
5083	-11712.0	0.05816	-2.30415	403.65	12528.1	516.2	12151	532.2
∞	—	—	-2.3841	—	—	458.9	—	474.5

Таблица 7. Поверхностные свойства кластеров индия при 433 К

Коэффициент же *b* отвечает за поверхностную энергию кластеров [32].

В наших обозначениях поверхностная энергия кластера равна $E_{\rm surf} = b N^{2/3}$. Эти величины для кластеров с размерами 13 ≤ N ≤ 5083 приведены в табл. 7. Чтобы провести сравнение с поверхностным натяжением σ, оценим поверхность кластеров, полагая ее равной сумме S_s пловнешних граней поверхностных шалей симплексов Делоне [32]. В табл. 7 приведены значения S_s и удельной поверхностной энергии кластеров $E_{\text{surf}}/S_{\text{s}}$. График величины S_{s} также спрямляется в координатах $S_{\rm s} - N^{-1/3}$ при N > 145(см. рис. 11). Предельное значение отношения $E_{\text{surf}}/S_{\text{s}}$ при $N \rightarrow \infty$ равно 458.9 мДж/м².

Реальное значение поверхностного натяжения индия при 433 К известно с разбросом: 560 [35], 595 [36], 556 [37], 572 мДж/м² [8]. Как видно из табл. 7, удельная поверхностная энергия индия $E_{\text{surff}}/S_{\text{s}}$ в пределе $N \rightarrow \infty$ ниже реальной величины



Рис. 11. Зависимости удельной энергии поверхности (Дж/м²) от размеров кластера: 1 - с учетом площади поверхности S_s , 2 - с учетом скорректированной площади поверхности S_s^* . Расчет по данным табл. 7.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

 σ на ~20%. Аналогичное занижение поверхностной энергии по отношению к величине σ было получено для кластеров Ag в [32].

Одной из причин этого занижения могло бы быть завышение поверхности кластеров, образованной поверхностными гранями симплексов Делоне, из-за своей естественной негладкости по типу черепичной крыши. При проверке этой возможности каждая грань симплексов, выходящая на поверхность кластера, поворачивалась перпендикулярно к вектору, соединяющему эту грань с центром масс кластера. Новая сумма пло-

щадей граней симплекса (повернутых) S_s^* оказалась ниже исходной в среднем всего на 3–4% (см. табл. 7). На соответствующую долю увеличивается при этом удельная поверхностная энергия (см. рис. 11). Очевидно, этот эффект составляет лишь небольшую часть расхождения между *h* моделей и σ реального индия.

Другая причина связана с тем, что, возможно, не сохраняется линейная зависимость удельной поверхностной энергии от $N^{-1/3}$ в интервале размеров кластера $N^{-1/3} < 0.06$. Наконец, причина расхождений может быть связана с формой потенциала EAM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МД моделирование жидкого индия проведено в настоящей работе, видимо, впервые. Результаты моделирования являются весьма показательными с точки зрения применимости потенциалов ЕАМ. Почти все рассмотренные выше свойства индия очень хорошо описываются предложенным потенциалом ЕАМ. Удалось даже получить высокую степень согласованности при описании ударной адиабаты и изотермы холодного давления единым потенциалом. Такая согласованность пока не достигалась в случае калия, рубидия, алюминия, железа, никеля, олова и др. [17]. В этом смысле индий выделяется из целого ряда других металлов. Очень вероятно, что такие же хорошие результаты могут быть получены при моделировании других свойств индия, не рассмотренных в этой статье.

Возникает вопрос, нельзя ли для металлов, рассмотренных в [17], добиться иным выбором потенциалов EAM лучшей согласованности результатов, полученных по форме ударной адиабаты и по форме изотермы холодного давления. Если такая задача будет решена, то это будет означать многозначность выбора потенциалов EAM, причем не тривиальную многозначность, связанную с эквивалентными комбинациями парного вклада в потенциал EAM и потенциала погружения. Пример такой неоднозначности был отмечен в случае нескольких парных потенциалов лития [38].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Schommers W. // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
- 2. *Belashchenko D.K.* Liquid Metals. From Interparticle Potentials to the Properties, Shock Compression, Earth's Core and Nanoclusters. Nova Science Publ. N.Y. 2018.
- 3. Белащенко Д.К. // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
- 4. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 6. С. 3.
- Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. 1984. V. B 29. P. 6443.
- Baskes M.I., Chen S.P., Cherne F.J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 104107.
- 7. *Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. V. 41. № 3. P. 033101-16.
- 8. Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А. // Перспективные материалы. 2011. № 3. С. 46.
- 9. Данные на сайте: www.webelements.com.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ /Под ред. В.П. Глушко. Т. 3. М.: Наука, 1981 г.
- Almond D.P., Blairs S. // J. Chem. Thermodyn. 1980.
 V. 12. P. 1105.
- Patel A.B., Bhatt N.K. // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 1951. 020003.
- Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.

- 14. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 400.
- Li Huaming, Sun Yongli, Mo Li. // AIP Advances. 2015. V. 5. 097163.
- Careri G., Paoletti A., Vicentini M. // Nuovo cimento. 1958. V. 10. № 6. P. 1088.
- 17. Белащенко Д.К. // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1.
- Daivis P.J., Evans D.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 541.
- Lee S.H., Chang T. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. P. 1590.
- 20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
- 21. Данные на сайте: http://www.ihed.ras.ru/rusbank/.
- 22. *Marsh S.P.* (Ed.). LASL Shock Hugoniot Data (Univ. California Press, Berkeley, 1980)
- 23. Al'tshuler L.V., Bakanova A.A., Dudoladov I.P. et al. // J. Appl. Mech. Techn. Phys. 1981. V. 22. P. 145.
- 24. Schulte O., Holzapfel W.B. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 2. P. 767.
- 25. Белащенко Д.К. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 697.
- 26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: ГИТТЛ, 1951.
- 27. *Ozaki N., Tanaka K.A., Ono T. et al.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. № 4. P. 1600.
- 28. Koenig M., Henry E., Huser G. et al. // Nucl. Fusion. 2004. V. 44. S208.
- 29. *Qiao Z., Yan L., Cao Z., Xie Y. //* J. Alloys and Compounds. 2001. V. 325. P. 180.
- Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
- 31. Medasani B., Park Y.H., Vasiliev I. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 235436.
- 32. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 517.
- Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 8960.
- Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. 064202.
- 35. White D.W.G. // Met. Trans. 1972. V. 3. P. 1933.
- 36. *Sageman D.R.* Surface Tension of Molten Metals Using the Sessile Drop Method: Dissertation. Iowa State University. 1972.
- 37. Physical constants of pure Indium // Indium Corp.
- 38. *Canales M., Padro J.A., Gonzales L.E., Giro A. //* J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 19. P. 3095.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:541.64

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ (1-(ГИДРОКСИИМИНО)-2-ФЕНИЛТРИМЕТИЛЕНА) В ОБЛАСТИ *T* → 0 ДО 460 К

© 2021 г. Н. Н. Смирнова^{*a*}, А. В. Маркин^{*a*,*}, Н. В. Абарбанель^{*a*}, С. С. Сологубов^{*a*}, О. Н. Голодков^{*b*}, Д. В. Анохин^{*b*}, Е. О. Перепилицина^{*b*}

^а Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская область, Россия

*e-mail: markin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методами прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости аморфного поли (1-(гидроксиимино)-2фенилтриметилена) в диапазоне 7—460 К, определены термодинамические характеристики его расстеклования. По полученным экспериментальным данным вычислены стандартные термодинамические функции C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \to 0$ до 415 K, а также стандартная энтропия образования полимера при T = 298.15 К. Проведено сравнение термодинамических свойств полистиролоксима и изученного ранее полистиролкетона.

Ключевые слова: полистиролоксим, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453721120219

Повышенный интерес к синтезу и изучению полимеров и сополимеров, содержащих в макромолекулах оксимные группы (полиоксимы), объясняется возможностью использования их в различных областях промышленности и аналитической химии [1]. Оксимные группы обладают значительной способностью к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет применять полиоксимы в качестве сорбентов для извлечения и концентрирования тяжелых металлов или очистки некоторых типов промышленных сточных вод [2-5]. Они могут быть использованы для решения различных медико-биологических задач [6-9] и для получения разнообразных технологически важных продуктов методом химической модификации [10]. Изделия из некоторых полиоксимов могут быть утилизированы при воздействии ультрафиолетового облучения, что важно с точки зрения экологической очистки окружающей среды [11]. Основной и эффективный способ их получения - оксимирование полимеров, содержащих кетогруппу (поликетонов) [12, 13]. Однако набор выпускаемых промышленностью таких полимеров ограничен, поэтому актуальным является поиск новых поликетонов и методов синтеза из них полиоксимов.

К настоящему времени имеются данные исследований структуры и стереохимии различных полиоксимных соединений [14—18], изучены поверхностные энергетические характеристики пленок полиоксимов с различной молекулярной массой. Однако изучение термодинамических свойств полиоксимов практически не проводилось. В литературе упоминается изучение методом ДСК температур физических превращений полиолефиноксимов [1, 10], неамфифильных гиперразветвленных полиоксимов [19].

Цель настоящей работы — калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости поли (1-(гидроксиимино)-2-фенилтриметилена) (далее полистиролоксима) в области 7— 460 К, определение характеристик физических превращений в изученной области температур, вычисление стандартных термодинамических функций в области от $T \rightarrow 0$ до 415 К, а также стандартной энтропии образования полимера при T = 298.15 К. Сопоставление термодинамических свойств полистиролоксима и изученного ранее полистиролкетона.



Схема 1. Схема синтеза полистиролоксима.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Образец полистиролоксима (ПСО) был синтезирован в Институте проблем химической физики по реакции оксимирования поликетона согласно схеме 1 [20].

Структура синтезированного ПСО была подтверждена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также элементным анализом [20]. Отсутствие сигналов в спектре ЯМР ¹³С, относящегося к кетогруппе исходного поликетона, и наличие в ИК-спектре полос поглощения, приписываемых полученному полимеру, указывают на полную конверсию кетогруппы в оксимную.

Молекулярно-массовые характеристики ПСО определяли методом гель-проникающей хроматографии при T = 343 К на жидкостном хроматографе "Waters GPCV"2000" (элюент — раствор 0.5% LiCl в N-метилпирролидоне, скорость подачи элюента — 1 мл мин⁻¹), дополнительно снабженном детектором светорассеяния "DAWN HE-LEOS II" (фирмы "Wyatt"), с колонкой PLgel 5 мм MIXED-С. Установлено, что среднечисловая молекулярная масса полимера составила 1600, полидисперсность — 1.6.

Эксперименты по порошковому большеугловому рентгеновскому рассеянию были проведены на дифрактометре Xenocs с генератором GeniX3D ($\lambda = 1.54$ Å), формирующим пучок размером 300 × × 300 мкм. Двумерные дифрактограммы регистрировались при помощи детектора Pilatus 300k, установленного на расстоянии около 9 см от образца. Модуль волнового вектора s ($s = 2 \sin \theta/l$, где θ – угол Брегга) калибровали, используя семь дифракционных порядков от образца бегената серебра.

На дифрактограмме ПСО кристаллические пики отсутствуют, видны лишь два аморфных максимума с характерным межмолекулярным расстоянием 10.4 и 4.75 Å.

По полученным калориметрическим данным также установлено, что изученный ПСО был аморфным. Полимер представлял собой белый тонкодиспергированный порошок.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость ПСО в области 6.95–345.91 К измерена по известной методике [21] с использованием авто-

матизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3, сконструированного и изготовленного в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области) [22]. Все измерения автоматизированы и управляются компьютерно-измерительной системой, включающей персональный компьютер, аналого-цифровой и цифроаналоговый преобразователи, а также коммутатор напряжений. Подробное описание конструкции калориметра и методики измерений опубликовано, например, в работах [21, 22]. Поверку надежности работы калориметрической установки определяли посредством измерения теплоемкости эталонного образца меди марки "ос.ч. 11-4". Отклонения полученных значений C_p° меди от паспортных данных составляют ±2% в интервале 6-15 К, не превышают $\pm 0.5\%$ интервале 15-80 К и составляют $\pm 0.2\%$ в области T > 80 К. Кроме того, нами измерена C_p° эталонной бензойной кислоты марки "K–3" в области 6–350 К. Отклонения значений C_p° от паспортных значений не превышают $\pm 1.5\%$ в интервале 6–15 К, $\pm 0.5\%$ в области 15-80 К и ±0.3% в области 80-350 К. Таким образом, использованная нами калориметрическая установка и методика измерений позволяют определять теплоемкости веществ с относительной стандартной неопределенностью $u_{\rm r}(C_{\rm p}^{\circ}) = 0.02$ в области температур 6–15 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15–80 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в температурной области 80–350 К; стандартная неопределенность u(T) = 0.01 К.

Для исследования температурной зависимости теплоемкости в области 312-460 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH Gerätebau, Германия) [23]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в работах [23, 24]. Калибровка калориметра осуществлялась посредством измерений термодинамических характеристик плавления н-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. Измерения теплоемкости проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона. Установлено, что используемый калориметр позволяет определять теплоемкости веществ в указанном диапазоне температур с относительной стандартной неопределенностью $u_r(C_p^\circ) = 0.02, u(T) = 0.5$ К.

В калориметрические ампулы БКТ-3 и ДСК помещали соответственно 0.1735 и 0.0397 г ПСО. Теплоемкость вещества составляла 20–50% от суммарной теплоемкости ампулы с веществом во всем интервале температур. Усреднение экспериментальных точек в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили с помощью степенных и полулогарифмических полиномов по специальным компьютерным программам так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от



Рис. 1. Относительное отклонение экспериментальных значений теплоемкости полистиролоксима от усредняющей кривой: *С*_{*p*, ₅ксп, *C*_{*p*, _{сглаж} – экспериментальные и сглаженные значения теплоемкости соответственно.}}

сглаженной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ приведено на рис. 1, видно, что в областях, где отсутствуют какие-либо превращения изученного соединения, отклонения не превышали ±1.5% в интервале 7–20 K, ±0.5% – в интервале 19–80 K, ±0.3% – в области 80–400 K.

Термическая устойчивость ПСО была исследована с помощью термомикровесов TG 209 F1 Iris (NETZSCH Gerätebau, Германия) в атмосфере аргона в области 300–500 К. Прибор позволяет фиксировать изменение массы до 0.1 мкг. Средняя скорость нагрева тигля с веществом составляла 5 К/мин. Методика проведения ТГ-анализа стандартная, согласно NETZSCH Software Proteиs. Установлено, что температура начала разложения исследуемого полимера составила 420 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Перед началом измерений теплоемкости в БКТ-3 калориметрическую ампулу с образцом ПСО охлаждали от комнатной температуры до ~6.5 К. Экспериментальные значения теплоемкости приведены в табл. 1 (серии 1, 2 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра, серия 3 – с использованием ДСК). Сглаженная кривая $C_p^{\circ} = f(T)$ вместе с экспериментальными значениями приведена на рис. 2а. В процессе нагревания от 6.5 до 400 К температурная зависимость теплоемкости плавно возрастает с ростом температуры (рис. 2а, участок АВ). Начиная с 400 К, наблюдается более резкое возрастание C_p° , что связано с расстеклованием образца (рис. 2а, участок ВС), практически сразу же после

расстеклования (T = 420 K) наблюдается его разложение (рис. 2a, участок CD).

Нами проведено сопоставление верхнего предела термической устойчивости и теплоемкостей изученного в настоящей работе образца ПСО и полистиролкетона (ПСК), изученного ранее [25]; температурная зависимость теплоемкости последнего представлена на рис. 26. Замена кетогруппы на оксимную значительно снижает верхний предел термической устойчивости ПСО по сравнению с ПСК. Температура термического разложения ПСО на 100 К ниже, чем ПСК. Теплоемкость исходного частично кристаллического ПСК монотонно увеличивается в области 5–360 К (рис. 26, кривая АВ). Далее в интервале 360-430 К (рис. 26, кривая BG) рост несколько ускоряется из-за расстеклования аморфной части полимера. Этот эффект наблюдается в широком интервале температур (~70 К), что авторы связывают с вероятным влиянием кристаллической части сополимера [25]. В интервале 490-550 К имеет место аномальный рост теплоемкости, что связано с плавлением кристаллической части ПСК (рис. 26, кривая DER), рост теплоемкости при T > 570 K обусловлен разложением ПСК (рис. 26, участок RM). Авторами [25] сделана оценка степени кристалличности изученного ими образца ПСК ($\alpha = 43\%$). По данным работы [25] при охлаждении расплава

от $T \sim 555$ К до $T < T_g^0$ ПСК переохлаждался и стекловался в интервале 360—390 К, авторами работы была изучена теплоемкость ПСК и в аморфном состоянии. Таким образом, изученный в данной работе ПСО находился в аморфном состоянии, а ПСК находился как в аморфном, так и частично кристаллическом состоянии [25]. Теплоемкость ПСО всюду выше теплоемкости ПСК, различия составляют от 3 до 15%, в области до 100 К

СМИРНОВА и др.

Т. К Т. К Т. К C_n° Т. К Т. К Т. К C_p° C_p° C_p° C_p° C_p° 35.87 127.42 80.60 131.1 310.55 191.8 372.5 Серия 1 53.28 218.56 232 6.95 0.687 55.69 37.68 130.01 81.98 221.70 133.1 313.92 193.9 375.5 233 7.52 225.20 0.832 58.24 39.42 132.60 83.39 135.3 317.25 196.5 378.5 235 8.20 1.08 60.65 41.27 135.24 84.84 228.40 137.5 320.55 198.0 381.5 238 8.96 1.36 63.57 43.38 137.85 231.40 139.5 323.83 200.2 384.5 86.12 239 1.65 44.83 140.45 87.92 232.80 140.2 327.07 202.2 387.5 9.60 65.62 241 89.55 10.35 2.04 69.08 47.45 143.19 235.40 141.9 330.28 205.2 390.5 243 11.05 2.43 70.55 48.50 145.67 91.06 237.60 143.3 333.46 207.3 393.5 245 11.80 2.84 72.92 50.19 148.29 92.37 240.34 144.8 336.61 208.8 396.5 247 12 49 3.22 75.62 52.04 150.91 94.04 243.06 145.8 339 74 210.4 399.5 251 13.31 3.67 78.54 54.11 153.53 95.71 245.80 147.5 342.84 212.8 402.5 256 14.04 4.14 80.95 55.67 156.15 97.40 248.56 149.7 345.91 215.1 405.5 262 14.83 4.70 83.27 57.23 158.77 98.63 251.32 151.4 Серия 3 408.5 268 15.74 5.301 161.40 100.1 254.09 152.9 312.5 411.5 Серия 2 191 275 101.6 256.15 16.44 5.882 79.21 55.33 164.03 154.0 315.5 194 414.5 284 103.1 259.69 318.5 197 17.13 6.313 80.63 55.38 166.66 156.0 417.5 301 17.87 6.885 82.49 56.67 169.29 104.6 262.42 158.4 321.5 199 420.5 323 7.303 171.93 105.9 265.16 159.9 18.41 84.30 57.72 324.5 201 423.5 325 19.30 7.917 86.07 59.04 174.56 107.1 267.91 161.8 327.5 202 426.5 325 270.65 19.95 8.418 87.80 60.00 177.25 108.8 163.6 330.5 204 429.5 322 179.89 110.0 273.40 432.5 20.42 8.778 89.78 61.16 165.0 333.5 206 318 21.92 9.848 93.20 62.99 182.52 111.3 276.15 167.5 336.5 208 435.5 310 112.9 278.89 339.5 438.5 24.31 11.80 96.64 64.69 185.17 169.0 210 298 26.65 13.94 99.18 66.30 187.81 113.6 281.63 170.5 342.5 212 441.5 286 29.00 16.20 101.72 67.56 191.60 115.8 284.37 172.4 345.5 214 444.5 277 31.22 18.19 104.26 68.83 194.67 117.7 287.09 174.7 349.1 216 447.5 267 119.1 33.79 20.46 106.82 70.11 197.31 289.81 176.2 351.5 218 448.5 277 109.37 36.25 22.69 71.10 199.95 120.8 292.52 178.4 354.5 220 449.6 255 72.39 202.59 122.4 295.21 180.7 357.5 38.63 24.63 111.94 222 452.5 239 297.90 41.18 26.74 114.51 73.87 205.24 123.4 182.2 360.3 224 455.5 204 43.47 28.59 117.08 75.05 207.89 124.9 300.63 184.6 363.5 226 457.5 118 45.92 30.47 119.66 76.50 210.55 126.5 303.73 186.8 366.5 228 458.5 76 48.45 32.35 122.24 77.76 213.22 128.3 307.15 189.2 369.5 230 459.5 25 50.75 34.05 124.83 79.23 215.88 129.8

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) полистиролоксима $M(C_3H_9ON) = 147.173$ г/моль, $p^\circ = 0.1$ МПа

Примечание. Стандартные неопределенности u(p) = 10 кПа, u(T) = 0.01 К. Относительная стандартная неопределенность $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в области температур 6.95–14.83 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.005$ в интервале температур 15.74–83.27 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.002$ в области температур 79.21–345.91 К, $u_r(C_p^\circ) = 0.02$ в интервале температур 312.5–459.5 К (ДСК). Серия 3 – приведено каждое третье значение теплоемкости.


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости полистиролоксима (а) и полиэтиленкетона (ПЭК)(б); а: AB – стеклообразного, BC – в области расстеклования, CD – в области термического разложения; б: ABGD – частично кристаллический образец (AB – аморфная часть сополимера в стеклообразном состоянии, GD – аморфная часть в высокоэластическом состоянии, BG – в интервале расстеклования аморфной части частично кристаллического сополимера), DER – кажущаяся теплоемкость в области плавления кристаллической части сополимера, R – расплав, RM – кажущаяся теплоемкость в интервале разложения сополимера; ACN – кристаллический, AC – стеклообразный аморфный образец; HP – полимер в высокоэластическом состоянии, PR – расплав, BH – в интервале расстеклования

значения теплоемкости ПСК и ПСО близки, что можно объяснить схожей структурой полимеров.

Термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. Полученные данные позволили оценить термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПСО (табл. 2). Температуру стеклования ($T_g^0 = 415$ K), температурный интервал расстеклования и увеличение теплоемкости при расстекловании определяли графически. За температуру начала расстеклования приняли температуру начала аномальной зависимости теплоемкости от температуры от нормального хода (рис. 2а, участок ВС), что на 20 К ниже T_g^0 ; за температуру окончания расстеклования приняли температуру начала его разложения. Конфигурационную энтропию (S_{conf}^0) рассчитывали по предложенному в работе [26] уравнению:

$$S_{\rm conf}^0 = \Delta C_g^{\rm o}(T_{\rm g}^0) \ln T_{\rm g}^0 / T_2, \qquad (1)$$

где T_2 — температура Кауцмана [27], для полимеров отношение $T_{\rm g}^0/T_2 \approx 1.29$ [26]. Важным об-

Полимеры	ΔT , K	$(T_{\sigma} \pm 1), \mathrm{K}$	$\Delta C_p^{\circ}(T_{\rm g})$	$S_{ m conf}^0$	Ссылка
		0	Дж/(К	моль)	
Полистиролоксим					
$(C_9H_9NO)_n$	394-420	415	65	16	Настоящая работа
Полистиролкетон					
$(C_9H_8O)_n$	361-380	373	45	11	[25]

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния ПСО и ПСК при $p^\circ = 0.1$ МПа

стоятельством является то, что значение S_{conf}^0 приблизительно равно $S^0(0)$. Это дает возможность оценки абсолютных значений энтропии аморфных полимеров по третьему началу термодинамики с учетом нулевой энтропии – остаточное значение энтропии при 0 К.

Авторами [25], используя те же методики расчетов, что и в настоящей работе, были определены термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния полностью аморфного ПСК, которые также представлены в табл. 2. Видно, что, несмотря на более высокую термическую устойчивость ПСК, температура расстеклования его значительно ниже, чем у ПСО. Как и следовало ожидать, изменение теплоемкости при температуре расстеклования ПСО выше, чем у ПСК, так же как и конфигурационная энтропия. Это согласуется с правилом Вундерлиха [28], согласно которому увеличение теплоемкости при расстекловании бусинок полиме-(наименьших частиц, способных pa Κ самостоятельному движению при расстекловании – является величиной практически постоянной и равной $11.7 \pm 0.7 \, \text{Дж}/(\text{К моль бусинок}))$, что соответствует большему количеству условных бусинок в ПСО по сравнению с ПСК в повторяющихся звеньях полимеров.

Стандартные термодинамические функции. По полученным экспериментальным данным были вычислены стандартные термодинамические функции изученного полимера (табл. 3). Теплоемкость от 7 до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая:

$$C_p^{\circ} = nD(\theta_{\rm D}/T), \qquad (2)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, n = 1 и $\theta_D = 81.4$ К – специально подобранные параметры. С этими параметрами уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p° исследуемого образца в интервале 7–11 К с погрешностью $\pm 1.7\%$. Энтальпию $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ и энтропию

 $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$ нагревания вычисляли интегрированием зависимостей C_{p}° от T и ln T соответственно, а энергию Гиббса — по значениям энтальпии и энтропии:

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - -T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)].$$
(3)

Детали расчета функций подробно описаны в работе [29].

Стандартные энтропия образования и синтеза ПСО. Стандартную энтропию образования ПСО при T = 298.15 К рассчитали с учетом значений его энтропии нагревания (табл. 3) и нулевой энтропии, приравненной к конфигурационной энтропии (табл. 2), и абсолютных энтропий соответствующих простых веществ С(гр.), $H_2(r)$, $O_2(r)$ и $N_2(r)$ [30] при T = 298.15 К.

Полученное значение соответствует уравнению:

$$9C(rp.) + 4.5H_{2}(r) + 0.5O_{2}(r) + 0.5N_{2}(r) \rightarrow \rightarrow C_{9}H_{9}NO(ct.),$$
(4)

где гр. – графит, г – газ, ст. – аморфное стеклообразное состояние.

Полученные и литературные данные также позволили рассчитать стандартную энтропию синтеза ПСО (по реакции поликонденсации ПСК с NH₂OH). Принимали, что этот процесс описывается уравнением:

$$[C_9H_8O](ct.) + NH_2OH(\kappa p.) \rightarrow \rightarrow [C_9H_9NO](\kappa p.) + H_2O(\pi),$$
(5)

здесь кр. – кристаллическое состояние, ж – жид-кость.

$$\Delta_r S^0(298.15) = 33.5 \pm 1.2 \ \text{Дж}/(K \text{ моль}).$$

Энтропию реакции ($\Delta_r S^0$) рассчитали по абсолютным энтропиям H₂O [31], H₂NOH [31], ПСК [25] и ПСО (табл. 2 и 3).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Т, К	$C_p^{\circ}(T),$ Дж/(К моль)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0),$ кДж/моль	<i>S</i> °(<i>T</i>) − <i>S</i> °(0), Дж/(К моль)	-[<i>G</i> °(<i>T</i>) - <i>H</i> °(0)], кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.264	0.000330	0.0881	0.000110
7	0.699	0.00125	0.240	0.000422
10	1.86	0.00490	0.660	0.00171
15	4.794	0.02120	1.941	0.007911
20	8.455	0.05426	3.819	0.02212
25	12.46	0.1060	6.112	0.04677
30	17.05	0.1797	8.787	0.08388
35	21.57	0.2764	11.76	0.1351
40	25.80	0.3950	14.92	0.2018
45	29.75	0.5339	18.19	0.2845
50	33.49	0.6921	21.52	0.3838
60	40.77	1.063	28.27	0.6326
70	48.08	1.508	35.10	0.9494
80	55.05	2.024	41.98	1.335
90	61.21	2.606	48.83	1.789
100	66.62	3.246	55.57	2.311
110	71.61	3.937	62.15	2.900
120	76.59	4.678	68.60	3.554
130	81.91	5.470	74.93	4.271
140	87.63	6.317	81.21	5.052
150	93.56	7.223	87.46	5.896
160	99.40	8.188	93.69	6.801
170	104.9	9.210	99.88	7.769
180	110.0	10.29	106.0	8.799
190	115.1	11.41	112.1	9.889
200	120.8	12.59	118.1	11.04
210	126.1	13.82	124.2	12.25
220	132.2	15.11	130.2	13.52
230	138.4	16.47	136.2	14.86
240	144.5	17.88	142.2	16.25
250	150.4	19.36	148.2	17.70
260	156.5	20.89	154.2	19.21
270	162.9	22.49	160.3	20.78
280	169.7	24.15	166.3	22.42
290	176.8	25.88	172.4	24.11
298.15	182.7	27.35	177.4	25.54
300	184.0	27.69	178.5	25.87
310	191.2	29.56	184.7	27.68
320	197.8	31.51	190.8	29.56
330	204.3	33.52	197.0	31.50
340	210.7	35.59	203.2	33.50
350	217.2	37.73	209.4	35.56

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции полистиролоксима ($M(C_9H_9ON) = 147.173$ г/моль), $p^\circ = 0.1 \text{ M}\Pi a$

Т, К	<i>С</i> [°] _p (<i>T</i>), Дж/(К моль)	<i>Н</i> °(<i>T</i>) − <i>H</i> °(0), кДж/моль	<i>S</i> °(<i>T</i>) − <i>S</i> °(0), Дж/(К моль)	-[<i>G</i> °(<i>T</i>) - <i>H</i> °(0)], кДж/моль
360	224	39.9	216	37.7
370	230	42.2	222	39.9
380	236	44.5	228	42.1
390	243	46.9	234	44.4
400	248	49.4	240	46.8
410	255	51.9	247	49.2
415	258	53.2	250	50.5

Таблица 3. Окончание

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10 \ \kappa \Pi a$, $u(T) = 0.01 \ K$ в температурной области 5–350 K, $u(T) = 0.5 \ K$ в температурном интервале 350–400 K. Расширенные относительные неопределенности $U_r(C_p^{\circ}(T)) = 0.02, 0.005, 0.002 \ u \ 0.02;$ $U_r[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.022, 0.007, 0.005 \ u \ 0.022;$ $U_r[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)] = 0.023, 0.008, 0.006 \ u \ 0.023;$ $U_r[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = 0.03, 0.01, 0.009 \ u \ 0.03$ в температурных интервалах 5–15 K, 15–40 K, 40–350 K и 350–415 K соответственно (уровень достоверности 0.95, $k \approx 2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание Проект № 0729-2020-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Антоник Л.М., Хабибуллина А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46. № 12. С. 2172.
- Wang X., Chen L., Wang L. et al. // Sci. China Chem. 2019. V. 62. P. 933.
- 3. Goldcamp M.J., Robison S.E., Bauer J.A.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 9. P. 2307.
- Kim S.J., Takizawa T. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1974. V. 9. P. 356.
- 5. *Takohiro H., Shunsaku K., Manabu S. et al.* // Separ. Sci. and Technol. 1986. V. 21. № 10. P. 1101.
- Nardin E.H., Calvo-Calle J.M., Oliveira G.A. et al. // Vaccine. 1998. V. 16. P. 590.
- Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al. // Ibid. 2000.
 V. 18. P. 1031.
- Chen J., Zeng W., Offord R. // Bioconjugate Chem. 2003. V. 3. P. 614.
- Ratković A., Pavlović K., Barić D. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1200. P. 127149.
- 10. Хабибуллина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.И. и др. // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 5. С. 641.
- Thorat K., Pandey S., Chandrashekharappa S. et al. // Sci. Adv. 2018. V. 4. P. 1.
- 12. Brubaker M.M., Coffman D.D., Hoehn H.H. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1509.
- 13. Белов Г.П., Новикова Е.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 292.
- 14. Lu S.-Y., Paton R.M., Green M.J. et al. // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. P. 1285.

- Hanessian S., Fu J.M. // Can. J. Chem. 2001. V. 27. P. 1812.
- 16. *Marsman A.W., Leussink E.D., Zwikker J.W.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1484.
- 17. *Hanessian S., Fu J.M., Tu Y.X et al.* // Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 4153.
- Xu M., Han X., Hua D. // J. Mater. Chem. 2017. V. 24. P. 12278.
- Jin Y., Song L., Wang D. et al. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 10017.
- 20. Голодков О.Н., Белов Г.П. // Изв. А.Н. Сер. хим. 2013. № 12. С. 2624.
- 21. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
- 23. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Sanning Calorimetry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
- 24. Drebushchak V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2005. V. 79. P. 213.
- 25. Арапова А.В., Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2264.
- Bestul A., Chang S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3781.
- 27. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 218.
- Wunderlich B., Gaur U. // Pure and Appl. Chem. 1980.
 V. 52. P. 445.
- 29. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
- Chase Jr. MW. NIST-JANAF thermochemical tables, 4-th ed., J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. 1998; 9: 1951. Database http://webbook.nist.gov/chemistry/
- Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965–1981. Вып. I–X.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА __ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.35+544.344

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. А. В. Дзубан^{а,*}, А. А. Галстян^b, Н. А. Коваленко^a, И. А. Успенская^a

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия ^b Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

*e-mail: dzuban@td.chem.msu.ru Поступила в редакцию 29.05.2021 г. После доработки 29.05.2021 г. Принята к публикации 01.06.2021 г.

Определены константы растворимости кристаллогидратов нитратов редкоземельных элементов (P3Э) в широком интервале температур ($-30-120^{\circ}$ С), рассчитана растворимость солей и построены фазовые диаграммы систем вода—нитраты P3Э. Показано, что на основе полученных результатов можно рассчитывать и предсказывать свойства растворов и фазовые диаграммы многокомпонентных (n > 5) растворов нитратов P3Э в пределах экспериментальной погрешности. Для смесей нитратов P3Э с близкими гидродинамическими радиусами ионов параметрами межчастичного взаимодействия P3Э1—P3Э2 можно пренебречь без потерь в точности термодинамического моделирования.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, растворы электролитов, нитраты РЗЭ, электролитная обобщенная модель локального состава (eGLCM) **DOI:** 10.31857/S0044453721120074

Объемы производства и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных областях науки и техники – одни из важнейших показателей экономического развития промышленно развитых стран. Особый интерес представляют индивидуальные РЗЭ высокой чистоты, активно использующиеся в качестве катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, люминесцентных активаторов, в высокотемпературных сверхпроводниках, постоянных магнитах, кристаллах для лазеров и т.д. Тем не менее существующих ныне производственных мощностей постепенно становится недостаточно, чтобы удовлетворить растуший спрос на высокочистые РЗЭ. Чаше всего для их получения используют технологию жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов с последующим осаждением продукта из рафината или водного реэкстракта [1]. Традиционно условия проведения этих многоступенчатых процессов подбирают эмпирически, получая большое количество экспериментальных данных для каждого типа сырья, что является довольно трудоемкой задачей. Разумная альтернатива, позволяющая существенно уменьшить время и трудозатраты при подборе оптимальных условий процессов разделения РЗЭ, – термодинамическое моделирование. Поэтому цель данной работы – построить термодинамическую модель для описания свойств фаз и их равновесий в многокомпонентных системах, образованных водой и нитратами РЗЭ, в широком интервале температур.

Бинарные системы, т.е. водные растворы нитратов отдельных РЗЭ, наиболее широко изучены в цикле работ [2-10], где, в основном, определены осмотический коэффициент и активность растворителя изопиестическим методом (относительно хлоридов калия и кальция) при температуре 25°С. Для растворов нитратов иттрия, церия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, туллия и лютеция рабочий диапазон моляльностей соли доходил до насыщенных растворов (~4-5 моль/кг), а для лантана, празеодима. неодима, эрбия и иттербия удалось изучить и пересыщенные смеси. Калориметрические свойства водных растворов нитратов лантаноидов рассмотрены в [11, 12]. Авторы [11] измеряли теплоты разбавления, на основании которых определяли зависимости парциальных энтальпий компонентов от состава раствора и ионного радиуса

n	Y	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Yb	Lu
4	+	-	+	+	_	_	_	+	+	+
5	+	+	+	+	+	_	_	+	+	+
6	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 1. Подтвержденные кристаллогидраты в системах $nH_2O-RE(NO_3)_3$

Примечание. Для RE = La, Ce, Pr, Er и Tm известны гидраты $RE(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n = 3, 4, 5, 6).

Таблица 2. Экспериментальные данные для систем вода-нитрат РЗЭ

Система	ф (25°C), моль/кг	ΔT [13, 14]
$H_2O-Y(NO_3)_3$	0.991-5.156 [9]	-20-120°C
$H_2O-La(NO_3)_3$	0.125-4.537 [10]	-26-122°C
$H_2O-Ce(NO_3)_3$	0.991-5.156 [8]	-20-110°C
$H_2O-Pr(NO_3)_3$	0.126-4.977 [10]	-30-127°C
$H_2O-Nd(NO_3)_3$	0.126-4.977 [10]	-28-90°C
$H_2O-Sm(NO_3)_3$	0.005-4.277 [9]	-34-135°C
$H_2O-Eu(NO_3)_3$	1.099–4.063 [9]	-28-90°C
$H_2O-Gd(NO_3)_3$	0.005-4.370 [2]	0-50°C
$H_2O-Tb(NO_3)_3$	0.005-4.532 [2]	0-50°C
$H_2O-Dy(NO_3)_3$	0.185-4.664 [6]	0-50°C
$H_2O-Ho(NO_3)_3$	0.184-5.020 [6]	25°C
$H_2O-Er(NO_3)_3$	0.005-5.358 [2]	0-50°C
$H_2O-Tm(NO_3)_3$	0.005-5.953 [2]	25°C
$H_2O-Yb(NO_3)_3$	0.005-6.561 [2]	0-50°C
$H_2O-Lu(NO_3)_3$	0.182-6.717 [6]	25°C

Обозначения: ϕ — осмотический коэффициент, ΔT — температурный интервал растворимости соли.

РЗЭ. Наиболее полный обзор экспериментальных данных о растворимости нитратов РЗЭ в широком интервале температур (от –25 до 120°С) и образовании их кристаллогидратов проведен в справочнике [13] (табл. 1, 2). Также несколько позже авторы [14] выполнили измерения температур ликвидуса в водных растворах нитрата иттрия методом ДСК, дополнив информацию о равновесиях твердое-жидкость в этой системе.

В работах [15—17] дополнительно изучен ликвидус льда и определены температуры кипения для систем вода—нитрат лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия. Также рассмотрены границы существования кристаллогидратов и проведено сравнение с опубликованными ранее результатами. В [18] показано, что экспериментальное изучение растворимости пяти- и четырехводных нитратов РЗЭ не всегда возможно, так как они метастабильны по отношению к гексагидрату. На основании этих данных были построены фазовые диаграммы систем вода—нитрат P3 \Im (P3 \Im = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) от температур эвтектики до кипения. Сводка литературных экспериментальных данных для бинарных систем H₂O–RE(NO₃)₃ представлена в табл. 2.

Попытки термодинамического моделирования систем $H_2O-RE(NO_3)_3$, где RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, опираются, в основном, на данные о парожидкостных равновесиях и используют модель Питцера [20]. Авторам [2-4] удалось описать полученные ими данные с приемлемой погрешностью только в узком диапазоне концентраций – максимум до 1.9 моль/кг. Использование модификаций модели Питцера позволило моделировать растворы электролитов в более широком концентрационном интервале. Так, авторы [19] смогли описать свойства систем H₂O-RE(NO₃)₃ вплоть до содержания соли 6 моль/кг с погрешностью не более 1%, а в [20] с использованием пятипараметрического варианта модели Питцера рассчитаны не только осмотические коэффициенты выше точки насыщения, но и растворимость соли при 25°C, а также параллельно оценены мольные энергии Гиббса образования кристаллогидратов $RE(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, где *n* = 5 и 6. Следует отметить, что в [2, 19, 20] предполагалась полная диссоциация нитратов РЗЭ в воде без образования промежуточных частиц или ассоциатов.

Авторы [21], работая с теми же объектами, ошибочно предположили, что используемая ими модель Питцера хорошо описывает только осмотические коэффициенты и неудачно – среднеионные коэффициенты активности при ионной силе свыше 4 моль/кг. Тем не менее, позднее в [22] показано, что в [21] была допущена расчетная ошибка – не учтена зависимость параметра C_{сх} модели Питцера от концентрации. Если ее ввести, то станет возможным описание коэффициентов активности вплоть до ионной силы 20 моль/кг. Также в работе [21] была выявлена корреляция между параметрами модели Питцера и ионным радиусом РЗЭ, которая может быть использована для оценки неизвестных параметров системы $H_2O-Pm(NO_3)_3$.

Моделирование растворов РЗЭ не ограничивается моделью Питцера, к примеру, авторы [21] также для сравнения обратились к расширенному варианту полуэмпирической модели Бромли [23], а в работе [24] была использована разработанная в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова электролитная обобщенная модель локального состава (eGLCM), которая с хорошей точностью описывает бинарные и многокомпонентные системы в широком интервале температур и концентраций. Экспериментальные данные по *трехкомпо*нентным системам вода – нитрат P3Э1 – нитрат P3Э2 фрагментарны (табл. 3). Например, в справочнике [13] приведены взаимные растворимости нитратов нескольких P3Э при 20°C в следующих комбинациях: La³⁺–Pr³⁺–NO₃⁻–H₂O, La³⁺– Nd³⁺–NO₃⁻–H₂O, La³⁺–Sm³⁺–NO₃⁻–H₂O, Pr³⁺– Nd³⁺–NO₃⁻–H₂O, Nd³⁺–Sm³⁺–NO₃⁻–H₂O. Указывается также, что равновесной твердой фазой в смесях оказываются твердые растворы состава (RE1_xRE2_{1-x})(NO₃)₃ · 6H₂O, причем лишь некоторые из них, а именно (Pr_xNd_{1-x})(NO₃)₃ · 6H₂O, (Nd_xSm_{1-x})(NO₃)₃ · 6H₂O являются непрерывными.

В работах [25-27] изучали термодинамические свойства трехкомпонентных систем, содержащих нитрат анион и два катиона РЗЭ: H₂O-Y(NO₃)₃- $H_2O H_2O-Y(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3 - Nd(NO_3)_3$, $H_2O - La(NO_3)_3 - Pr(NO_3)_3$, $H_2O-La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3, H_2O-Pr(NO_3)_3 Nd(NO_3)_3$, $H_2O-Er(NO_3)_3-La(NO_3)_3$, $H_2O Er(NO_3)_3 - Pr(NO_3)_3$, $H_2O - Er(NO_3)_3 - Nd(NO_3)_3$, $H_2O-Er(NO_3)_3-Y(NO_3)_3$. Экспериментально определяли осмотические коэффициенты изопиестическим методом при температуре 25°С в широком концентрационном интервале: от предельно разбавленных до насыщенных растворов. Аналогичная ситуация наблюдалась и в четырех- и пятикомпонентных системах вода-нитраты РЗЭ с катионами Y³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺ [27–29] (табл. 4). В [25] отмечено, что отсутствие взаимодействий между солями позволяет применять эмпирическое правило Здановского [30-33] с достаточно высокой точностью. Для более строгого моделирования авторы [25-29] использовали семипараметрическую модель Питцера, модифицируя параметр С.

Таким образом, при изучении свойств многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ, как правило, ограничиваются температурой 25°С (за исключением бинарных систем), а основной тип получаемых данных — осмотические коэффициенты и растворимость соли, в редких случаях — термохимические свойства. Термодинамическое моделирование проводят при одной температуре (25°С) с использованием, как правило, различных вариантов модели Питцера.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Термодинамическое моделирование свойств водных растворов нитратов РЗЭ и фазовых равновесий в рассматриваемых системах проводили при помощи модели eGLCM [24]. Ранее она показала свою перспективность в приложении к экстракционным системам, используемым в процессе получения высокочистых РЗЭ, а именно

Таблица 3. Экспериментальные данные для трехкомпонентных систем, содержащих воду и два нитрата РЗЭ

Соль 1	Court 2	a	Границы твердого раствора при 20°С
COIBT		u _{H2} O(25 C)	растворимость [13]
$Y(NO_3)_3$	$La(NO_3)_3$	[25]	_
	$Pr(NO_3)_3$	[25]	_
	$Nd(NO_3)_3$	[25]	—
	$Er(NO_3)_3$	[26]	—
$La(NO_3)_3$	$Pr(NO_3)_3$	[25]	9–55
	$Nd(NO_3)_3$	[25]	14.7-87.8
	$Sm(NO_3)_3$	—	14.1–97
	$Er(NO_3)_3$	[26]	-
$Pr(NO_3)_3$	$Nd(NO_3)_3$	[25]	непрерывный
			твердый раствор
	$Er(NO_3)_3$	[26]	—
$Nd(NO_3)_3$	$Sm(NO_3)_3$	_	непрерывный
			твердый раствор
	$Er(NO_3)_3$	[26]	—

Примечание. Границы существования твердого раствора указаны в мол. % соли 1.

Таблица 4. Экспериментальные данные по осмотическим коэффициентам многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ при 25°С

Соль 1	Соль 2	Соль 3	Источник
Че	ентные систе	мы	
$Y(NO_3)_3$	$La(NO_3)_3$	$Pr(NO_3)_3$	[27]
		$Nd(NO_3)_3$	[27]
		$Er(NO_3)_3$	[26]
	$Pr(NO_3)_3$	$Nd(NO_3)_3$	[27]
		$Er(NO_3)_3$	[26]
	$Nd(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$	[26]
$La(NO_3)_3$	$Pr(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$	[28]
	$Nd(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$	[28]
$Pr(NO_3)_3$	$Nd(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$	[28]
]	a		
$Y(NO_3)_3 - I$	[29]		
$Nd(NO_3)_3 -$			

позволила рассчитать бинарную диаграмму системы вода—трибутилфосфат (экстрагент), чего не удавалось добиться, используя любые другие модели [34].

Термодинамическая модель жидкой фазы

Выражение для мольной избыточной энергии Гиббса в модели eGLCM содержит три вклада:

$$G^{\rm ex} = G_{\rm LR}^{\rm ex} + G_{\rm MR}^{\rm ex} + G_{\rm SR}^{\rm ex},$$

где G_{LR}^{ex} — вклад дальнодействующих взаимодействий, G_{MR}^{ex} — вклад среднедействующих и G_{SR}^{ex} — вклад близкодействующих взаимодействий.

Для нормировки свойств использована симметричная система сравнения, концентрацию выражали в мольных долях; коэффициент активности $\gamma_k \rightarrow 1$ при $x_k \rightarrow 1$ для любой частицы в растворе (для ионов такое состояние является гипотетическим). Также предполагалась полная диссоциация электролитов в растворе.

Мольная доля для *k*-й частицы рассчитывалась как:

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i},$$

где суммирование ведется по всем существующим частицам в растворе.

Для учета дальнодействующих взаимодействий в модели eGLCM используется уравнение Питцера–Дебая–Хюккеля в симметричной системе сравнения для каждого составляющего:

$$\frac{G_{\text{LR}}^{\text{ex}}}{RT\sum_{i}^{n} n_{i}} = -\frac{4A_{x}I_{x}}{\rho} \ln\left(\frac{1+\rho I_{x}^{1/2}}{\sum_{i}^{n} (x_{i}[1+\rho (I_{x,i}^{0})^{1/2}])}\right)$$

где $I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$ – ионная сила, выраженная в

шкале мольных долей, $I_{x,i}^0 = z_i^2/2$ – ионная сила в гипотетической однокомпонентной системе из *i*-го составляющего; ρ – параметр наибольшего сближения ионов с диаметром $a = 5.4671 \times 10^{-10}$ м:

$$\rho = a \sqrt{\frac{2e^2 N_{\rm A} d_s}{M_s \varepsilon_0 \varepsilon_s k_{\rm B} T}}.$$

Параметр Дебая Хюккеля А_х равен:

$$A_x = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{M_s} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_s k_B T} \right)^{3/2}$$

где $N_{\rm A} = 6.022141 \times 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро, $e = 1.602177 \times 10^{-19}$ Кл – элементарный заряд, $\varepsilon_0 = 8.8541878 \times 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума, $k_{\rm B} = 1.38065 \times 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана, T – температура [K], d_s – плотность раствора [кг/м³], M_s – молярная масса раствора [кг/моль] и ε_s — относительная диэлектрическая проницаемость раствора [Φ /м].

Обычно плотность и диэлектрическая проницаемость разбавленного раствора принимаются равными соответствующим величинам растворителя, однако в данной работе для лучшего описания указанные величины определяли с помощью эмпирически подобранных уравнений (правил смешения):

$$d_{s} = \sum_{i} v_{i}' d_{i},$$
$$\varepsilon_{s} = \sum_{i} v_{i}' \varepsilon_{i},$$

где $v'_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j}$, $v_i = \frac{M_i}{d_i}$ — молярный объем со-

ставляющих [м³/моль].

Молярная масса раствора рассчитывается с учетом молярных масс компонентов:

$$M_s = \sum_i x_i M_i,$$

где x_i и M_i – мольная доля и молярная масса компонента *i* соответственно.

Вклад дальнодействующих взаимодействий в коэффициент активности представляется следующим образом:

$$\ln \gamma_k^{\text{LR}} = -\frac{4A_x I_x}{\rho} \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \right) \times ((\ln A_x)'_k - (\ln \rho)'_k) - \frac{2A_x z_k^2}{\rho} \times ((\ln A_x)'_k - (\ln \rho)'_k) - \frac{2A_x I_x^2}{\rho} \times \ln \left(\frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \right) - \frac{A_x I_x^{1/2} (z_k^2 - 2I_x)}{1 + \rho I_x^{1/2}} - \frac{4A_x I_x^2}{1 + \rho I_x^{1/2}} (\ln \rho)'_k + \frac{4A_x I_x}{\sum_i (x_i [1 + \rho (I_{x,i}^0)^{1/2}])} \times (((\ln \rho)'_k - 1) \sum_i (x_i (I_{x,i}^0)^{1/2}) + (I_{x,k}^0)^{1/2}),$$

где

$$(\ln \rho)'_{k} = \frac{1}{2} \left(\frac{(d_{s})'_{k}}{d_{s}} - \frac{(M_{s})'_{k}}{M_{s}} - \frac{(\varepsilon_{s})'_{k}}{\varepsilon_{s}} \right),$$
$$(\ln A_{x})'_{k} = \frac{1}{2} \left(\frac{(d_{s})'_{k}}{d_{s}} - \frac{(M_{s})'_{k}}{M_{s}} - \frac{3(\varepsilon_{s})'_{k}}{\varepsilon_{s}} \right),$$

$$(M_s)'_k = M_k - M_s, \quad (d_s)'_k = \frac{v_k (d_k - d_s)}{\sum_i x_i v_i}$$
$$(\varepsilon_s)'_k = \frac{v_k (\varepsilon_k - \varepsilon_s)}{\sum_i x_i v_i}.$$

Под среднедействующими в модели eGLCM понимаются взаимодействия, в которых участвуют заряженные частицы, и которые при этом не учитываются теорией Питцера—Дебая—Хюккеля. Избыточная энергия Гиббса для них записывается в виде:

$$\frac{G_{\rm MR}^{\rm ex}}{RT\sum_{i}n_i} = \sum_{i}\sum_{j}x_ix_jB_{ij}(I_x),$$

где $B_{ij}(I_x)$ — параметр взаимодействий *i*-й и *j*-й частиц, зависящий от ионной силы и представляющий собой симметричную матрицу:

 $B_{ij}(I_x) = B_{ji}(I_x), \quad B_{ii}(I_x) = B_{jj}(I_x) = 0.$ Также $B_{ij} = 0$ при условии, что *i*-я и *j*-я частицы не заряжены. Параметр $B_{ij}(I_x)$ описывается эмпирической зависимостью:

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(\alpha_1 \sqrt{I_x} + \alpha_2 I_x),$$

где b_{ij} и c_{ij} — матрицы взаимодействий составляющих, значения элементов которых оптимизированы в данной работе, $\alpha_1 = -1.2$ при взаимодействии незаряженных частиц и -1 при взаимодействии ионов друг с другом, $\alpha_2 = 0.13$.

Выражение для соответствующего вклада в коэффициент активности имеет вид:

$$\ln \gamma_k^{\text{MR}} = 2 \sum_i x_i B_{ik}(I_x) - \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(I_x) + \sum_i \sum_j x_i x_j (B_{ij})'_k,$$

где

$$(B_{ij})'_{k} = c_{ij} \exp(a_{1}\sqrt{I_{x}} + a_{2}I_{x}) \left(\frac{a_{1}}{2\sqrt{I_{x}}} + a_{2}\right) \left(\frac{z_{k}^{2}}{2} - I_{x}\right).$$

Избыточная энергия Гиббса для близкодействующих взаимодействий в модели eGLCM представляется как:

$$\frac{G_{SR}^{ex}}{RT\sum_{i}n_{i}} = \sum_{i}x_{i}\ln\frac{\varphi_{i}}{x_{i}} + \frac{z}{2}\sum_{i}q_{i}x_{i}\ln\frac{\theta_{i}}{\varphi_{i}} - \sum_{i}q_{i}x_{i}\ln\left(\sum_{j}\theta_{j}\tau_{ji}\right) + \sum_{i}x_{i}\ln\left(\sum_{j}x_{j}\rho_{ji}\right),$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

Таблица 5. Индивидуальные параметры частиц для систем вода-нитрат РЗЭ [24, 35, 36]

Компо- нент	<i>М</i> × 10 ³ , кг/моль	$d imes 10^3,$ kg/m ³	ε	r	q
H ₂ O	18.016	0.997048	78.38	0.92	1.40
NO_3^-	62	2.468	12.17	0.9222	0.9485
Y^{3+}	88.906	44.453	3.34	0.1518	0.2848
La ³⁺	138.91	21.437	3.92	0.2464	0.3934
Ce ³⁺	140.12	26.741	3.99	0.2596	0.4074
Pr^{3+}	140.91	21.36	3.96	0.2529	0.4004
Nd^{3+}	144.24	31.086	3.72	0.2095	0.3531
Sm ³⁺	150.36	63.983	3.65	0.1981	0.3402
Eu ³⁺	151.96	101.307	3.65	0.1981	0.3402
Gd^{3+}	157.25	137.939	3.44	0.1663	0.3027
Tb ³⁺	158.93	131.347	3.48	0.1713	0.3088
Dy^{3+}	162.5	120.37	3.37	0.1565	0.2908
Ho ³⁺	164.93	79.293	3.37	0.1565	0.2908
Er ³⁺	167.26	49.194	3.34	0.1518	0.2848
Tm ³⁺	168.93	71.885	3.34	0.1518	0.2848
Yb^{3+}	173.05	30.792	3.3	0.1471	0.2970
Lu ³⁺	174.97	29.606	3.27	0.1426	0.2732

где

$$\begin{aligned} \theta_i &= \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}, \quad \phi_i &= \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \\ \tau_{ij} &= \rho_{ij} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \end{aligned}$$

причем q_j и r_i – структурные параметры (относительная площадь и ван-дер-ваальсов объем) *i*-й частицы, a_{ij} и ρ_{ij} – температурно-зависимые параметры бинарных взаимодействий между *i*-й и *j*-й частицами ($a_{ij} \neq a_{ji}, \rho_{ij} \neq \rho_{ji}, a_{ii} = 0, \rho_{ii} = 1$).

Вклад близкодействующих взаимодействий в коэффициент активности имеет вид:

$$\ln \gamma_k^{\text{SR}} = 1 - \frac{\varphi_k}{x_k} + \ln \frac{\varphi_k}{x_k} - \frac{zq_k}{2} \left(1 - \frac{\varphi_k}{\theta_k} + \ln \left(\frac{\varphi_k}{\theta_k} \right) \right) + q_k \left(1 - \ln \left(\sum_i \theta_i \tau_{ik} \right) - \sum_i \frac{\varphi_i \tau_{ki}}{\sum_j \theta_j \tau_{kj}} \right) - \left(1 - \ln \left(\sum_i x_i \rho_{ik} \right) - \sum_i \frac{x_i \rho_{ki}}{\sum_j x_i \rho_{ji}} \right).$$

	*	х с <u>з</u>	
RE ³⁺	$c_{ij} = c_{ji}$	$b_{ij} = b_{ji}$	$c_{ij} = c_{ji}$
	H_2O-RE^{3+}	RE ³⁺ -	$-NO_3^-$
Y ³⁺	-2.49822	24.35075	-77.33070
La ³⁺	-2.33658	18.95212	-80.475570
Ce ³⁺	0	17.51729	-68.19000
Pr ³⁺	-3.52711	23.60510	-92.33609
Nd ³⁺	-3.80824	24.58369	-94.61446
Sm ³⁺	-0.28875	20.31439	-69.86688
Eu ³⁺	0	21.28268	-69.58433
Gd^{3+}	-1.45599	25.39504	-81.70711
Tb ³⁺	-2.49447	26.76369	-87.30551
Dy^{3+}	-2.64580	25.34267	-83.98603
Ho ³⁺	-2.52565	23.65161	-78.91915
Er ³⁺	-1.59695	20.86985	-67.93636
Tm ³⁺	0	17.04240	-52.56535
Yb ³⁺	2.40368	13.03395	-33.65642
Lu ³⁺	4.18675	10.23258	-20.01694

Таблица 6. Параметры модели eGLCM для бинарных системы вода—нитрат РЗЭ при 25°С [24]

Примечание. Для взаимодействия $H_2O-NO_3^-$: $c_{ij} = c_{ji} = 0$, $b_{ij} = b_{ji} = -4.80115$; для взаимодействия H_2O-RE^{3+} : $b_{ij} = b_{ji} = 0$. Количество значащих цифр параметров приведено с избытком, чтобы добиться воспроизводимости результатов расчетов. Погрешности параметров указаны в [24].

Свойства чистой воды были взяты из [35, 36], структурные параметры q и r — из [24] (табл. 5).

Определение параметров модели и расчеты фазовых диаграмм бинарных и многокомпонентных систем

Оптимизацию параметров модели eGLCM проводили методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга—Марквардта [37], реализованного в программном пакете MATLAB[®] R2017a. Минимизировали сумму квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными величинами. В общем виде целевая функция выглядела следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n} f_i^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{x_i^{\text{reop}}(a) - x_i^{\text{эксп}}}{x_i^{\text{эксп}}} \right)^2,$$

где $x_i^{3\kappa cn}$ — экспериментальная величина, x_i^{Teop} — рассчитанная из модели, a — вектор параметров модели, n — число экспериментальных точек. Стандартную ошибку регрессии оценивали как:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n f_i^2,$$

где *n* – число экспериментальных точек, *m* – число параметров модели.

Стандартные отклонения параметров модели затем рассчитывали по формуле:

$$s_{\beta}^{2} = \sigma^{2} \operatorname{diag}[(J^{\mathrm{T}}J)^{-1}]; \quad J_{ij} = \frac{\partial x_{i}^{\mathrm{reop}}(a)}{\partial a_{i}}$$

где diag – главная диагональ, *J* – матрица Якоби.

Бинарные системы вода – нитрат РЗЭ

Ранее в работе [24] были оптимизированы параметры среднедействующих взаимодействий *b*_{ij} и *c*_{ij} для температуры 25°С и комбинаций частиц

RE³⁺-H₂O, H₂O-NO₃⁻, RE³⁺-NO₃⁻ (табл. 6). В настоящей работе их использовали без изменения.

При расчетах равновесий твердое—жидкое процесс растворения кристаллогидрата нитрата РЗЭ представляли в виде реакции:

$$RE(NO_3)_3 \cdot nH_2O_{(s)} = RE_{(aq)}^{3+} + 3NO_{3(aq)}^{-} + nH_2O_{(liq)},$$

где (s) — твердая фаза, (liq) — жидкость, (aq) — водный раствор. Этой реакции соответствует следующая константа равновесия:

$$K = a_{\rm RE^{3+}} a_{\rm NO_3^{-}}^3 a_{\rm H_2O}^n \,.$$

Общепринято приводить свойства ионов относительно бесконечно разбавленного раствора, поэтому здесь $a_{\text{RE}^{3+}}$ и $a_{\text{NO}_3^-}$ – гипотетические активности иона РЗЭ и нитрата в асимметричной системе сравнения, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды в симметричной системе сравнения. Поскольку модель eGLCM по умолчанию оперирует симметричной системой сравнения, для определения активностей при бесконечном разбавлении ($\gamma_k \rightarrow 1$ при $x_k \rightarrow 0$) было использовано следующее выражение:

$$\ln \gamma_k^* = \ln \gamma_k - (\ln \gamma_k)_{x_k \to 0, x_{\text{HoO}} \to 1},$$

где γ_k^* — коэффициент активности *k*-го составляющего в асимметричной системе сравнения, γ_k — коэффициент активности *k*-го составляющего в симметричной системе сравнения, $(\gamma_k)_{x_k \to 0, x_{H_{20}} \to 1}$ — коэффициент активности в симметричной системе сравнения, при бесконечном разбавлении в воде составляющего *k*, т.е. при $x_k = 0$, $x_{H_{20}} = 1$.

Константы диссоциации кристаллогидратов солей описывали трехпараметрическими эмпирическими зависимостями вида:

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T,$$

где *А*, *В* и *С* – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов на основе отклоне-

ний точек ликвидуса, измеренных экспериментально и рассчитанных по модели eGLCM.

В случае льда соответствующая константа равновесия была определена на основе известных параметров стабильности чистой воды:

$$-RT \ln K = \Delta_m G = \Delta_m H + \Delta_m C_p (T - T_m) - T\left(\frac{\Delta_m H}{T_m} + \Delta_m C_p \ln \frac{T}{T_m}\right),$$

где $\Delta_m H = 6010$ Дж/моль и $T_m = 273.15$ К — значения энтальпии и температуры плавления воды, $\Delta_m C_p = 38.21$ Дж/(моль К) — изменение теплоем-кости воды при температуре плавления [38].

Многокомпонентные системы

Согласно [13], из водных растворов двух и более нитратов РЗЭ осаждаются не чистые кристаллогидраты, а их твердые растворы. При этом в зависимости от сочетания, они могут быть либо непрерывными, либо ограниченными. Первые мы принимали идеальными, а для описания свойств остальных использовали модель Маргулеса. Для твердого раствора состава (RE1_xRE2_{1-x})(NO₃)₃ · $\cdot nH_2O$ энергия Гиббса выглядит следующим образом:

$$G = (1 - x)\Delta G_{s1} + x\Delta G_{s2} + + RT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)) + + x(1 - x)(g_0 + g_1x),$$

где G_{s1} и G_{s2} – параметры стабильности кристаллогидратов индивидуальных РЗЭ, n – количество воды в кристаллогидрате, x – мольные доли, g_0 и g_1 – параметры модели Маргулеса.

Параметр стабильности кристаллогидрата определяли как энергию Гиббса реакции диссоциации:

$$RE(NO_{3})_{3} \cdot nH_{2}O_{(s)} = RE_{(aq)}^{3+} + 3NO_{3(aq)}^{-} + nH_{2}O_{(liq)},$$
$$\Delta G_{s}^{0} = -RT \ln K = -RT(\ln a_{RE^{3+}} + 3\ln a_{NO_{3}^{-}} + n\ln a_{H_{2}O}),$$

где $a_{\text{RE}^{3+}}$, $a_{\text{NO}_3^-}$ и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активности ионов РЗЭ и нитрата, а также воды.

Параметры модели Маргулеса рассчитывали, решая следующую систему уравнений с известными значениями температуры T, при которой изучали равновесия, и координат границ существования растворов x_{s1} и x_{s2} :

$$\begin{cases} RT \ln \frac{1 - x_{s1}}{1 - x_{s2}} = RT \ln \gamma_{1,s2} - RT \ln \gamma_{1,s1} = \\ = x_{s2}^2(g_0 - (2x_{s2} - 1)g_1) - x_{s1}^2(g_0 - (2x_{s1} - 1)g_1), \\ RT \ln \frac{x_{s1}}{x_{s2}} = RT \ln \gamma_{2,s2} - RT \ln \gamma_{2,s1} = \\ = (1 - x_{s2})^2(g_0 + 2x_{s2}g_1) - (1 - x_{s1})^2(g_0 + 2x_{s1}g_1) \end{cases}$$

Расчеты и построение сечений фазовых диаграмм проводили в программе TernAPI, разработанной в лаборатории химической термодинамики МГУ [39].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Двухкомпонентные системы

Оптимизация констант диссоциации кристаллогидратов РЗЭ была проведена на основе литературных данных по их растворимостям. Полученные параметры температурных зависимостей приведены в табл. 7. Значения констант при 25°С совпадают с указанными в [24]. Из рассмотрения исключены бинарные системы с Но, Тт и Lu, поскольку измерения при температурах, отличных от 25°С, для них отсутствуют. Далее остановимся более подробно лишь на тех системах, которые исследованы наиболее полно, а также входят в состав изученных многокомпонентных, т.е. содержащих Y, La, Pr, Nd и Sm [13–16] (рис. 1а–д).

Отметим, что нам удалось описать имеющиеся экспериментальные данные, введя температурную зависимость лишь для констант диссоциации кристаллогидратов РЗЭ, сохраняя при этом параметры b_{ij} и c_{ij} модели eGLCM постоянными. Поскольку экспериментально изучены лишь осмотические коэффициенты, теплоты разбавления и теплоемкости растворов при 25°С, мы посчитали избыточным введение температурной зависимости для b_{ij} и c_{ij} , которое приводило также к существенному увеличению числа оптимизируемых параметров.

Рассматривая линии кристаллизации льда, можно заметить, что практически во всех случаях расчетная кривая идет несколько круче экспериментальной. Введение температурной зависимости для b_{ij} и c_{ij} здесь также не приводило к видимым улучшениям. Мы связываем такое отклонение с особенностями метода дифференциального термического анализа, который использовали авторы [15–17]. В частности, отсутствие должных коррекций сигнала ДТА может приводить к завышенным результатам для температуры плавления из-за запаздывания измеряемого отклика системы. Тем не менее, для окончательного выяснения причин отклонений требуются дополнительные экспериментальные исследования.

Добавим, что для низших кристаллогидратов РЗЭ информации о растворимости практически

Таблица 7. Рассчитанные значения параметров стабильности кристаллогидратов РЗЭ ($\ln K = A + B/T + C \ln T$)

Кристаллогидраты	A	<i>B</i> /300	С
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-318.2 ± 30	31.4 ± 4	49 ± 5
$Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-104 ± 12	15 ± 2	15 ± 2
$Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	33 ± 8	-14 ± 2	-4 ± 1
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-321 ± 60	32 ± 9	50 ± 9
$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2500 ± 500	372 ± 70	370 ± 70
$La(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	6 ± 1	25 ± 4	2 ± 0.2
$La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	1 ± 0.2	8 ± 1	0.4 ± 0.03
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-389 ± 40	42 ± 5	60 ± 6
$Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-1212 ± 170	177 ± 27	181 ± 26
$Ce(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	-1757 ± 260	267 ± 40	181 ± 20
$Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$	-1633 ± 450	250 ± 80	243 ± 60
$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-391 ± 40	41.7 ± 6	59 ± 6
$Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-497 ± 240	60.6 ± 40	75 ± 40
$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-428 ± 40	46 ± 6	65 ± 6
$Nd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-1710 ± 270	242 ± 40	255 ± 40
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-437 ± 26	48.6 ± 4	67 ± 4
$Sm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-347 ± 180	35.9 ± 28	54 ± 26
$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-487 ± 160	56 ± 22	75 ± 24
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-1361 ± 190	192 ± 30	204 ± 28
$Eu(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$	-2530 ± 1000	400 ± 260	370 ± 130
$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-417 ± 80	46 ± 12	64 ± 11
$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-368 ± 80	40 ± 12	56 ± 12
$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	0	-16 ± 12	0
$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-317 ± 24	30 ± 3	50 ± 4
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	-220 ± 90	17 ± 12	36 ± 16

Примечание. Количество значащих цифр параметров приведено с избытком. Из-за особенностей построения модели eGLCM они коррелируют между собой, и корректные округления могут приводить к значительному ухудшению описания экспериментальных данных.

Таблица 8. Рассчитанные параметры межчастичных взаимодействий модели eGLCM в трехкомпонентных системах H₂O-RE₁(NO₃)₃-RE₂(NO₃)₃

RE ₁	RE ₂	$b_{23} (\mathrm{RE}_1^{3+} - \mathrm{RE}_2^{3+})$
La	Er	-2.26938 ± 1.4
La	Nd	0
La	Pr	0
Nd	Er	-4.54651 ± 1.9
Pr	Er	-1.46467 ± 1.1
Pr	Nd	0
Y	La	-1.86966 ± 0.6
Y	Nd	0
Y	Er	0
Y	Pr	-0.81177 ± 0.5

Примечание. Количество значащих цифр параметров приведено с избытком.

нет, по-видимому, вследствие высоких температур, отвечающих этим равновесиям. В тех случаях, где известна растворимость в метастабильных состояниях, модель eGLCM с оптимизированными параметрами хорошо их предсказывает (пунктирные линии на рис. 1а–д).

Трехкомпонентные системы

Термодинамическую модель трехкомпонентных систем, содержащих воду и два нитрата РЗЭ (а именно Y, La, Pr, Nd, Er, Sm) строили на основе бинарных подсистем с использованием уже определенных параметров b_{ii} и c_{ii}. Оптимизацию параметров межчастичных взаимодействий RE₁³⁺-RE2³⁺ проводили на основе экспериментальных данных об активности воды. В случае H₂O- $H_2O-Er(NO_3)_3-La(NO_3)_3$ $Y(NO_3)_3$ -La $(NO_3)_3$, $H_2O-Nd(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$, $H_2O-Pr(NO_3)_3-$ Er(NO₃)₃ и H₂O-Y(NO₃)₃-Pr(NO₃)₃ они оказались статистически значимыми и позволили лучше описать свойства растворов (рис. 2а,б). Скорее всего, необходимость их учета связана с сильным различием гидродинамических радиусов ионов RE³⁺ (а именно средних расстояний между ионом и центром ближайшей молекулы воды) [40].

В табл. 8 указаны оптимизированные значения параметров для всех изученных тройных систем. Во всех случаях $c_{23} = 0$, что можно интерпретировать как независимость межчастичных взаимодействий $RE_1^{3+} - RE_2^{3+}$ от ионной силы раствора. Отклонения результатов термодинамического моделирования и экспериментально измеренных значений активности воды приведены в табл. 9. Среднеквадратическая ошибка не превышает 0.25%, а в подавляющем большинстве случаев не выходит за пределы 0.09%.

На основе оптимизированных бинарных и тернарных значений параметров межчастичных взаимодействий были предсказаны совместные растворимости нитратов РЗЭ. Поскольку в литературе нет информации о фазовых равновесиях между низшими кристаллогидратами РЗЭ, в настоящей работе ограничились построением сечений фазовых диаграмм до ~70 мас.% солей. Результаты моделирования представлены на рис. 2. Значения параметров модели Маргулеса для неидеальных твердых растворов приведены в табл. 10. В остальных случаях можно наблюдать высокую предсказательную способность модели eGL-СМ с приближением идеального твердого раствонапример, в системе $H_2O-Pr(NO_3)_3$ pa, Nd(NO₃)₃ (рис. 2а).



Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования бинарных систем $H_2O-RE(NO_3)_3$ (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm). Символы – экспериментальные данные, линии – расчет.

Многокомпонентные системы

Для расчетов многокомпонентных систем использовали определенные на предыдущих этапах параметры модели, считая, что никаких взаимодействий более высокого порядка в растворах нескольких солей не наблюдается или ими можно пренебречь по сравнению с остальными. К сожалению, в литературе отсутствует информация о равновесиях жидкость—твердое для многокомпо-



Рис. 2. Сечения фазовых диаграмм $H_2O-Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ (а) и $H_2O-La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ (б) при 20°С; символы – экспериментальные данные [13], сплошная линия – расчет; L – жидкий раствор, ss – непрерывный твердый раствор состава ($Pr_{l-x}Nd_x$)(NO_3)₃ · 6 H_2O , I и II – твердый раствор ($La_{1-x}Pr_x$)(NO_3)₃ · 6 H_2O , x > 0.91 и x < 0.45 соответственно.

нентных смесей нитратов РЗЭ. Зависимости активности воды от суммарной моляльности солей в *четырех- и пятикомпонентных* системах получа-

Таблица 9. Точность описания активности воды в растворах нитратов РЗЭ моделью eGLCM (δ – среднеквадратичная ошибка)

Система	δ, %
$H_2O-La(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.18
H ₂ O-La(NO ₃) ₃ -Nd(NO ₃) ₃ [25]	0.20
$H_2O-La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ [25]	0.09
$H_2O-Nd(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.25
$H_2O-Pr(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.16
$H_2O-Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ [25]	0.11
$H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3$ [25]	0.07
$H_2O-Y(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ [25]	0.08
$H_2O-Y(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [25]	0.05
$H_2O-Y(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ [25]	0.06
$H_2O-Y(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ [27]	0.08
$H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3$ [27]	0.08
$H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3$ [27]	0.09
$H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.06
$H_2O-Y(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.05
$H_2O-Y(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [26]	0.08
$H_2O-La(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [28]	0.08
$H_2O-Pr(NO_3)_3-Nd(NO_3)_3-Er(NO_3)_3$ [28]	0.08
$H_2O-Y(NO_3)_3-La(NO_3)_3-Pr(NO_3)_3-$	0.08
Nd(NO ₃) ₃ [29]	

ется предсказать весьма хорошо, что свидетельствует о прогнозирующей способности и качестве построенной модели eGLCM. Как и ожидалось, при увеличении размерности системы точность описания ее свойств возрастает. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными для всех изученных систем приведено в табл. 9. Среднеквадратическая ошибка не превышает 0.09%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная в данной работе модель eGLCM для многокомпонентных растворов P3Э позволяет при достаточно небольшом наборе параметров рассчитывать с высокой точностью одновременно фазовые равновесия различных типов и свойства водных растворов нитратов P3Э от -30 до 120°C в пределах экспериментальных погрешностей. Использование параметров только бинарных взаимодействий позволяет расширять круг применимости модели eGLCM на системы, содержащие три и более P3Э. Для смесей нитратов P3Э с близкими размерами ионов в растворе параметрами взаимодействия $RE_1^{3+} - RE_2^{3+}$ можно пренебречь без потерь в точности термодинамического моделирования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение" (№ 121031300039-1) при частичной

Таблица 10. Параметры модели Маргулеса для твердых растворов в тройных системах $H_2O-La(NO_3)_3 - RE(NO_3)_3$

RE	g_0	g_1
Pr	1457	-5113
Nd	6391	-998
Sm	9116	-3653

финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-24167 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhang J., Zhao B., Schreiner B.* Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Cham: Springer, Cham, 2016.
- Rard J.A., Shiers L.E., Heiser D.J. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 3. P. 337.
- Rard J.A., Weber H.O., Spedding F.H. // Ibid. 1977. V. 22. № 2. P. 187.
- 4. Rard J.A. // Ibid. 1987. V. 32. № 1. P. 92.
- 5. Rard J.A. // Ibid. 1987. V. 32. № 3. P. 334.
- 6. *Rard J.A., Spedding F.H.* // Ibid. 1981. V. 26. № 4. P. 391.
- Libuś Z., Sadowska T., Trzaskowski J. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 12. P. 1151.
- Ruas A., Simonin J.-P., Turq P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 48. P. 23043.
- 9. *Rard J.A., Spedding F.H.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. Vol. 27. № 4. P. 454.
- Rard J.A., Miller D.G., Spedding F.H. // Ibid. 1979. V. 24. № 4. P. 348.
- 11. Spedding F.H., Derer J.L., Mohs M.A. et al. // Ibid. 1976. V. 21. № 4. P. 474.
- 12. *Hakin A.W., Liu J.L., Erickson K. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. № 2. P. 153.
- Scandium, Yttrium, Lanthanium and Lanthanide Nitrates (IUPAC Solubility Data Series, Vol. 13). 1st ed. Ed. by *Siekierski S., Salomon M., Mioduski T.* Pergamon Press, 1983.
- 14. Bouchet R., Tenu R., Counioux J. // Thermochim. Acta. 1994. V. 241. P. 229.
- Mironov K.E., Popov A.P. // Rev. Roum. Chim. 1966.
 V. 11. P. 1373.
- Popov A.P., Mironov K.E. // Ibid. 1968. V. 13. № 6. P. 765.

- 17. *Миронов К.Е., Попов А.П., Воробьева В.Я. и др. //* Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 10. С. 2769.
- Попов А.П., Миронов К.Е. // Там же. 1971. Т. 16. № 2. С. 464.
- Pérez-Villaseñor F., Bedolla-Hernández M.L., Iglesias-Silva G.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 19. P. 6366.
- Guignot S., Lassin A., Christov C. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 1. P. 345.
- Chatterjee S., Campbell E.L., Neiner D. et al. // Ibid. J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. № 10. P. 2974.
- 22. Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S. et al. // Ibid. 2016. V. 61. № 9. P. 3295.
- 23. Bromley L.A. // AIChE J. 1973. V. 19. № 2. P. 313.
- 24. Maksimov A.I., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Calphad. 2019. V. 67. 101683.
- 25. *Wang Z.-C., He M., Wang J. et al.* // J. Solution Chem. 2006. V. 35. № 8. P. 1137.
- 26. He M., Dong L., Li B. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 11. P. 4068.
- 27. *He M., Wang Z.-C.* // J. Sol. Chem. 2006. V. 35. № 12. P. 1607.
- Li B., He M. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 2. P. 513.
- He M., Wang Z.-C. // J. Sol. Chem. 2007. V. 36. № 11– 12. P. 1547.
- Здановский А.Б. // Труды соляной лаборатории. 1936. № 6. С. 5–70.
- Stokes R.H., Robinson R.A. // J. Phys. Chem. 1966. Vol. 70. № 7. P. 2126.
- Clegg S.L., Seinfeld J.H., Edney E.O. // J. Aerosol Sci. 2003. V. 34. № 6. P. 667.
- Clegg S.L., Seinfeld J.H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 6. P. 1008.
- Maksimov A.I., Kovalenko N.A. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 12. P. 4222.
- Wagner W., Pruβ A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. № 2. P. 387.
- 36. *Abrams D.S., Prausnitz J.M.* // AIChE J. 1975. V. 21. Nº 1. P. 116.
- Moré J.J. The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory. In Numerical Analysis. Lecture Notes in Mathematics, V. 630. Ed. by Watson G.A. Springer, Berlin, Heidelberg, 1978. P. 105–116.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th ed. Ed. by *Lide D.R.* CRC Press: Boca Raton, FL, 2009.
- 39. Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov A.I. // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 388. P. 50.
- 40. *Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 3. С. 366.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 12, с. 1836–1841

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ____ И КАТАЛИЗ

УДК 546.72:547.269.1:547.279.3:547.569.1

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК И РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИДОДЕКАНТИОЛАТА ЖЕЛЕЗА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДОДЕКАНТИОЛА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ И ЕГО СУЛЬФИДАМИ

© 2021 г. Г. Ф. Павелко^{а,*}

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: george.pavelko@gmail.com Поступила в редакцию 11.02.2021 г. После доработки 07.06.2021 г. Принята к публикации 09.06.2021 г.

Впервые исследовано влияние органических ингибиторов радикальных реакций, таких как *пара*кумилфенол (ПКФ), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ДТБМФ, ионол), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТМП), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО), элементная сера, в неполярных и полярных растворителях, таких как гексан, дибутилдисульфид (ДБДС), гептен-3, стирол и этанол, на образование дидодекантиолата железа [Fe(SDd)₂] при механохимическом активировании реакции додекантиола (DdSH) с металлическим железом. Обнаружена ранее неизвестная трибохимическая реакция DdSH с пиритом.

Ключевые слова: додекантиол, дидодецилдисульфид, дидодекантиолат железа, сульфид железа, пирит, железо металлическое

DOI: 10.31857/S0044453721120165

Органические сульфиды, как эффективные противозадирные добавки к различным смазочным материалам, продолжают использоваться до настоящего времени. Однако механизм их действия окончательно все еще не установлен [1]. Принято считать, что в противоизносной области снижение износа стальных поверхностей обеспечивают дитиолаты железа, а в противозадирной – сульфиды железа [2].

Впервые трибохимическая реакция образования дитиолатов железа при граничном трении стальных поверхностей в среде индивидуальных тиолов была обнаружена нами в 1996 году [3]. В работе [4] показано, что в отличие от тиолов органические дисульфиды при граничном трении стальных поверхностей дитиолатов железа не образуют, впервые была описана специфическая цветная реакция на дитиолаты железа, содержащие *н*-алкильные и бензильные радикалы, что позволило убедительно показать ошибочность тиолатного (меркаптидного) механизма противоизносно-противозадирного действия органических дисульфидов. Взаимодействие тиолов с железом и его оксидами, влияние кислорода и воды на образование дитиолатов железа в статических и в динамических условиях исследовали в работе [5]. В этой же работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было подтверждено, что органические дисульфиды в условиях, моделирующих граничное трение, не образуют на стальных поверхностях дитиолатов железа. Реакционная способность тиолов по отношению к металлам семейства железа и их оксидам изучена в работе [6].

Работ, посвященных исследованию механохимических реакций сероорганических соединений с железом, очень мало. В работе [7] исследовали трение стали по стали (палец по плоскости) в среде жидких или газообразных алкантиолов методом РФЭС, однако дитиолатов железа не обнаружили. В работе [8] этим же методом было показано, что при ультразвуковом облучении растворов тиолов с наночастицами железа на их поверхности образуются самоорганизующиеся слои моноmиолатов железа.

Целью данной работы является исследование влияния ингибиторов радикальных реакций и растворителей (неполярных и полярных) на образование дидодекантиолата железа [Fe(SDd)₂] при активировании реакции додекантиола (DdSH) с металлическим железом механохимическим способом. Ранее было показано, что в отсутствие механического активирования эта реакция не идет [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы: додекантиол (DdSH), "ч." и дибутилдисульфид (ДБДС), "ч." перед употреблением очищали фракционированием в вакууме, приведены т. кип. и показатели преломления: 88-88.5°С/1 Торр, n_D²⁰ 1.4590 и 120-121°С/20 Торр, $n_{\rm D}^{20}$ 1.4910, соответственно. Пара-кумилфенол (ПКФ) выделяли из кубового остатка при промышленном производстве фенола, так называемым, кумольным способом, т. пл. 74–75°С, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ДТБМФ) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD., очищали сублимированием в вакууме (<1 Торр), т. пл. 69.5-71.0°С. 2,2,6,6-Тетраметилпиперидин (ТМП). 2.2.6.6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТМПО) и сульфид железа синтезировали лабораторными методами [9, 10]. Пирит – продукт природного происхождения. Железо – восстановленное реактивное, РЕАХИМ, ТУ 6-09-2227-81, "ч." и сера элементная, РЕАХИМ, ТУ 6-09-2546-77, "ос.ч." 16-5. Гептен-3 (Gee Lawson Chemical Ltd.) фракционировали при атмосферном давлении, т. кип. 93–95°С, n_D^{20} 1.4058. Гексан, ЭКОС-1, ТУ 2631-158-44493179-13, "х.ч.". Стирол, стабилизированный гидрохиноном (1%), "ч." очищали от гидрохинона фракционированием при температуре 25–26°С/<1 Торр [11]. Этанол абсолютировали тетраэтоксисиланом в присутствие небольшого количества натрия [12].

Физико-химические методы исследований

Масс-спектры электронной ионизации записывали на приборе Thermo Focus DSO II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 300°С, начальная температура печи хроматографа –45°С, затем изотерма в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 3°С/мин до 310°С, затем изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250°С, сканирование в диапазоне 10-800 Да со скоростью 1.5 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовались референтные масс-спектры. представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 14.

Дифрактограммы исследовали с помощью аппарата Rigaku Rotaflex RU-200 D/MAX (Rigaku, Япония), режим работы источника 50 кВ, 160 мА. Длина волны монохроматизированного излучения составляла 1.542 ангстрем. Источник был оснащен горизонтальным широкоугольным гониометром Rigaku D/MAX-RC, $\theta - 2\theta$ сканирование производилось по схеме Брэгга–Брентано. Диапазон измерения углов дифракции $2\theta = 10^{\circ}$ –

70°, измерение велось в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2°/мин и шагом 0.04°. Обработка полученных дифрактограмм велась в программе MDI JADE 6.5 [13], поиск фаз велся по базе порошковых дифракционных данных ICDD PDF-2 [14].

Спектры ЯМР 1 Н записывали на приборе Bruker MSL-300 в растворе CDCl₃.

Показатель преломления (n_D^{20}) органических жидкостей определяли на рефрактометре Carl Ceiss, Jena (ГДР), предварительно юстированного по дистиллированной воде.

Методики проведения опытов

Опыты проводили на вибромельнице М35Л (амплитуда колебаний – 4 мм, частота – 48 Гц, мощность электродвигателя – 1.7 кВт). Результаты исследований приведены в таблице 1.

Опыты 1—8 и 12—17. В стальной цилиндрический термостатированный (20° C) реактор (~ 60 см^3), помещали 10.0 мл обескислороженного DdSH и добавку, или 5.0 мл DdSH и соответствующего растворителя в соотношении 1 : 1, 2.00 г порошка восстановленного железа и стальные шарики (три шарика диаметром 12.7 мм и три диаметром 7.9 мм). Механохимическое активирование проводили в атмосфере аргона в течение 60 мин.

При проведении опыта **12** в атмосфере кислорода поглощение его реакционной смесью измеряли волюмометрическим способом с помощью бюретки.

Опыты **9–11**. В кварцевую ампулу (15–17 см³) помещали 2.00 г восстановленного железа, сульфида железа, или пирита, 10 кварцевых шариков диаметром ~6 мм и 4.0 мл DdSH.

Содержимое ампул дегазировали следующим образом. Ампулу помещали в жидкий азот, замораживали до полного затвердения содержимого ампулы и откачивали воздух из ампулы с помощью масляного насоса до 2 Торр. Кран, соединяющий ампулу с масляным насосом, закрывали и содержимое ампулы медленно размораживали, снова замораживали, открывали кран, соединяющий ампулу с насосом. Операцию дегазирования повторяли до прекращения выделения пузырьков воздуха из жидкости. Ампулу запаивали в замороженном состоянии в вакууме <1 Торр и закрепляли в вертикальном положении в вибромельнице. Механическое активирование реагентов в кварцеых ампулах (опыты 9–11) проводили при комнатной температуре в течение 120 мин – до появления слабой коричневой окраски Fe(SDd)₂ (опыт 9).

Образование $Fe(SDd)_2$ определяли цветной реакцией на дитиолаты железа, содержащие *н*-алкильные или бензильные радикалы, которая со-

		Добавка	Раство-	Продукты реакции			
л⊍ опыта	Реагенты	(моль/л DdSH)	ритель Р	Fe(SDd) ₂	FeS	H ₂ S	
1	DdSH + Fe	—	_	+	+	_	
2	DdSH + Fe	ПКФ (0.074)	—	+	+	—	
3	DdSH + Fe	ДТБМФ (0.075)	—	+	+	_	
4	DdSH + Fe	ДТБМФ (0.68)	_	+	н.о.	н.о.	
5	DdSH + Fe	ТМП (1.42)	_	+	+	н.о.	
6	DdSH + Fe	ТМПО (0.089)	_	+	н.о.	н.о.	
7	DdSH + Fe	ТМПО (0.68)	_	_	н.о.	н.о.	
8	DdSH + Fe	S ₈ (0.066)	_	_	н.о.	+	
9*	DdSH + Fe	_	_	+	+	_	
10*	$DdSH + FeS_2$	_	_	_	н.о.	+	
11*	DdSH + FeS	—	_	_	н.о.	_	
12	DdSH + Fe	O ₂ (0.22)**	_	+	+	н.о.	
13	DdSH + Fe	_	ДБДС	+	+	_	
14	DdSH + Fe	—	гексан	+	+	—	
15	DdSH + Fe	—	гептен-3	+	+	—	
16	DdSH + Fe	—	стирол	+	+	—	
17	DdSH + Fe	_	этанол, абс.	+	+	—	

Таблица 1. Продукты механохимической реакции додекантиола с металлическим железом и его сульфидами

* Опыты в кварцевых ампулах.

** Количество кислорода (5.0 мл), которое было поглощено 10.0 мл DdSH, находящимся в реакторе. Знаки "+" и "-" обозначают наличие или отсутствие чего-либо; н.о. – определение не проводили.

провождается переходом коричневой окраски $Fe(SDd)_2$ при контактировании с молекулярным кислородом в зеленую [4, 5].

Присутствие H_2S в атмосфере стального реактора и в атмосфере кварцевых ампул после окончания механохимического активирования определяли полоской фильтровальной бумаги, смоченной 1% водным раствором AgNO₃. Окрашивание бумаги в коричневый цвет в течение 5–10 с свидетельствовало о присутствии H_2S . При слабом окрашивании индикаторной бумаги в течение 1 мин присутствие H_2S игнорировали.

Образование сульфида железа определяли следующим образом: модифицированный додекантиолом порошок железа или пирит многократно промывали гексаном, сушили в вакууме 2 Торр, 0.20–0.30 г порошка вносили в пробирку и прибавляли несколько капель разбавленной HCl (1 : 1). Выделение H₂S определяли так, как описано выше.

В холостом опыте 0.20 г восстановленного железа ("ч.") показывали отрицательную реакцию на присутствие сульфида железа.

Диспергирование пирита в среде додекантиола

Опыт **18**. В кварцевую ампулу (15–17 см³) помещали 4.00 г пирита, 20 кварцевых шариков диаметром ~6 мм и 4.0 мл DdSH. Содержимое ампулы дегазировали и запаивали в вакууме (<1 Торр) так, как описано выше. Продолжительность механохимического активирования реакции с помощью вибромельницы при комнатной температуре – 4 ч. После вскрытия ампулы H₂S моментально окрашивал фильтровальную бумажку, смоченную водным раствором AgNO₃ и определялся органолептически. Смесь продуктов реакшии выдавливали аргоном через плотный стеклянный фильтр и многократно промывали сухим гексаном. Фильтрат упаривали в вакууме водоструйного насоса при комнатной температуре. Остаток переносили в прибор для молекулярного фракционирования и фракционировали при температуре кипения водяной бани и вакууме <1 Торр. Выделено 1.85 г DdSH с n_D²⁰ 1.4590, по лит. данным 1.4589 [15] и 0.35 г (10.5%) кристаллического Dd₂S₂ в виде мелких иголок с т. пл. 33.5-34.0°С из смеси бензола и этанола (1:2), по литературным данным 31-34.5°С [15]. Найдено (%): С, 71.76; Н, 12.54; S, 15, 87. С₂₄H₂₅S₂. Вычислено (%): C, 71.56; H, 12.51; S, 15.92.

Опыт **19** проводили в тех же условиях, что и опыт **18**. Отличие состояло только в том, что продукты реакции фильтровали через складчатый бумажный фильтр (синяя лента) на открытом воз-

2021

духе. Выделено 1.56 г DdSH и 0.95 г (28.4%) кристаллического Dd_2S_2 . Качественная реакция на FeS положительна.

Диспергирование сульфида железа в среде додекантиола

Опыт 20 проводили в условиях аналогичных опыта 18. Отличие состояло только в том, что продукты реакции фильтровали через складчатый плотный бумажный фильтр (синяя лента) на открытом воздухе. После вскрытия ампулы H₂S не

обнаружили. Выделено 1.74 г DdSH с n_D^{20} 1.4589 и 0.87 г (26.0%) кристаллического Dd₂S₂ с т. пл. 33.7–34.2°С из смеси бензола и этанола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из таблицы 1, ингибиторы радикальных реакций, такие как ПКФ, ионол и ТМП (опыты 2-5), не препятствуют образованию Fe(SDd)₂.

В присутствии избытка ТМПО (опыт 7) и элементной серы (опыт 8) $Fe(SDd)_2$ не образуется, возможно, в результате блокирования поверхности железа свободным радикалом, адсорбированным на поверхности железа, или образованием на поверхности железа Dd_2S_2 , или FeS по схемам:

$$2\text{DdSH} + 2(\text{CH}_3)_4\text{C}_5\text{H}_6\text{N} - \text{O}^{\bullet} \rightarrow \tag{1}$$

$$\rightarrow \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + 2(\mathrm{CH}_3)_4\mathrm{C}_5\mathrm{H}_6\mathrm{N} - \mathrm{OH},$$

 $2\mathrm{DdSH} + 1/8\mathrm{S}_8 \to \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{S}, \tag{2}$

$$Fe + 1/8S_8 \rightarrow FeS.$$
 (3)

При механохимическом активировании реакции органических дисульфидов с металлическим железом дитиолаты железа не образуются [4, 5].

Наличие сульфида железа на поверхности железа, модифицированного додекантиолом, подтверждено тем, что при взаимодействии его с разбавленной соляной кислотой H_2S выделяется только вначале смешивания реагентов. Однако уже меньше чем через 1 ч H_2S не обнаруживался, несмотря на то, что выделение пузырьков газа продолжалось. Чтобы исключить образование Fe(SDd)₂ в результате взаимодействия DdSH с железом стального реактора и стальными шариками, опыты с пиритом и сульфидом железа выполнены в кварцевых ампулах (опыты 9–11, 18–20).

Как видно из таблицы 1, ни пирит (опыт 10), ни FeS (опыт 11), в отличие от металлического железа (опыт 9) и оксидов железа [5], не образуют $Fe(SDd)_2$.

Тот факт, что ни методом ЯМР ¹Н, ни методом масс-спектрометрии электронной ионизации в продуктах механохимической реакции DdSH с

пиритом додецен-1 не обнаружен (опыт 18, 19), свидетельствует о том, что H_2S не образуется в результате дегидросульфирования DdSH по схеме:

- -

$$DdSH \xrightarrow{\text{res}_2} CH_3(CH_2)_9CH=CH_2 + H_2S.$$
(4)

В периодической литературе нами обнаружено всего лишь несколько работ, посвященных исследованию механохимического разложения пирита.

В результате рентгеноструктурного анализа пирита, активированного с помощью центробежной планетарной мельницы, авторы работы [16] сделали вывод, что пирит диссоциирует до сульфида железа и элементной серы. При исследовании механохимической реакции пирита с металлическим железом авторы [17] подтвердили диссоциацию пирита до сульфида железа и элементной серы методом мессбауэровской спектроскопии. Однако, в результате исследования кинетики реакции пирита с железом, диссоциации пирита и реакции пирита с элементной серой в условиях механического активирования, авторы работы [18] пришли к заключению, что механизм взаимодействия пирита с железом идет при прямом взаимодействии между реагентами.

В результате термодинамических расчетов реакции пирита с серебром авторы работы [19] высказали противоположную точку зрения: непосредственное взаимодействие пирита с серебром исключено.

Работа [20] посвящена исключительно исследованию механизма активирования сульфидных руд с помощью планетарной шаровой мельницы, в которой методом РФЭС убедительно показано, что пирит диссоциирует до сульфида железа и элементной серы. По мнению авторов, механическая активация сульфидных руд объясняется увеличением удельной площади поверхности, повышением реакционной способности поверхности и изменением кристаллической структуры.

Несмотря на то, что механохимическая реакция диссоциации пирита до сульфида железа и элементной серы обратима – пирит может быть синтезирован из элементов [21], в среде DdSH она смещена вправо:

$$\operatorname{FeS}_2 \to \operatorname{FeS} + 1/2S_2,$$
 (5)

$$2\mathrm{DdSH} + 1/2\mathrm{S}_2 \to \mathrm{Dd}_2\mathrm{S}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{S}.$$
 (6)

При проведении опытов 18, 19 было обнаружено, что DdSH интенсивно окисляется кислородом воздуха на поверхности мелкодисперсного пирита до Dd_2S_2 , что затрудняло его количественное определение. Присутствие FeS в высушенном пирите обнаруживали качественной реакцией на H_2S сразу после проведения опыта и только после подогревания, что, по-видимому, необходимо для десорбции Dd_2S_2 . Однако уже через несколь-



Рис. 1. Дифрактограмма смеси продуктов механохимической реакции DdSH с пиритом (опыт **19**): а – пирит (95%), б – гептакристаллогидрат сульфата железа(II) (5%).

ко дней FeS не определяется в результате окисления его атмосферным кислородом до FeSO₄ (рис. 1). Действительно, согласно литературным данным пирит [21] и сульфид железа(II) [21, 22] легко окисляются кислородом воздуха до сульфата железа(II), особенно, в присутствии влаги. Образование гептакристаллогидрата сульфата железа(II) связано с присутствием в реакционной смеси воды, образующейся при окислении DdSH кислородом воздуха.

При взаимодействии DdSH с сульфидом железа H_2S не обнаружен (опыты **10**, **20**), а присутствие Dd_2S_2 в продуктах реакции обусловлено окислением DdSH кислородом воздуха (опыт **20**).

Молекулярный кислород и ДБДС не препятствуют образованию Fe(SDd)₂ (опыты 12, 13), несмотря на то, что ДБДС при механохимическом активировании реакции с железом на его поверхности образует пленку FeS [4]. В последнем случае это, по-видимому, связано с тем, что скорость образовании FeS меньше, чем скорость образования Fe(SDd)₂. Следует отметить, что в сверхвысоком вакууме ($1 \times 10^{-10} - 2 \times 10^{-10}$ Торр) кислород и сера блокируют адсорбцию низкомолекулярных тиолов и разложение их на очищенной поверхности кристаллического железа при температуре ~100 К [23-25]. Однако при механохимическом активировании реакции DdSH с железом при нормальных условиях кислород не препятствует образованию $Fe(SDd)_2$ (опыт 12). Этот факт свидетельствует о том, что механизмы взаимодействия тиолов с железом в сверхвысоком вакууме и при механохимическом активировании разные.

Гексан, гептен-3, стирол и абсолютированный этанол также не препятствуют образованию $Fe(SDd)_2$ (опыты 14–17).

Стирол в присутствии DdSH не полимеризуется ни при проведении опыта, ни после его окончания, в то время как при активировании реакции чистого стирола с железом полимеризация наблюдалась [11]. Вероятно, это связано с тем, что DdSH сам является мощным ингибитором радикальных реакций [26].

Итак, показано, что ингибиторы радикальных реакций, полярные и неполярные органические растворители не влияют на образование $Fe(SDd)_2$ при механохимическом активировании реакции DdSH с железом. ТЕМПО и S₈ блокируют образование $Fe(SDd)_2$ в этой реакции.

Обнаружена ранее неизвестная механохимическая реакция DdSH с пиритом, сопровождающаяся образованием FeS, Dd_2S_2 и H_2S .

При применении высших тиолов в качестве противоизносных добавок необходимо учитывать, что образование дитиолатов железа может блокировать элементная сера и, возможно, снижать их эффективность.

Автор работы выражает благодарность сотрудникам ИНХС РАН им. А.В. Топчиева за спектральные исследования Левину И.С., Борисову Р.С. и Филатовой М.П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Kajdas Cz., Kulczycki A., Ozimina D. // Tribol. Int. 2017. V. 10. P. 144. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.022

том 95

№ 12

2021

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- 2. *Forbes E.S., Reid, A.J.D.* // Tribol. Trans. 1973. V. 16. № 1. P. 50.
- https://doi.org/10.1080/05698197308982704 3. *Павелко Г.Ф.* // II Международная научно-техни-
- ческая конференция "Износостойкость машин", Тезисы докладов (Часть I), Брянск 1996, С. 100.
- Павелко Г.Ф. // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 4. С. 412.
- Павелко Г.Ф. // Изв. АН. Сер. химическая. 2006. № 8. С. 1383 (*Pavelko G.F.* // Russian Chemical Bulletin. International Edition. V. 55. № 8. Р. 1436. https://doi.org/10.1007/s11172-006-0436-3).
- 6. *Павелко Г.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1522 (*Pavelko G.F.* // Rus. J. of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. № 11. Р. 1522. DOI:). https://doi.org/10.1134/S0036023615110121
- Tannous J., de Barros Bouchet M.I., Le-Mogne T. et al. // Tribology. 2007. V. 1. № 2. P. 98. https://doi.org/10.1179/175158407x231321
- Kataby G., Prozorov T., Koltypin Yu. et al. // Langmuir. 1997. V. 13. № 23. P. 6151. https://doi.org/10.1021/la960929q
- 9. Розанцев Э.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970. С. 191, 192.
- Руководство по неорганическому синтезу. Редактор Г. Брауэр. Перевод с немецкого. М.: Мир, 1985. Т. 5. С. 1753.
- 11. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. І. № 11. С. 1713.
- 12. Воронков М.Г. // Изв. Латв. ССР. Серия химическая. 1963. № 2. С. 236.
- 13. https://materialsdata.com/prodjd.html

- 14. http://www.icdd.com/pdf-2
- 15. *Reid E.E.* Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., Inc., 1960. V. III. P. 398.
- Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук 1972. Вып. 4. № 9. С. 45.
- 17. Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Кособудский И.Д., Павлюхин Ю.Т. // Там же. 1973. Вып. 5. № 12. С. 132.
- 18. Аввакумов Е.Г., Самарин О.И., Кулебакин В.Г. // Там же. 1981. Вып. 3. № 7. С. 29.
- 19. *Рейнгольд Б.М., Смагунов В.Н.* // Там же. 1983. Вып. 5. № 12. С. 111.
- Hu Hui-ping, Chen Qi-yuan, Yin Zhou-lan et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205. https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7761
- Jiang J.Z., Larsen R.K., Lin R. et al. // J. Solid. State Chem. 1998. Vol. 138. No 1. P. 114. https://doi.org/10.1016/s1003-6326(07)60073-9
- 22. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 265.
- Albert M.R., Lu J.P., Bernasek S.L. et al. // Surf. Sci. 1988. V. 206. № 5. P. 348. https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90575-x
- Cheng L., Bocarsly A.B., Bernasek S.L. et al. // Langmuir. 1996. V. 12. № 2. P. 392. https://doi.org/10.1021/la950166r
- Batteas J.D., Rufael T.S., and Friend C.M. // Ibid. 1999.
 V. 15. № 7. P. 2391. https://doi.org/10.1021/la971313j
- Химическая энциклопедия, М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4. С. 1139.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ____ И КАТАЛИЗ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ті–Сr–С

© 2021 г. Б. С. Сеплярский^{а,*}, Н. И. Абзалов^а, Р. А. Кочетков^а, Т. Г. Лисина^а

^а Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Черноголовка, Россия *e-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 15.05.2021 г.

Исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутираля) в диапазоне x = 0– 1.8 мас. % на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti–Cr–C разного состава, в том числе при добавлении никельсодержащей связки NiCr. Для смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) при увеличении x до 1.8% обнаружен экстремальный прирост скорости горения. Экспериментальные данные объяснены в рамках модели конвективного режима горения, когда газообразные продукты разложения поливинилбутираля поджигают поверхность гранул. Описан механизм попадания органической связки за видимый фронт горения. Сформулированы необходимые и достаточные условия реализации конвективного режима горения. По данным РФА, изменение содержания поливинилбутираля в исходной смеси не повлияло на фазовый состав продуктов горения исследованных смесей. При размоле продуктов горения повышение количества поливинилбутираля приводит к увеличению содержания фракции с характерными размерами частиц < 250 мкм, что свидетельствует о перспективности использования таких гранул для изготовления тугоплавких порошков.

Ключевые слова: Ti–Cr–C, механизм горения, гранулирование, органическая связка, конвективный режим горения, теоретический анализ, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0044453721120189

Карбиды переходных металлов широко применяются в промышленности благодаря высокой твердости и износоустойчивости, хорошей термостойкости, теплопроводности и устойчивости к окислению [1–7]. Выбор карбида титана (TiC) в качестве основы для металлокерамики обусловлен его низкой плотностью, хорошей растворимостью с другими карбидами, высокими значениями температуры плавления, модуля упругости, теплопроводности, термостабильности, а также твердости, превосходящей твердость карбида вольфрама (WC) более, чем на 30% [8-12]. Твердый раствор (Ті, Сг) С, сохраняя преимущества TiC, обладает более высокой стойкостью к окислению за счет образования Cr₂O₃, что особенно важно для использования сплава при высоких температурах [13].

Композиты на основе двойных карбидов могут быть получены методами порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [14]. Среди этих методов СВС отличается сочетанием низкого энергопотребления, высокой скорости процесса, чистоте и однородности продукта. Ранее авторы изучали получение двойного карбида титана-хрома со связкой из нихрома из гранулированной шихты методом СВС [15]. При гранулировании шихты использовался 4%ный спиртовой раствор поливинилбутираля (ПВБ), который одновременно выступает в качестве органической газифицирующейся связки. Содержание ПВБ в сухом веществе составляло ~1 мас. %. Продукты синтеза представляли собой слабо спеченные гранулы того же размера, что и исходные.

В данной работе основное внимание уделено исследованию влияния увеличения содержания органической газифицирующейся связки на закономерности и режимы горения, а также фазовый состав продуктов синтеза. Можно ожидать, что увеличение содержания ПВБ в смеси повысит пористость продуктов синтеза и, тем самым, упростит размол до порошкообразного состоя-

Резгриты	Manya	Размеры частиц, мкм				
геатенты	тарка	до 50 мас. %	до 90 мас. %			
Титан	ПТM-1	<34	<54			
Хром	ПХМ-1М	<24	<65			
Сажа	П-803	<2.5	<4			
Нихром	X20H80	<75	<142			
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85						
Спирт этиловый технический 95%						

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты

ния. Другая важная задача — объяснение механизма попадания ПВБ за фронт воспламенения и формирования горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Предварительно исходные порошковые смеси 70%(Ti + C)/30%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr (промышленная марка X20H80) перемешивались в течение 4 ч в смесителе гравитационного типа. Затем порошковая смесь смешивалась с 4%- или 10%-ным раствором ПВБ в этиловом спирте в соотношении, необходимом для получения пастообразной массы, которая за-

тем протиралась через сито. Химическая формула ПВБ приведена ниже:

$$\begin{bmatrix} -CH - CH_2 - CH - CH_2 - C$$

Полученные частицы окатывались на горизонтальной поверхности для придания им сферической формы. Затем гранулы высушивались на воздухе в течение 3-5 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе применялись гранулы фракции 0.63-1.6 мм. По известному соотношению массы порошковой смеси и раствора ПВБ при грануляции рассчитывалось относительное содержание ПВБ в веществе гранул после испарения спирта. Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1). Установка позволяет проводить синтез как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывается скорость фронта горения. Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом образец продували потоком аргона.

В настоящей работе эксперименты проводились в отсутствие внешнего потока газа в процессе синтеза. Для видеосъемки быстро протекающих процессов горения использовалась камера SONY FDR AX-700 (скорость съемки 100 кадров/с). Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с ис-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – баллон с азотом, *2* – баллон с аргоном, *3* – компьютер для записи видеосигнала, *4* – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, *5* – датчики расхода и давления, *6* – цифровая видеокамера, *7* – электрическая спираль для воспламенения смеси, *8* – шихта, *9* – слой минеральной ваты, *10* – металлическая сетка, *11* – переключатель газа (положение I – азот, II – аргон, III – подача газа перекрыта).

N⁰	Состав	T _{ad} , K	с _s , Дж/(кг К)	ρ _s , кг/м ³
1	80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C)+	2582	531	990
	+ 20% NiCr			
2	70%(Ti + C)/30%(3Cr + 2C)	2704	541	977
3	80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C)	2960	550	1030

Таблица 2. Характеристики использованных смесей

пользованием монохроматического Си K_{α} -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов 2 $\theta = 20^{\circ}-80^{\circ}$ с шагом съемки 0.2°. Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Смеси для исследования выбраны на основе результатов [15] по получению двойного карбида титана-хрома с металлической связкой: 80%(Ti + + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr (X20H80), 70%(Ti + + C)/30%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C). Ниже обозначения **1A**, **2A**, **3A** используются для смесей, гранулированных 4%-ным спиртовым раствором ПВБ, а **1B**, **2B**, **3B** – 10%-ным раствором ПВБ, соответственно. Состав смесей, их адиабатические температуры горения T_{ad} (расчет с использованием http://www.ism.ac.ru/thermo/), расчетные теплоемкости c_s и экспериментально определенные насыпные плотности ρ_s приведены в табл. 2.

Процентное содержание ПВБ $x = \rho_b/\rho_s$ (ρ_b – масса ПВБ в единице объема, ρ_s – плотность смеси), скорости горения смесей (U, U_1) при разных условиях отвода газообразных продуктов, а также скорости горения в отсутствие ПВБ для гранулированной (U_0) и порошковой смеси (U_2) приведены в табл. 3. Значения скоростей являются средними из результатов 3–4 экспериментов, разброс значений относительно среднего составлял не более 10%. При исследовании влияния газифицирующейся связки на скорость горения варьировались условия отвода газообразных продуктов разложения (ПР) из реактора. Измерение U и U_0 проводилось в условиях, когда свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе составлял 5–7 см³ – переключатель *11* (рис. 1) был установлен в положение III. Когда переключатель *11* был установлен в положение II, за счет газовой магистрали создавался дополнительный свободный объем над шихтой ~25 см³.

И для порошковых, и для гранулированных смесей независимо от условий отвода газов. скорость горения увеличивается при понижении суммарного содержания Cr и Ni в смеси с 33.8 до 26% (мас.) в табл. 3 при движении в каждом столбце сверху вниз, что коррелирует с увеличением расчетной температуры горения смесей (табл. 2). Следует отметить более высокую скорость горения у гранулированных смесей, чем у порошковых того же состава, что объясняется в рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) [16]. Согласно ККМГ, видимая скорость распространения фронта горения в порошковых смесях – это скорость перемещения плохо проницаемого слоя расплава. Движение расплава возникает за счет капиллярного давления, вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед слоем расплава и после него. В гранулированных смесях искусственно изменена структура пористой среды. Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих внутри перемешанные реагенты, способные к самостоятельному горению, и порового пространства между ними, занятого газом. Именно дискретность гранулированных смесей - одна из причин отсутствия вытекания расплава за пределы отдельных гранул: другая причина – капиллярные силы, которые из-за разности размеров гранул и зерен образующегося продукта не дают вытекать расплаву за пределы отдельных гранул. Скорость горения таких смесей зависит как от скорости сгорания отдельных гранул, так и от скорости передачи тепла от гранулы к грануле. Поскольку размер гранул намного больше размеров исходных компонен-

Таблица 3. Скорости горения гранулированных (U, U_0 , U_1) и порошковых (U_2) смесей, содержащих (U, U_1) и не содержащих (U_0 , U_2) ПВБ (U_1 – в условиях дополнительного отвода газообразных продуктов), мм/с

Nº	0% ПВБ	А (4% р-р ПВБ)			В (10% р-р ПВБ)			0% ПВБ Порошок
	U_0	x, %	U	U_1	<i>x</i> , %	U	U_1	U_2
1	18	0.7	14.5	15	1.6	14	14.5	12
2	24.5	0.7	22	21	1.8	26.5	25	17
3	40.5	0.8	38	34	1.8	68	50	28



Рис. 2. Зависимости скорости горения смесей различного состава от содержания ПВБ и условий проведения экспериментов: без ПВБ – для смесей **1**, **2**, **3**; А и А' (при отводе газа) – для смесей **1А**, **2А**, **3А**; В и В' (при отводе газа) – для смесей **1В**, **2В**, **3В**.

тов смеси, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси. Для гранул характерного размера 1 мм отвод примесных газов из зоны горения облегчен по сравнению с порошковой засыпкой, что нивелирует тормозящее влияние примесного газовыделения на горение отдельных гранул и всего образца [17].

Из рис. 2 видно, что для смесей 1 и 2 изменение содержания ПВБ и условий отвода газообразных продуктов оказывает слабое влияние на скорость горения. По-видимому, для этих смесей основную роль играет кондуктивная передача тепла от гранулы к грануле. Другое поведение демонстрируют скорости горения смеси 3. Увеличение содержания ПВБ в смеси от 0.8 до 1.8% приводит почти к двукратному увеличению скорости горения (рис. 2), а возможность дополнительного отвода газов через слой сгоревших гранул приводит к падению скорости горения шихты почти на 30%. Рассмотрим возможные причины особенностей горения смеси 3.

В соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) [18, 19], при спутном потоке газообразных ПР ПВБ выражение для максимально

Таблица 4. Экспериментальные $(U - U_0)$ и рассчитанные $(U_f - U_0)$ по формуле (2) прибавки скорости горения смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) с разным содержанием ПВБ

$U-U_0$, мм/с	$U_{f}-U_{0}$, мм/с
-2.5	1.47
27.5	3.31
	U — U ₀ , мм/с —2.5 27.5

возможной скорости горения U_f можно записать следующим образом:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / c_s \rho_s, \tag{1}$$

здесь U_0 — экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, G_g — массовый расход газа, ρ_g — плотность и c_g — удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ, c_s — удельная теплоемкость вещества смеси, ρ_s — насыпная плотность смеси. Величину массового потока газа можно выразить как $G_g = U_f \rho_b$, где ρ_b — масса ПВБ в единице объема. В проведенных экспериментах ПР ПВБ состоят, в основном, из смеси углеводородов C_2H_4 , C_2H_2 и водяного пара. Предполагая, что разложение ПВБ можно описать стехиометрическим уравнением:

$$n(C_8H_{14}O_2) \rightarrow 2nH_2O + nC_2H_4 + 3nC_2H_2$$

при температуре 300°С получаем оценку удельной теплоемкости ПР ПВБ $c_g \approx 2500 \text{ Дж/(кг K)}$. Поскольку $\rho_b/\rho_s \sim 0.7$ -1.8%, то отношение $\rho_b c_g/c_s \rho_s$ тоже мало, и выражение (1) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0[1 + \rho_b c_g/c_s \rho_s]. \tag{2}$$

Для расчета U_f и прибавки скорости $U_f - U_0$ за счет потока ПР ПВБ необходимо экспериментально измерить U_0 . Примем за U_0 скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ. Используем (2) для оценки влияния количества ПВБ на скорость горения исследуемых смесей. Значения прироста скорости горения по экспериментальным данным ($U - U_0$) и рассчитанные по (2) значения ($U_f - U_0$) для смесей **ЗА** и **ЗВ**, приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, при содержании ПВБ $\rho_b/\rho_s \sim 1.8\%$ экспериментально наблюдаемое увеличение скорости горения невозможно объяснить в рамках ТФГ, т.е. в предположении кондуктивного механизма передачи тепла в волне горения.

Другой механизм горения гранулированных систем в потоке фильтрующегося газа - конвективный, выявленный сначала при горении Ti + C в спутном потоке азота [20], а затем обнаруженный и в отсутствие внешнего потока газа [21]. Было показано, что в конвективном режиме горячий поток активного газа (в нашем случае продукты разложения ПВБ) не только нагревает поверхность гранул, но и поджигает их, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и чем наблюдается в потоке инертного газа. В соответствии с уравнением превращения ПВБ (см. выше) происходит разложение углеводородов на поверхности титана. При разложении на его поверхности осаждается пироуглерод, который и вступает в экзотермическую реакцию с титаном. В результате образуется карбид титана и происходит воспламенение гранул.



Рис. 3. Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а), разреза гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в): *1* – исходные гранулы, *2* – гранулы во фронте воспламенения, *3* – горящие гранулы, *4* – сгоревшие гранулы. Стрелками показаны направления движения ПР ПВБ, *h* – толщина прогретого слоя.

Поэтому в продуктах горения по данным РФА не наблюдается других фаз кроме двойного карбида титана-хрома и нихрома для смеси 1, а для смеси 3 – фазы двойного карбида титана-хрома.

Чтобы понять, как ПР ПВБ, разложение которого происходит при температурах ниже 200°С, попадают за фронт горения и обеспечивают воспламенение частиц титана на поверхности гранул, необходимо принять во внимание двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме. Действительно, время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно рассчитать по формуле (оценка сверху):

$$t = d/U. \tag{3}$$

При экспериментальной скорости горения U = 68 мм/с смеси **3В** для гранул характерного размера $d \approx 1$ мм время воспламенения составляет $t \approx 0.0147$ с. Время тепловой релаксации гранулы выражается как:

$$t_h = r^2/a,\tag{4}$$

где r = d/2, a - коэффициент температуропровод $ности. Подставляя <math>a = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$ [22], получаем $t_h = 0.25 \text{ с} \gg t = 0.0147 \text{ с}$, значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Таким образом, выполняется необходимое условие для реализации конвективного режима горения. Схематично процесс горения образца в конвективном режиме представлен на рис. 3. Во фронте воспламенения структура фронта горения в масштабе каждой гранулы является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества гранулы U₀. Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности, препятствуя нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (3), (4), за время воспламенения поверхности гранулы основная масса исходной смеси внутри гранулы не успевает нагреться и вместе с неразложившимся ПВБ попадает за фронт воспламенения. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения ПВБ разлагаются, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная фильтрация). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает воспламенение следующего слоя гранул подобно внешнему потоку активного газа.

Определим достаточные условия для реализации горения в конвективном режиме. Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффектив-



Рис. 4. Зависимости толщины слоя h и h^* для смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) от содержания ПВБ в исходной смеси.

ным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой толщиной порядка

$$h = a/U_0. \tag{5}$$

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля объема гранулы, прогреваемая при воспламенении, равна 6h/d. Считая, как и раньше, что U_0 – скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ, получаем из (5), что для воспламенения гранулы средним диаметром 1 мм необходимо прогреть ~15% массы смеси **3**, 25% – смеси **2** и 33% – смеси **1**. Ясно, что для их воспламенения требуется разное количество тепла, и возможность воспламенения гранулы в потоке ПР ПВБ следует в первую очередь оценить для смеси **3**.

Оценим возможность зажигания в конвективном режиме гранулы теплом горячих ПР ПВБ, т.е. выполнения достаточных условий воспламенения гранулы $h^* > h$, где h^* – толщина поверхностного слоя гранулы, которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Поскольку тепло горячих ПР ПВБ ($T_g - T_{ig}$) $U\rho_b c_g$ тратится на нагрев поверхностного слоя гранул от начальной температуры до температуры зажигания ($T_{ig} - T_0$) $U\rho_s c_s \times 3h^*/r$, то в стационарной волне горения имеет место следующее балансное соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s \times 3h^*/r,$$
 (6)

где T_g — температура горячего газа, T_0 — начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} — температура воспламенения, U — скорость фронта горения, h^* — толщина поверхностного слоя гранулы которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Следуя [20, 21], при вычислении h^* в качестве температуры воспламенения принята температура $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане T_{ig} = 1155 К. Подставляя в выражение (6) параметры $\rho_b/\rho_s, c_s$, смесей из табл. 2, 3, значения температур $T_g = T_{ad}, T_0 = 293$ К и принимая $c_g \approx$ $\approx 2500 Дж/(кг К)$, получаем оценку h^* . На рис. 4 показаны результаты расчетов h^* по формуле (6) для гранулированной смеси **3** для разного содержания ПВБ и толщина слоя h, который необходимо прогреть для воспламенения гранулы. Видно, что при x > 1.6% (мас.) выполняются не только необходимые, но и достаточные условия для перехода горения в конвективный режим.

Сильное увеличение скорости горения смеси **3В** по сравнению с **3А** подтверждает корректность применения соотношений (5), (6) для прогнозирования режима горения.

Аналогичный расчет показывает, что для перехода в конвективный режим горения содержание ПВБ в смеси 1 должно составлять ~3.2%, а в смеси 2 - ~2.9%. Приведенные оценки согласуются с экспериментальными данными: в этих смесях при увеличении содержания ПВБ от 0.7 до 1.8% происходит незначительное изменение скорости горения, т.е. реализуется кондуктивный режим горения.

Полученные в настоящей работе данные для смеси 3A - 80% (Ti + C)/20% (3Cr + 2C) позволяют выяснить, идет ли образование двойного карбида титана-хрома в одной зоне, или (3Cr + 2C) во фронте горения выступает в качестве разбавителя. Сравним скорость горения этой смеси со скоростью горения смеси Ті + С, разбавленной никелем 80%(Ti + C)/20%Ni (мас.) [21]. Отметим, что в работе [21] для приготовления исходной шихты использовались те же порошки титана и сажи, а гранулы фракции 0.63-1.6 мм формировались с добавлением 4%-ного раствора ПВБ в этиловом спирте, как и смесь ЗА в настоящей работе. Оказалось, что указанные смеси горят практически с одинаковой скоростью. Аналогичная ситуация имеет место и для порошковых смесей того же состава. По термодинамическим расчетам и по данным РФА, в смеси 80% (Ti + C)/20% Ni металлическая связка выступает как инертный разбавитель, не участвующий в реакции. Это позволяет считать, что и в системе 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией (Ti + C), а (3Cr ++ 2С) выступает в качестве разбавителя. Заключительная реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания.

Независимо от содержания ПВБ, для смеси 1 в продуктах горения наблюдаются фазы двойного карбида титана-хрома (химическая формула $Ti_4Cr_3C_6$), нихрома и следы никеля, а для смеси 3 – фазы двойного карбида титана-хрома. Таким образом, повышение содержания органической связки не привело к появлению в продуктах синтеза нежелательных фаз. На рис. 5 приведены данные РФА продуктов синтеза исследованных гранулированных смесей **1В**, **3В**.



Рис. 5. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированных смесей **3B** – 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) и **1B** – (80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr.

Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты при разном содержании поливинилбутираля в исходных смесях, представляют собой гранулы, которые не спекаются друг с другом, что облегчает процесс их переработки в порошок. Повышение количества поливинилбутираля в смеси **1** до 1.8% привело к увеличению содержания фракции с характерными размерами частиц <250 мкм до 91% при размоле продуктов горения в шаровой мельнице, что свидетельствует о перспективности использования смесей с повышенным содержанием ПВБ для получения композиционных порошков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для всех используемых в экспериментах смесях переход от порошковой к гранулированной смеси приводит к увеличению скорости горения.

Установлено, что в системе 80%(Ti + C)/20% (3Cr + 2C) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией Ti + + C, а (3Cr + 2C) выступает в качестве разбавителя. Заключительная реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания. Для гранулированной смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) при содержании поливинилбутираля 1.8% обнаружен экстремальный рост скорости горения, вызванный переходом кондуктивного режима горения в конвективный.

Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить механизм попадания за фронт воспламенения ПВБ и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения. Теоретически сформулировано достаточное условие для перехода кондуктивного режима горения гранулированных смесей в конвективный и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, показавшее корректность применения полученных соотношений для прогнозирования режима горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rajabi A., Ghazali M., Junaidi S., Daud A. // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 445. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.078
- Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L. // Scr. Mater. 2013. V. 68. P. 281.
- https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042
 3. Aslantas K., Ucun I., Cicek A. // Wear. 2012. V. 274. P. 442.

https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.11.010

- Singh P., Singh B., Kumar M., Kumar A. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 15331. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.101
- 5. *Toth L*. Transition Metal Carbides and Nitrides. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014.
- Funamori N., Sato T. // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 053903. https://doi.org/10.1063/1.2917409
- Muguthu J.N., Gao D. // Mater. Manuf. Process. 2013. V. 28. P. 1102. https://doi.org/10.1080/10426914.2013.823501
- Abderrazak H., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. P. 170. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003

том 95

№ 12

2021

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СИНТЕЗ
- Razavi M., Rajabi-Zamani A.H., Rahimipour M.R. et al. // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 443. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.013
- Wei S., Xu B.Q., Bin Y. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. V. 21. P. 185. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60697-3
- Kang Y., Kang S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 793. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.013
- Zhang H., Li F., Jia Q., Ye G. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2008. V. 46. P. 217. https://doi.org/10.1007/s10971-008-1697-0
- 13. Borisov Y.S., Borisova A.L., Kolomytsev M.V. et al. // Powder Metall. Met. Ceram. 2017. V. 56. P. 305. https://doi.org/10.1007/s11106-017-9898-0
- 14. Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А. Получение методом СВС сверхтугоплавких карбидов. В сб. Технологическое горение. Под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М., 2018. С. 258. https://doi.org/10.31857/S9785907036383000025
- Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Seplyarskii B.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 412. https://doi.org/10.3390/cryst10050412
- 16. *Сеплярский Б.С.* // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.

- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Int. J. SHS. 2017. V. 26. № 2. P. 134. https://doi.org/10.3103/S106138621702011X
- Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с. (Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Solid Flame Combustion. M.: Torus Press, 2007 [in Russian].)
- Lapshin O.V., Prokof ev V.G., and Smolyakov V.K. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 1. P. 14. https://doi.org/10.3103/S1061386218010041
- 20. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 23. DOI: 12. (Seplyarskii B.S. and Kochetkov R.A. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. Р. 798. https://doi.org/10.1134/S1990793117050116) https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126
- 21. Seplyarskii B.S., Abzalov N.I., Kochetkov R.A., and Lisina T.G. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 2020. V. 29. № 4. P. 229. https://doi.org/10.3103/S1061386220040123
- 22. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С. 79. (Zenin А.А., Merzhanov A.G. and Nersisyan G.A. // Combust. Explos. Shock Waves. 1981. V. 17. № 1. Р. 63.) https://doi.org/10.1007/BF00772787

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА __ И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_x/SiO₂

© 2021 г. А. Н. Иващенко^{*a,b*}, М. А. Тедеева^{*a,**}, К. Е. Картавова^{*a*}, Т. Р. Аймалетдинов^{*a*}, П. В. Прибытков^{*a,c*}, А. Л. Кустов^{*a,c,***}

^а Московский государственный университет имени М В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^b Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

^с Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991, Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru **e-mail: kyst@list.ru Поступила в редакцию 11.05.2021 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 14.05.2021 г.

Окислительное дегидрирование этана в присутствии CO_2 исследовано на хромоксидных каталитических системах нанесенных на SiO_2 с различными текстурными характеристиками. Установлено, что наибольшую активность проявляют образцы, нанесенные на SiO_2 с высокой удельной площадью поверхности. На катализаторе 5% CrO_x/SiO_2 селективность по этилену составила около 80% при конверсии этана около 50%. Результаты физико-химического анализа показали, что активность катализатора зависит от содержания частиц Cr(VI), образование которых зависит от природы носителя.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование этана, этилен, силикагель, оксиды хрома, хромоксидные катализаторы, углекислый газ, РФА, УФ-ВИД-спектроскопия диффузного отражения **DOI:** 10.31857/S0044453721120104

В настоящее время ключевой проблемой нефтехимической и газохимической промышленности является получение этилена, так как он является исходным сырьем для получения полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, ацетальдегида, уксусной кислоты, этиленгликоля и других ценных химических продуктов. В настоящее время этилен получают пиролизом жидких дистиллятов нефти и низших алканов, при температуре выше 800°С. Основными недостатками данного метода являются большие затраты энергии и быстрая дезактивация катализатора.

Более перспективным методом получения этилена является окислительное дегидрирование этана в присутствии мягкого окислителя, такого как CO_2 , который является одним из основных парниковых газов [1–4]. Преимущество данного процесса заключается в том, что CO_2 реагирует с водородом, образующимся при дегидрировании этана, по реакции обратной конверсии водяного пара (RWGS) [5]:

 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O,$ $\Delta H_{298}^{\circ} = 41 \text{ кДж/моль},$ что снимает термодинамическое ограничение в виду смещения равновесия в сторону конечных продуктов реакции, приводя к увеличению выхода этилена.

Однако СО₂ является стабильной молекулой $(\Delta G_{\rm f} = -394 \text{ кДж моль}^{-1})$ с высокой степенью окисления углерода, следовательно, реакции с участием СО₂ должны сочетаться с использованием эффективных катализаторов [6-8]. В литературе существует ряд работ, в которых исследованы каталитические системы с содержанием Сг [9-11], Fe [12, 13], Co [14], Ga [15, 16] и др., нанесенные на SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, цеолиты, а также другие каталитические системы [17-21] в реакции дегидрирования этана в присутствии СО₂. Наиболее перспективными катализаторами дегидрирования этана в присутствии СО₂ являются нанесенные Cr-содержашие каталитические системы. Факторами, влияющими на каталитические свойства Cr-содержащих каталитических систем, считаются: дисперсность оксида хрома, окислительно-восстановительные свойства, валентное состояние частиц хрома, удельная площадь поверхности и кислотность катализатора [22]. Согласно литературным данным, наиболее активными в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 являются равномерно диспергированные на носителе частицы Cr^{6+} . Для получения высокодисперсного хрома на поверхности носителя необходимо, чтобы содержание активного компонента на поверхности носителя не превышало монослойное покрытие, что можно достичь на носителях с высокой площадью поверхности. В данном исследовании изучено влияние площади поверхности и концентрации хрома на дисперсность активной фазы, а следовательно, и на активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Каталитические системы синтезировали методом пропитки по влагоемкости носителя из водных растворов нитрата хрома. В качестве носителя использовали коммерческие гранулированные силикагели марок: Acros (A), Degussa (D), КСКГ (К). Предварительно формировали фракцию 0.25 - 0.50 мм и сушили при температуре $T = 100^{\circ}$ C в атмосфере воздуха в течение 6 ч. Подготовленный носитель пропитывали водным раствором $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Acros) соответствующей концентрации, затем сушили на воздухе в течение часа при температуре 100°С. Далее образцы прокаливали в потоке воздуха (30 мл/мин) в течение 4 ч при температуре 600°С до полного разложения нитрата хрома, разложение $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ на поверхности SiO₂ исследовано в работе [23].

Таким образом, были получены каталитические системы: (1, 3, 5, 7, 9, 10, 15)%Cr/SiO₂ (A), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (D), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (K).

Методы исследования

Удельная площадь поверхности образцов была установлена низкотемпературной адсорбцией азота при температуре 77 К с помощью установки ASAP 2020 Plus фирмы "Micromeritics". Распределение пор по размерам определяли из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленда (BJH). Присутствие микропор в образцах контролировали с использованием T-Plot-метода.

Валентные состояния хрома на поверхности носителя исследовали с помощью УФ-ВИДспектроскопии диффузного отражения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с интегрирующей сферой ISR-603. В качестве образца сравнения и разбавителя образцов использовали BaSO₄. Спектры регистрировали в волновом диапазоне 200–850 нм при комнатной температуре (25°С). Полученные спектры были обработаны с помощью программы UVProbe.

Каталитические испытания

Дегидрирование этана в этилен в присутствии СО₂ проводили в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм, при атмосферном давлении и в температурном интервале 550-750°С. Навеска катализатора составляла 0.5 г. Смесь этана и углекислого газа подавалась в объемном соотношении 2 : 1, с общим потоком реакционной смеси 30 мл/мин. Объемная скорость газового потока в зависимости от выбранного носителя составляла 2000–4000 ч⁻¹. Анализ продуктов реакции проводили газовым хроматографом Хроматэк-Кристалл 5000 с детекторами по теплопроводности и колонками M ss316 3 м \times 2 мм, Hayesep Q 80/100 меш и молекулярными ситами СаА. Содержание продуктов рассчитывали методом абсолютной калибровки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окислительное дегидрирование этана в этилен в присутствии CO₂ протекает по реакции:

$$C_2H_6 + CO_2 \rightarrow C_2H_4 + CO + H_2O,$$

 $\Delta H_{298}^{\circ} = 178 \text{ кДж/моль.}$

Побочным продуктом реакции является метан.

Согласно литературным данным, хромовые катализаторы проявляют высокую активность как в окислительном, так и неокислительном дегидрировании низших алканов. Поэтому, для установления влияния катализатора 5%Cr/SiO₂ (А) на выход этилена в окислительном и неокислительном дегидрировании было проведено дегидрирование этана в присутствии и в отсутствии СО₂. Также для сравнения, была проведена реакция дегидрирования этана в присутствии СО₂ в пустом реакторе и на чистом носителе SiO_2 (A). Результаты каталитических испытаний представлены на рис. 1. Согласно которым, в пустом реакторе и на SiO₂ этилен образуется при температуре выше 700° C, тогда как на катализаторе 5%Cr/SiO₂ (A) этилен образуется уже при 550°С. Следует отметить, что в присутствии СО2 конверсия этана увеличивается в 1.5 раза, что доказывает участие СО₂ в окислительном дегидрировании этана.

Следующим этапом было определение влияния концентрации хрома в образце на выход этилена. Для этого, в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 была исследована серия катализаторов с содержанием хрома 1, 3, 5, 7, 9, 10, 15 мас. % нанесенных на SiO₂ (A). По результатам каталитических испытаний, представленным на рис. 2, видно, что для всех образцов с увеличением температуры активность катализатора повышается. Наиболее высокая начальная активность



Рис. 1. Конверсия этана (а) и выход этилена (б) в реакции дегидрирования этана в присутствии и в отсутствие CO₂.

наблюдается для каталитических систем 5%Cr/SiO₂ (A) и 10%Cr/SiO₂ (A), что свидетельствует о достижении высокой дисперсности частиц хрома на поверхности носителя при монослойном покрытии с концентрацией хрома 5 мас. %. Дальнейшее увеличение концентрации хрома способствует образованию агломератов оксида хрома на поверхности носителя, в виду этого происходит снижение каталитической активности. Но с увеличение кодержания хрома в образцах до 10 мас. % происходит образование активной фазы на поверхности агломератов.

На активность нанесенных хромовых катализаторов значительное влияние оказывает носитель, так как природа и пористая структура носителя оказывают влияние как на распределение оксида хрома, так и на структуру поверхностных форм частиц хрома. Для определения влияния природы носителя на активность катализатора в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 была синтезирована серия катализаторов, нанесенных на силикагель марок: Acros (A),



Рис. 2. Зависимости конверсии этана (а) и селективности по этилену (б) от температуры при различном содержании хрома.

КСКГ (К), Degussa (D). Текстурные характеристики носителей и катализаторов на их основе исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота, результаты представлены в таблице 1.

Следует отметить, что носители сильно различаются по удельной площади поверхности, которая уменьшается в ряду: SiO_2 (A)> SiO_2 (K)> SiO_2

Таблица 1. Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Образец	<i>S</i> _{ВЕТ} , м²/г	$V_{\rm tot},$ cm ³ /г	$V_{\rm meso},$ см ³ /г	$V_{\rm micro},$ ${\rm cm}^3/{\rm r}$	D _{por} , нм
$SiO_2(A)$	747	0.43	0.26	0.17	0.9-5
5% Cr/SiO ₂ (A)	557	0.32	0.21	0.11	0.9-5
$SiO_2(K)$	241	0.79	0.78	_	10
5%Cr/SiO ₂ (K)	233	0.76	0.76	_	10
$SiO_2(D)$	181	0.9	0.9	—	27
5% Cr/SiO ₂ (D)	136	0.77	0.77	_	27

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021



Рис. 3. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения катализаторов 5% Cr/SiO₂ (A, D, K).

(D). После нанесения активного компонента наблюдается снижение удельной площади поверхности, особенно для SiO_2 (A), что, вероятно, связано с образованием объемных частиц нанесенного оксида на поверхности носителя и блокировки устьев пор.

Различные валентные состояния хрома на поверхности SiO₂ исследовали с помощью УФ-ВИД-спектроскопии диффузного отражения. На рис. 3 приведены УФ-ВИД-спектры катализаторов 5%Cr/SiO₂ (A, D, K) измеренные в диапазоне 200–700 нм, что позволяет обнаружить ионы Cr⁶⁺ в тетраэдрической и Cr³⁺ в октаэдрической симметрии.

Все образцы демонстрируют две основные полосы поглощения при 270 и 365 нм, и две дополнительные полосы при 460 и 600 нм. Полосы при 270 и 365 нм соответствуют переносу заряда $O^{2-} \rightarrow Cr^{6+}$ для ионов хрома в тетраэдрической координации. Дополнительная полоса при 460 нм ха-

рактерна для дихроматов, и соответствует d-d-переходу Cr^{3+} ($A_{2g} \rightarrow T_{1g}$) в октаэдрическую симметрию [24, 25]. Присутствие частиц Cr^{3+} в образцах 5% Cr/SiO_2 (D, K) подтверждает появление широкой полосы около 600 нм, которая обусловлена d-d-переходами Cr^{3+} ($A_{2g} \rightarrow T_{2g}$) в октаэдрической симметрии Cr_2O_3 [24, 25]. Данные УФ-ВИД-спектроскопии свидетельствуют о сосуществовании в образцах как Cr^{6+} , так и Cr^{3+} , различный состав поверхности катализаторов можно наблюдать и по цвету готовых образцов, так как состав поверхности влияет на цвет нанесенного катализатора (рис. 4).

Желтый цвет характерен для монохроматов, оранжевый – для полихроматов, а зеленый и синий цвета появляются из-за присутствия частиц Cr^{3+} и Cr^{2+} соответственно.

Исследование в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 серии катализаторов (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (A), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (D), (3, 5, 7)%Cr/SiO₂ (K) показало, что максимум каталитической активности для каждой серии достигается при концентрации хрома в образцах 5 мас. %.

На рис. 5 показаны зависимости конверсии этана и селективности по этилену от температуры на 5% образцах катализаторов.

Наименьшей каталитической активностью обладает образец с меньшей удельной площадью поверхности 5%Cr/SiO₂ (D), возможно из-за низкой площади поверхности образца 5% Cr/SiO₂ (D) образуются более крупные полихроматные частицы, которые менее активны в данном каталитическом процессе. Наиболее высокой каталитической активностью в дегидрировании этана в присутствии обладает CO_2 катализатор 5%Cr/SiO₂ (A), при температуре 650° С конверсия этана составила 24%. селективность по этилену составила 78%. При дальнейшем повышении температуры до 750°С селективность остается постоянной, а конверсия достигает около 50%.



Рис. 4. Свежеприготовленные катализаторы: a - 5% Cr/SiO₂ (A), 6 - 5% Cr/SiO₂ (D), B - 5% Cr/SiO₂ (K).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021



Рис. 5. Зависимости конверсии этана (а) и селективности по этилену (б) от температуры на катализаторах: 5%Cr/SiO₂ (A), 5%Cr/SiO₂ (K), 5%Cr/SiO₂ (D).

Показано, что активность Cr-содержащих катализаторов в реакции дегидрирования этана в присутствии CO_2 зависит от содержания частиц Cr(VI) на поверхности носителя, образование которых зависит от текстурных характеристик носителя. Носители с высокой удельной площадью поверхности обеспечивают высокую дисперсию частиц хрома на поверхности носителя. Максимальная каталитическая активность достигается при концентрации хрома в образцах 5 мас. %. Наиболее высокой каталитической активностью в дегидрировании этана в присутствии CO_2 обладает хромоксидный катализатор нанесенный на SiO₂ (A), обладающий наибольшей площадью поверхности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ansari M.B., Park S.-E. // En. Env. Sci. 2012. V. 5. P. 9419.
- Baroudi H.A., Awoyomi A., Patchigolla K. et al. // Appl. En. 2021. V. 287. P. 116510.
- Белецкая И.П., Кустов Л.М. // Успехи химии. 2010. Т. 79 (6). С. 441.
- 4. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z. //* J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 416.
- Chang J.-S., Vislovskiy V.P., Park M.-S. et al. // Green Chem. 2003. V. 5. P. 587.
- Mukherjee D., Park S.-E., Reddy B.M. // J. CO2 Utiliz. 2016. V. 16. P. 301.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 55.
- 8. Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 195.
- Deng S., Li H., Li S. et al. // J. Mol. Catal. A. 2007. V. 268. P. 169.
- Wang S., Murata K., Hayakawa T. et al. // Appl. Catal. A. 2000. V. 196. P. 1.
- Jia M., Hong D.-Y., Chang J.-C. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 153. P. 339.
- Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 359.
- Jeong M.H., Sun J., Han G.Y. et al. // Appl. Catal. B. 2020. V. 270. P. 1188873.
- 14. *Koirala R., Buechel R., Pratsinis S.E. et al.* // Appl. Catal. A. 2016. V. 527. P. 96.
- 15. Shen Z., Liu J., Xu H. et al. // Ibid. 2009. V. 356. P. 148.
- Mishanin I.I., Zizganova A.I., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 1031.
- Kustov L.M., Kucherov A.V., Finashina E.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. P. 357.
- Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I. et al. // Ibid. 2016. V. 90. P. 1132.
- Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Maslakov K.I. et al. // Kin. Cat. 2017. V. 58. P. 156.
- 20. *Mishanin I.I., Bogdan V.I.* // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 455.
- 21. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Catal. Lett. 2020.
- 22. *Gaspar A.B., Brito J.L.F., Dieguez L.C.* // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 203. P. 251.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2403.
- 24. Cheng Y., Zhou L., Xu J. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 234. P. 370.
- 25. Takehira K., Ohishi Y., Shishido T. et al. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 404.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА __ И катализ

УДК 542.973:541

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНОЛА ИЗ СО₂ НА Си–Zn/xAl₂O₃–(1 – x)SiO₂-КАТАЛИЗАТОРАХ, ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ

© 2021 г. К. О. Ким^a, Н. Д. Евдокименко^b, П. В. Прибытков^{a,b}, М. А. Тедеева^a, С. А. Борков^a, А. Л. Кустов^{a,b,*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия ^b Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

> *e-mail: kyst@list.ru Поступила в редакцию 11.05.2021 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 14.05.2021 г.

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств нанесенных на носители различного состава Cu–Zn-катализаторов в реакции гидрирования CO₂ с получением метанола. В качестве носителей использованы коммерческие адсорбенты фирмы Saint Gobain Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂. Показано, что все катализаторы являются эффективными катализаторами получения метанола. Наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al₂O₃. В диапазоне температур 170–210°С селективность по метанолу для этого катализатора составила более 96%. Наибольшая производительность по метанолу наблюдалась для образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂, особенно при температурах выше 210°С.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, силикагель, оксид алюминия, гидрирование диоксида углерода, получение метанола, утилизация диоксида углерода **DOI:** 10.31857/S0044453721120128

В последние годы наблюдается заметный рост научных работ по теме каталитического гидрирования диоксида углерода. Это связано в первую очередь с проблемой утилизации СО2 и поиском новых источников углерода для получения химических продуктов [1]. В зависимости от условий проведения реакции гидрирование СО₂ может протекать с образованием различных соединений, в том числе монооксида углерода [2-4], муравьиной кислоты [5], диметилового эфира, мочевины, углеводородов [6-8], а также с образованием метанола [4, 9, 10]. Метанол является ценным продуктом, поскольку используется в качестве растворителя, как альтернативный вид топлива и в качестве исходного сырья для получения целого ряда ценных химических соединений. Для получения метанола из диоксида углерода используют различные катализаторы, из них можно отметить медь [11, 12] и цинк содержащие катализаторы [13], а также различные Cu-Zn-нанесенные каталитические системы, что связано с их низкой стоимостью, доступностью, относительно низкой токсичностью и эффективностью в гидрировании CO₂ с целью получения метанола [14-22]. Повышение давления улучшает протекание реакции гидрирования СО₂ и продлевает

срок службы катализатора [23-30], в том числе в реакции образования метанола [31, 32]. Значительный интерес также представляет подбор наиболее эффективного носителя для активной медь-цинковой фазы в данной каталитической реакции. Поскольку процесс получения метанола из углекислого газа позиционируется, как крупнотоннажный, наибольший интерес представляет исследование наиболее доступных активных металлов и стабильных подложек с воспроизводимой методикой получения. Целью данной работы являлся синтез катализаторов гидрирования СО₂ с получением метанола, на основе меди и цинка, нанесенные на коммерческие адсорбенты Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , SiO_2 с добавкой Al_2O_3 и SiO₂ и сравнительное исследование их каталитических свойств при повышенном давлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Биметаллические Cu-Zn-катализаторы приготовлены методом пропитки носителя из избытка водных растворов смеси нитратов меди и цинка. В качестве носителя для приготовления образцов

Таблица 1. Текстурные характеристики носителей

N⁰	Носитель	$S_{\text{пов}}, \mathrm{m}^2/\mathrm{r}$	Объем пор, см ³ /г	Насыпная плотность, кг/м ³
SG-1	Al ₂ O ₃	256	1.1	364
SG-2	$Al_2O_3(SiO_2)$	231	0.73	520
SG-3	$SiO_2(Al_2O_3)$	443	0.63	510
SG-4	SiO ₂	350	1.1	350

катализаторов использовали гранулированные Al_2O_3 , Al_2O_3 с добавкой SiO_2 , силикагель SiO_2 с добавкой Al_2O_3 и SiO_2 марки Saint Gobain, а именно:

1. Al₂O₃ – носитель SG-1;

2. Al_2O_3 с осажденным $3.8\%SiO_2$ — носитель SG-2;

3. SiO₂ с осажденным 25%Al₂O₃ + 0.35%Na₂O – носитель SG-3;

4. SiO₂ – носитель SG-4.

Характеристики носителей приведены в таблице 1.

Предварительно измельченные 2 г носителя фракции 0.25–0.5 мм пропитывали 5 мл раствора смеси нитратов меди и цинка. Были использованы нитрат меди (II) тригидрат Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (99%, Acros) и нитрат цинка (II) гексагидрат Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (99%, Acros). Далее образец сушили при температуре 50°С при непрерывном перемешивании, далее при 100°С в течение 10 часов, а затем прокаливали в течение 4 ч при 450 °С. Полученные биметаллические катализаторы содержали 15 мас. % меди и столько цинка, чтобы мольное отношение Cu : Zn = 2 : 1, т.е. примерно 7.7 мас. % Zn. Таким образом на носителях 1-4 были получены соответственно образцы CuZn/SG-1, CuZn/SG-2, CuZn/SG-3 и CuZn/SG-4.

Каталитические испытания

Гидрирование СО₂ проводили при давлении 40 атм в интервале температур 170-270°С с шагом 20°С в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм. Состав газовой смеси подаваемой в реактор в объемном соотношении составлял $H_2: CO_2 = 3:1$, общий поток газовой смеси был равен 80 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 0.1 г. катализатор разбавлялся кварцем до 1.4 мл (~1.9 г кварца). On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с тремя детекторами по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и колонками М ss316 NaX 80/100 меш 2 м × × 2 мм, HayeSep R 80/100 меш 1 м × 2 мм, M ss316 HaveSep Q 80/100 меш 2 м × 2 мм и Zebron® ZB-FFAP, 50 м × 0.32 мм × 0.50 µм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидрирование CO₂ с образованием метанола на биметаллических катализаторах Cu-Zn/SG

Гидрирование диоксида углерода с образованием метанола протекает по реакции:



Рис. 1. Зависимости селективности по CH₃OH от температуры для CuZn/SG.


Рис. 2. Зависимости селективности по СО от температуры для CuZn/SG.



Рис. 3. Зависимости производительности по CH₃OH от температуры для CuZn/SG.

Кроме образования метанола, наблюдалось образование побочных продуктов, таких как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир.

На рис. 1 показаны зависимости селективности по метанолу от температуры для серии катализаторов CuZn/SG.

Все катализаторы показывают высокую селективность по метанолу 95% и выше при температурах 170—190°С. Кроме образования метанола, наблюдается образование побочных продуктов, таких как монооксид углерода, метан и диметиловый эфир. Особенно высокую селективность 99% показывают катализаторы CuZn/SG-1, CuZn/SG-3 и CuZn/SG-4. При дальнейшем повышении температуры образцы демонстрируют заметное падение селективности образования метанола, особенно образец CuZn/SG-2. Наибольшая селективность по метанолу более 80% в диапазоне температур 170–230°С наблюдается для образца CuZn/SG-1. На рис. 2 показаны зависимости селективности по монооксиду углерода от температуры для образцов катализаторов CuZn/SG.

При гидрировании CO₂ с целью получения метанола монооксид углерода является основным побочным продуктом. Селективности по метану и диметиловому эфиру составляли менее 1%.

При температурах 170—190°С монооксид углерода практически не образуется. При дальнейшем повышении температуры на всех образцах наблюдается заметный рост селективности по СО, особенно на образце CuZn/SG-2, на котором при 270°С селективность достигает 90%.

На рис. 3 показаны зависимости производительности по метанолу от температуры для катализаторов CuZn/SG.

Для всех образцов катализаторов при повышении температуры наблюдается практически линейное повышение производительности. Наибольшая производительность во всем температурном диапазоне наблюдается для катализатора CuZn/SG-2. Его производительность по метанолу при температурах выше 230°C составляет около 100 г/(кг_{кат} ч).

Таким образом, можно заключить, что нанесенные 15%Cu-7.7%Zn катализаторы на основе коммерческих носителей фирмы Saint Gobain Al₂O₃, Al₂O₃ с добавкой SiO₂, SiO₂ с добавкой Al₂O₃ и SiO₂ являются эффективными катализаторами получения метанола в реакции гидрирования CO₂. Наибольшую селективность по метанолу показал образец на носителе Al₂O₃. В диапазоне температур 170–210°C селективность по метанолу для этого катализатора составляла более 96%. Наибольшая производительность по метанолу была отмечена для образца на носителе Al₂O₃ с добавкой SiO₂, особенно при температурах выше 210°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10106).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белецкая И.П., Кустов Л.М. // Успехи химии. 2010. Т. 79(6). С. 441.
- Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S. et al. // Green Chem. 2015. V. 17. P. 2647.
- Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 416.
- 4. Wang W., Wang S., Ma X. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3703.
- 5. Sternberg A., Jens C.M., Bardow A. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 2244.

- Wang W., Gong J. // Front. Chem. Eng. China. 2011. V. 5. P. 2.
- Branco J.B., Brito P.E., Ferreira A.C. // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. P. 122465.
- 8. Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // Functional Materials Letters. 2020. V. 2040004. P. 1.
- Ma J., Sun N.N., Zhang X.L. et al. // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 221.
- Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S. et al. // Ren. En. 2020. V. 146. P. 1192.
- 11. Studt F., Behrens M., Kunkes E.L. et al. // Chem-CatChem. 2015. V. 7. P. 1105.
- Dasireddy V.D.B.C., Likozar B. // Renew. Energy. 2019.
 V. 140. P. 452.
- Fang X., Xi Y., Jia H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 88. P. 268.
- 14. Sloczynski J., Grabowski R., Kozlowska A. et al. // Appl. Catal. A. 2004. V. 278. P. 11.
- 15. Raudaskoski R., Niemela M.V., Keiski R.L. // Top. Catal. 2007. V. 45. P. 57.
- Arena F., Italiano G., Barbera K. et al. // Appl. Catal. A. 2008. V. 350.P. 16.
- 17. *Guo X.M., Mao D.S., Lu G.Z.* // J. Catal. 2010. V. 271. P. 178.
- Liao F., Zeng Z., Eley C. et al. // Ang. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 5832.
- Dong X., Li F., Zhao N. et al. // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 717.
- Liang B., Ma J., Su X. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 9030.
- Previtali D., Longhi M., Galli F. et al. // Fuel. 2020. V. 274. P. 117804.
- Luo Z., Tian S., Wang Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 5657.
- 23. Bogdan V.I., Koklin A.E., Nikolaev S.A. et al. // Top. Catal. 2016. V. 59. P. 1104.
- 24. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kozak D.O. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 90. P. 2352.
- 25. Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 147.
- Tarasov A.L., Redina E.A., Isaeva V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 1889.
- 27. Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Lunin V.V. et al. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 382.
- 28. Bogdan V.I., Pokusaeva Y.A., Koklin A.E. et al. // En. Tech. 2019. P. 1900174.
- 29. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al. // Carbon. 2020. V. 168. P. 475.
- Pokusaeva Y.A., Koklin A.E., Eliseev O.L. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 237.
- Bogdan V.I., Kustov L.M. // Mendeleev Commun. 2015.
 V. 25. P. 446.
- 32. Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al. // Catal. Industry. 2018. V. 10. P. 288.

= ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 544.623

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Li⁺-ЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Gd₂Zr₂O₇

© 2021 г. И. А. Анохина^{*a,b*}, И. Е. Анимица^{*a,b,**}, В. И. Воронин^{*b,c*}, В. Б. Выходец^{*c*}, Т. Е. Куренных^{*c*}, А. Ф. Бузина^{*a*}, В. Н. Казакова^{*d*}, С. С. Нохрин^{*a*}, Ю. П. Зайков^{*a,b*}

^а Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
 ^b Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
 ^c Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
 ^d Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия
 *e-mail: irina.animitsa@urfu.ru
 Поступила в редакцию 16.05.2021 г.
 После доработки 16.05.2021 г.
 Принята к публикации 24.05.2021 г.

Впервые осуществлен синтез твердого раствора $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ со структурой пирохлора. Катионный состав подтвержден методами химического анализа и ядерных реакций. Установлено, что стехиометрия по литию сохранятся до 1100°С. В пределах области гомогенности $0 \le x \le 0.30$ параметр решетки уменьшается, но увеличивается свободный объем миграции. Введение лития в Gd-подрешетку приводит к увеличению кислород-ионной проводимости, что обусловлено появлением вакансий кислорода и увеличением их подвижности. Максимум проводимости достигается для состава x = 0.10 (~ 1×10^{-3} Om⁻¹ cm⁻¹, 650°С). Высказано предположение об образовании ассоциатов типа $\{Li_{Gd}^{-} \cdot V_0^{\bullet\bullet}\}^{\times}$ при высоких содержаниях допанта (x = 0.30), что сопровождается увеличением энергии активации проводимости.

Ключевые слова: $Gd_2Zr_2O_7$, пирохлор, кислородный дефицит, содержание лития, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721120037

Использование расплавленных солевых электролитов открывает новые пути реализации безопасных для человека и окружающей среды ресурсосберегающих способов переработки техногенных отходов, включая радиоактивные вещества и органические соединения [1-3]. Электрохимические метолы обладают минимальной опасностью в экологическом отношении и позволяют создать управляемые замкнутые технологические схемы. Значимое влияние на свойства расплавленных солевых электролитов оказывают содержащиеся в нем примеси, в первую очередь, примесь кислорода. Поэтому нужны, в частности, надежные датчики кислорода, как для измерения содержания кислорода in situ в ходе химических процессов, так и для измерения содержания кислорода в технологических средах [4]. Однако, эта задача до сих пор не решена. Предлагаемые в настоящее время материалы для датчика активности ионов кислорода подвержены коррозии в расплавах на основе галогенидов, поэтому малоэффективны, так как не могут обеспечить точный контроль параметров технологических процессов [5, 6].

С точки зрения возможного использования материала как О^{2–}-датчика для Li⁺-галогенидных расплавов интерес для исследования представляет кристаллическая матрица Gd₂Zr₂O₇ со структурой пирохлора. Цирконат гадолиния Gd₂Zr₂O₇ привлекает значительное внимание ученых в послелние несколько лет из-за его высокой термохимической стабильности и структурной гибкости [7, 8]. В последнее время стали интенсивно изучаться транспортные свойства фаз на основе $Ln_2Zr_2O_7$, в том числе, $Gd_2Zr_2O_7$. Кислород-ионный транспорт в пирохлорах общей формулы $A_2B_2O(1)_6O(2)$ обусловлен возможностью разупорядочения по анти-Френкелю: наличием вакансий кислорода, находящихся в позициях 48f, и межузельного кислорода в позициях 8b [9, 10]. Для задания кислородного дефицита и увеличения О²⁻-ионной проводимости обычно проводят акцепторное допирование матрицы Ln₂Zr₂O₇. Для фазы Gd₂Zr₂O₇ установлено, что изовалентное замещение Gd^{3+} на La^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , значимо не влияло на ионную проводимость [11–13]. Наибольшей проводимостью характеризовались образцы при допировании Gd^{3+} подрешетки двузарядными катионами [14–16].

В плане возможного использования таких фаз как сенсоры на O²⁻ионы в Li⁺-содержащих расплавах, необходимо также предотвратить возможность ионного обмена в расплаве, поэтому в качестве допанта целесообразно использовать Li⁺.

В настоящей работе впервые синтезирован твердый раствор $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$, установлена ширина области гомогенности, проведены исследования транспортных свойств, обсуждены эффекты влияния природы и концентрации дефектов на кислород-ионный транспорт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы составов $Gd_{2-x}Li_{x}Zr_{2}O_{7-x}$ (x = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60) получены модифицированным методом Печини по глицерин-нитратной технологии. Соответствующие навески предварительно прокаленных порошков Gd₂O₃ (ГдО-Д, ТУ 48-4-524-90) (600°С, 3 ч) и Li₂CO₃ (ОсЧ, ТУ 6-09-4757-84) (400°С, 2 ч) были растворены в избытке концентрированной азотной кислоты ("ос.ч." 27-5 ОКП 26 1211 0044, Россия) при нагревании 60-80°С. Для нитрата цирконила ZrO(NO₃)₂ · *n*H₂O ("ч.д.а.", ТУ 6-09-1406-76, Россия) предварительно методом термогравиметрии было установлено содержание кристаллизационной воды, соответствующая навеска была растворена в дистиллированной воде. Концентрации полученных растворов соответствовали примерно 0.5-1 моль/л. Далее все растворы сливали, при перемешивании к растворам нитратов добавляли лимонную кислоту ("ос.ч.", ТУ 6-09-584-75), выполняющей роль лиганда в реакциях комплексообразования, и глицерин ("ч.д.а.", ГОСТ 6259-75, ВЕКТОН), как полимеробразующий агент. Мольное соотношение суммы катионов металлов к лимонной кислоте и глицерину составляло 1: 1.5: 1. Избыток лимонной кислоты в соотношении 1.5 моль на каждый моль иона металла был взят для создания необходимых условий образования возможных полиядерных цитратных комплексов. Полученную смесь нейтрализовали раствором аммиака до рН 4. Смесь далее нагревали в течение нескольких часов при температуре 80–90°С, при этом происходило удаление оксидов азота. Нагревание также приводило к удалению воды и инициированию реакции поликонденсации цитратных комплексов и избытка лимонной кислоты с глицерином. В результате поликонденсации происходило образование геля. Гель далее подвергался ступенчатой сушке при температурах от 100 до 140°С. Для удаления остатков органических соединений и разложения металлоорганических соединений проводили термообработку при 400°С в течение нескольких часов.

Основная стратегия удаления органической матрицы заключалась в необходимости сохранения гомогенности (что обеспечивает однородность распределения элементов в конечном продукте) и не допустить нарушения стехиометрии по литию в виду летучести его оксида. Этим требованиям отвечает предложенная схема термообработки, обеспечивающая спокойное протекание процессов, при этом самовозгорания упаренных растворов не происходило, но осуществлялось связывание лития в промежуточные фазы.

Для формирования конечного продукта проводили термообработку в интервале температур 700—1100°С с шагом 100°С и выдержками 12 ч на каждой стадии с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде этилового спирта. Последняя стадия синтеза (1100°С, 20 ч) осуществлялась методом микроволнового нагрева в печи "СВЧ-Лаборант" (Урал-Гефест, Россия) и совпадала с температурой спекания керамики.

Рентгеновский анализ проводили как с целью контроля фазового состава продуктов синтеза, так и для определения структурных параметров исследуемых образцов. Рентгенограммы были получены при комнатной температуре на дифрактометре "Bruker D8 Advance" (Германия). Съемку вели в интервале углов $2\theta = 10-90^{\circ}$ с шагом 0.01° и выдержкой 1 с в точке. Расчет межплоскостных расстояний и определение параметров элементарных ячеек производились с использованием программы FullProf.

Исследования морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе "Phenom ProX" (Эйндховен, Голландия). Для проведения анализа таблетки не подвергались специальной обработке. Условия съемки: 15 кV, рабочее состояние 10 мм с использованием детектора отраженных электронов (Back Scattering Detector). Контроль работы микроскопа, а также изменение рабочих параметров осуществлялось с использованием программного обеспечения Phenom Pro Suite.

Анализ образцов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ на содержание компонентов проводили комплексом методов.

Химический анализ на гадолиний и цирконий проводили после каждой температуры отжига методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре "Optima 4300 DV Perkin Elmer" (США). Предварительно осуществляли растворение пробы массой 0.1 г в смеси концентрированной серной кислоты и сульфата аммония в соотношении 3 : 2 по массе.

Содержание лития определялось методом ядерного микроанализа с использованием реакции ${}^{7}\text{Li}(p, \alpha)^{4}\text{He}$. Источником ускоренных протонов служил 2МВ ускоритель Ван де Граафа, энергия частиц первоначального пучка 762 кэВ. Спектры ядерных реакций регистрировались с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора площадью 1 см². Дозу облучения образцов измеряли с помощью вторичного монитора с погрешностью 1% для лития. Для проведения измерений ядерным микроанализом частицы порошков впрессовывались в пластину индия. В результате, вблизи наружной поверхности образца формировался слой толщиной не менее 2 мкм, содержащий только частицы оксида. Для вычисления значений концентраций лития использовалась процедура сравнения спектров от исследуемого образца и образца эталона с постоянной по глубине концентрацией лития. В качестве эталона на литий использовался образец Li₂ZrO₃, солержание лития в котором в соответствии со стехиометрической формулой принималось равным 33.33 ат. % (9.06 мас. %). Так как определялась концентрация изотопа лития (7 Li), а в природной смеси изотопов его содержание 92.5%, то для определения концентрации лития полученные значения нужно разделить на 0.925. Метод позволяет определять концентрацию лития с высокой точностью. Это обусловлено большим сечением ядерной реакции на изотопе ⁷Li при облучении образца протонами. Среднеквадратичная ошибка при измерении концентрации лития в исследуемых образцах не превышала 8%.

Для электрических измерений порошки прессовали в виде таблеток диаметром ~10 мм и толщиной ~2 мм. Прессование и спекание порошков осуществляли:

— методом искрового-плазменного спекания на гибридной установке SPS Labox-125 (Япония). Нагрев производился пропусканием импульсного постоянного тока со скоростью 150 и 200 К/мин до 1100°С. Температуру контролировали снаружи графитовой матрицы с помощью оптического пирометра и термопары. Порошок загружали перед нагревом с постоянной нагрузкой (при давлении 5, 25, 50 МПа). Нагрузка снималась после прекращения нагрева. Время высокотемпературной выдержки составляло 60 минут. По завершении времени высокотемпературной выдержки и образец, и камера охлаждались со скоростью 10 К/мин;

 – на ручном прессе под давлением ~6.5 МПа, спрессованные образцы спекались в микроволновой печи при 1100°С в течение 20 ч.

Плотность керамических образцов измеряли по геометрическим размерам и методом гидростатического взвешивания в керосине по ГОСТу 2409-2014.

Для измерений электропроводности на торцевую поверхность спеченных образцов наносили электроды из мелкодисперсной платины (платиновая паста в спиртовом растворе канифоли), выгорание органического связующего и припекание Рt-электродов проводили при температуре 900°С в течение 1 ч. Электропроводность исследуемых образцов измерялась методом электрохимического импеданса в двухконтактной ячейке с использованием измерителя параметров импеданса "Impendancemeter Z-500PX" (Элинс, Черноголовка). Частотный интервал измерений составил 100 Гц-1 МГц при температурах 300-900°С. Величину сопротивления находили экстраполяцией спектра импеданса на ось активных сопротивлений с использованием программного обеспечения ZView2. Удельную электропроводность находили по известному соотношению:

$$\sigma = l/(SR),\tag{1}$$

где R — сопротивление образца, l — его толщина, S — площадь поперечного сечения. Измерения электропроводности проводили на воздухе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно рентгеновским данным образцы $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ в области составов $0 \le x \le 0.30$ были получены однофазными, характеризовались структурой пирохлора (пр.гр. Fd-3m), как и базовый состав $Gd_2Zr_2O_7$. На рентгенограммах образцов состава x = 0.33, 0.35 наблюдалось незначительное уширение дифракционных линий и появление плеча, как показано на вставке рис. 1 на примере состава x = 0.35. Для этих составов не удается надежно идентифицировать природу второй фазы. Образцы с высоким содержанием лития $x \ge 0.40$ содержали примесную фазу цирконата лития Li_2ZrO_3 . Рентгенограммы синтезированных образцов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ представлены на рис. 1.

При введении лития в Gd³⁺-подрешетку монотонно уменьшается параметр решетки (рис. 2), что согласуется с соотношением радиусов замещающих атомов (r(Gd³⁺) = 1.053 Å, r(Li⁺) = 0.92 Å для к.ч. 8 [17]).

По данным электронной сканирующей микроскопии при допировании литием форма зерен и дисперсность была примерно одинакова для всех исследуемых образцов. Образцы состояли из частиц округлой формы с размерами 3–5 мкм. Однако, для образцов состава $x \ge 0.40$ наблюдалось появление отдельных равномерно распределенных зерен иного цвета, что позволяет предположить наличие примесной фазы (рис. 3). По данным энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, основной компонент этой фазы ZrO₂, очевидно, примесной фазой яв-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$. Сверхструктурные рефлексы показаны звездочками, дифракционные пики фазы Li_2ZrO_3 показаны черными кружками.

ляется цирконат лития Li_2ZrO_3 (литий, как легкий элемент, не детектировался). Таким образом, можно заключить, что область гомогенности исследуемого твердого раствора ограничена составом x = 0.30.

На всех стадиях термообработки, как в процессе синтеза, так и при получении керамических образцов проводили контроль химического состава полученных фаз. Было установлено, что нарушения стехиометрии по гадолинию и цирконию не наблюдалось, их атомные соотношения не менялись и оставались в точном соответствии с зашихтованными. Сохранение содержания лития наблюдалось только до температуры 1100°С. При отжиге на более высоких температурах про-



Рис. 2. График зависимости параметра решетки $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от состава.

исходит значимая потеря лития, что представлено в табл. 1 на примере состава $Gd_{17}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$.

В связи с изложенным выше, стояла задача получения керамики с заданной стехиометрией по литию, поэтому использовали методы низкотемпературного спекания — искровое плазменное и микроволновое спекание. Керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, характеризовалась относительной плотностью 70%, однако по данным метода ядерных реакций про-



Рис. 3. СЭМ-изображение порошка $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ (x = 0.50), полученное в обратно отраженных электронах. Показаны данные энергодисперсионного микроанализа.

Таблица 1. Содержание лития в образце $Gd_{1.7}Li_{0.3}Zr_2O_{6.7}$ в зависимости от температуры отжига по данным метода ядерных реакций

Температура отжига	1000°C	1100°C	1200°C	1350°C
Индекс Li в формуле	0.34 ± 0.03	0.30 ± 0.03	0.15 ± 0.03	0.06 ± 0.03

исходило перераспределение содержания лития: на поверхности таблетки наблюдалось увеличение содержания лития в 6.75 раза по сравнению с номинальным составом, а в объеме таблетки уменьшение. Поэтому, далее керамику получали при микроволновом спекании на 1100°С, 20 ч. Этот метод позволил сохранить стехиометрию по литию. Образцы характеризовались относительной плотностью ~70%.

Электрические измерения

Как известно, для поликристаллических твердых электролитов корректное сравнение их электрических свойств необходимо проводить на образцах примерно одинаковой относительной плотности, так как, электропроводность зависит от пористости материала [18]. Поэтому измерения электропроводности обычно стараются проводить на высокоплотных образцах. Поскольку для сохранения стехиометрии по литию твердого раствора $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ высокотемпературные отжиги не проводились и относительная плотность достигала ~70%, то для корректного сравнения с матричной фазой Gd₂Zr₂O₇ были использованы данные по электропроводности образцов с такой же относительной плотностью. Исследования электропроводности лля образнов Gd₂Zr₂O₇ с разной относительной плотностью были представлены ранее [19].



Рис. 4. Зависимости электропроводности $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от температуры.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

Сравнение температурных зависимостей электропроводностей $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ показано на рис. 4. Можно видеть, что введение допанта не приводит к изменению общего характера зависимостей, но при этом, значимо меняется величина проводимости. Что касается природы проводимости в $Gd_2Zr_2O_7$ и допированных фазах на ее основе, то ранее был доказан кислородно-ионный характер проводимости [19].

Концентрационная зависимость проводимости представлена на рис. 5. Как видно, при увеличении концентрации лития, происходит увеличение электропроводности, что является закономерным следствием увеличения концентрации вакансий кислорода при допировании.

Процесс образования вакансий кислорода при введении лития в подрешетку гадолиния может быть описан в рамках квазихимического формализма следующей реакцией:

$$\text{Li}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Gd}_2\text{O}_3} 2\text{Li}_{\text{Gd}}^{"} + \text{O}_0^x + 2\text{V}_0^{\bullet\bullet}.$$
 (2)

Проводимость, достигая максимального значения для состава x = 0.10, далее снижается. Такое поведение является следствием влияния нескольких разнонаправленных факторов. Как известно, ионный перенос в твердых электролитах определяется концентрацией подвижных ионов, их за-



Рис. 5. Зависимости электропроводности $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ от состава.

Таблица 2. Значения кислородно-ионной проводимости (σ) при 650°C, величины энергий активации (E_a), предэкспоненциального множителя (A) и свободного объема миграции (V_{ce}) для составов Gd_{2-x}Li_xZr₂O_{7-x}

x	$\sigma \times 10^5,$ $Om^{-1} cm^{-1}$	$E_{\rm a} \pm 0.01,$ $\Im B$	$A \times 10^{-6},$ $Om^{-1}cm^{-1}$ K	$V_{\rm cb}, {\rm \AA}^3$
0.00	9.66	1.11	0.05	422.63
0.10	97.72	0.96	3.50	429.27
0.20	64.56	0.91	3.99	436.26
0.25	27.54	0.83	5.07	441.21
0.30	18.20	1.04	0.22	444.55

рядом и подвижностью. Последняя, в свою очередь, определяется размерами иона, количеством кристаллографических позиций, доступных подвижным ионам, энергией связи подвижного иона с кристаллической решеткой, геометрией элементарной ячейки [20].

При допировании $Gd_2Zr_2O_7$ литием, с одной стороны, происходит рост концентрации вакансий кислорода, что является благоприятным фактором для увеличения кислород-ионной проводимости. Однако, при этом происходит сжатие решетки. Как известно, ионная проводимость пропорциональна длине свободного пробега, следовательно, межатомному расстоянию, поэтому увеличение параметра решетки облегчает ионный транспорт. Как видно из данных табл. 2, предэкспоненциальный множитель в уравнении

$$\sigma T = A \exp(-E_a/(kT)) \tag{3}$$

уменьшается с увеличением концентрации лития, т.е. с уменьшением параметра решетки, что согласуется с представленными выше рассуждениями.

С другой стороны, при допировании происходит увеличение свободного объема миграции (табл. 2), что облегчает миграцию ионов кислорода. Следует также отметить, что характер зависимости энергии активации (величины, непосредственно отражающей подвижность) подтверждает сказанное выше. Величины энергии активации ионной проводимости E_a , рассчитанные по уравнению (3), в зависимости от содержания допанта также показаны в табл. 2. Как видно, происходит снижение энергии активации при увеличении содержания лития.

В то же время известно, что экстремальную зависимость проводимости от концентрации допанта имеют многие кислород-ионные проводники [21]. В таких системах снижение проводимости в области высоких концентраций допанта акцепторного типа обычно объясняется эффектами взаимодействия дефектов с противоположными зарядами [21]. Можно предполагать, что для исследуемой нами системы $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ проявляются типичные закономерности кислородионного транспорта, то есть, при высоких концентрациях дефектов, возможно образование ассоциатов типа { $Li_{Gd}^{\bullet} \cdot V_0^{\bullet\bullet}$ }[×]. Это приводит к снижению концентрации свободных вакансий кислорода и снижению проводимости. Как видно из данных табл. 2, для образца с высоким содержанием лития x = 0.30 энергия активации выше, чем для остальных Li^+ -допированных фаз, что подтверждает предположение об ассоциации дефектов.

Таким образом, введение лития в Gd³⁺-подрешетку позволяет получить твердый раствор Gd_{2-x}Li_xZr₂O_{7-x} в достаточно широком концентрационном интервале ($0 \le x \le 0.30$). Существует оптимальный концентрационный интервал допанта, для которого кислород-ионная проводимость достигает максимальных значений и превышает значения проводимости Gd₂Zr₂O₇ на порядок величины. Поэтому, можно полагать, что литий является благоприятным акцепторным допантом для структуры пирохлора.

Таким образом, твердые растворы со структурой пирохлора Gd_{2-x}Li_xZr₂O_{7-x} получены модифицированным методом Печини. Мониторинг содержания лития в образце с использованием метода ядерных реакций позволил разработать методы синтеза, позволяющие сохранить стехиометрию по литию. Фаза Gd₂Zr₂O₇ проявляла высокую толерантность к литию, как допанту, и характеризовалась достаточно широкой областью гомогенности твердого раствора $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$ $(0 \le x \le 0.30)$. Введение лития в Gd-подрешетку приводило к уменьшению параметра решетки. При допировании литием кислород-ионная проводимость может быть увеличена на порядок величины (x = 0.10), что является следствием увеличения концентрации вакансий кислорода и их подвижности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-43-660033 и финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии "Росатом" (Государственный контракт № Н.40.241.19.21.1070 от 16.04.2021, идентификатор контракта, заключенного в электронной форме 07731000003210000330001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Merwin A., Williamson M.A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 8. P. H5236. https://doi.org/10.1149/2.0251708jes
- 2. *Choi E.Y., Lee J.* // J. Nucl. Mater. 2017. V. 494. P. 439. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.036

- 3. *Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E.* // J. Nucl. Mater. 1992. V. 195. № 3. P. 229. https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90515-M
- 4. *Choi E.Y., Choi I.K., Hur J.M. et al.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2012. V. 15. № 3. P. E11. https://doi.org/10.1149/2.016203esl
- Cho S.H., Kim D.Y., Kwon S. et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 2018. V. 55. № 1. P. 97. https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1383214
- Cho S.H., Kim S.W., Kim D.Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 490. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.012
- Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. № 8. P. 1338. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x
- Radha A.V., Ushakov S.V., Navrotsky A. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 11. P. 3350. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0401
- Burggraaf A.J., van Dijk T., Verkerk M.J. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 519. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90306-4
- Van Djik M.P., Burggraaf A.J. et al. // Sol. St. Ion. 1985. V. 17. P. 159.
- https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90067-0
- Mandal B.P., Deshpande S.K., Tyagi A.K. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. P. 911. https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0112
- 12. Díaz-Guillen J.A., Díaz-Guillen M.R., Almanza J.M. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19.

P. 356212.

https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/35/356212

- Díaz-Guillen J.A., Fuentes A.F., Díaz-Guillen M.R. et al. // J. Power Sources. 2009. V. 186. P. 349. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.106
- 14. Radhakrishnan A.N., Rao P.P., Linsa K.S.M. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 3839. https://doi.org/10.1039/C0DT01688H
- 15. *Kutty K.V.G., Mathews C. et al.* // Sol. St. Ion. 1995. V. 22. P. 99.
 - https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00127-R
- Шляхтина А.В. Синтез и свойства кислородпроводящих соединений семейства редкоземельных пирохлоров: Авториф. дис. ... док. хим. наук. М. 2010. 46 с.
- 17. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- Khal H.El., Cordier A., Batis N. et al. // Sol. St. Ion. 2017. V. 304. P. 75. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.028
- Anokhina I.A., Animitsa I.E., Voronin V.I. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1949. doi.org/. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.025
- Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- Skinner S.J., Kilner J.A. // Mater. Today. 2003. V. 6. № 3. P.30. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00332-8

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

НУКЛЕАЦИЯ АЛМАЗНЫХ КЛАСТЕРОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В УСЛОВИЯХ РЕЗКОГО РОСТА ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ СVD-СИНТЕЗА

© 2021 г. Н. И. Алексеев^{а,*}, В. С. Хадутин^а, И. К. Хмельницкий^а

^а Санкт-Петербургский электротехнический университет "ЛЭТИ", 193076, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru Поступила в редакцию 13.02.2021 г. После доработки 10.05.2021 г. Принята к публикации 11.05.2021 г.

Показано, что преимущественная нуклеация алмазных (а не графитовых зародышей) в технологии CVD, стимулированной плазмой или разогретой проволочкой, определяется резким ростом температуры в области движения исходной газовой смеси. При этом нуклеация алмазных зародышей происходит непосредственно в газовой фазе. Причиной такой преимущественной нуклеации является огромное пересыщение газовой смеси малыми углеводородными фрагментами, связанное с быстрым изменением температуры, а также существенные различия в динамиках реакций десорбции таких фрагментов с поверхности зародышей и реакций окисления зародышей. Проведенное рассмотрение намечает путь синтеза массивных алмазов, не связанный с необходимостью использования высоких давлений, а также с технологией CVD в ее традиционной форме.

Ключевые слова: синтез алмаза, химическое осаждение из газовой фазы, квантовохимическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453721120025

Данная работа продолжает начатое нами в [1] исследование образования зародышей углеродных кластеров в газовой фазе при условии. гипотетически выявляющем преимущественное возникновение и рост алмазных (а не графитовых) кластеров. Условие состоит в быстром (порядка 1000 К/с) нагреве газофазной среды углеродного носителя при приближении к подложке, как это имеет место в модификациях технологии CVD, применяемых при получении алмаза. Такими модификациями являются PECVD (plasma enhanced CVD), – стимуляции плазмой СВЧ-разряда (используется также аббревиатура MWCVD) или разогретой проволочкой тугоплавкого металла – HFCVD (hot filament CVD). То же условие проявляется, по-видимому, и в технологии НРНТ – получении алмаза из твердофазного углеродного носителя — графита при высоких давлении и температуре T[2].

Нами поставлена задача выявить смысл этого условия (названного нами в [1] критерием быстрого нагрева) в процессах CVD с точки зрения задачи нуклеации новой фазы с тем, чтобы сформулировать возможные подходы к синтезу массивных алмазов, не связанные с ограничениями их качества в методах HPHT, MWCVD, HFCVD.

Влияние замедленной динамики десорбции малых углеводородных фрагментов относительно роста температуры на величину пересыщения

Согласно модели, предложенной в [1], нуклеация зародышевых кластеров графита или алмаза происходит при пересыщении источника нуклеации — пара малых углеводородных фрагментов (метильных и этильных радикалов), образование которых из исходной газовой смеси (водородметан-кислород) растет с ростом температуры быстрее, чем концентрация тех же фрагментов, десорбируемых с поверхности кластеров. В основном это связано с тем, что в отличие от синтеза пара-источника, десорбция — гораздо более многостадийная реакция, не успевающая за ростом температуры. Уравнение, описывающее динамику выхода концентрации источника $N_1^{(source)}$

на равновесное значение $N_1^{(\text{source,eq})}(T(t))$ при мгновенной текущей температуре T(t), имеет вид:

где $y_1 = N_1^{(\text{source})} / N_1^{(\text{source,eq})}(T(t))$ — относительная концентрация,

 $w_{01} = (T/h)(\Omega_{\rm btn}/\Omega_0) \exp(-E_{\rm btn}^{\rm (diss)}/T) - эффектив$ ная вероятность диссоциации метана в рамках $теории переходного состояния [3], <math>N \gg N_1^{\rm (source,eq)}$ совокупная концентрация углеродных атомов в исходном метане и в источнике, $N_1^{\rm (source,eq)}(T(t)) = (\Omega_1/\Omega_0) \exp(-E_1/T)$, $E1 \approx 1.6$ эВ – разность необходимых энергий диссоциации конечных и исходных продуктов реакции синтеза метильного радикала из метана и водорода в расчете на один радикал CH₃, $E_{\rm btn}^{\rm (diss)} > E_1$ – активационный барьер синтеза источника, Ω – колебательные и вращательные составляющие статсумм исходного продукта (метана), переходного состо-

символ дифференцирования по времени. В (1) генерация метильных радикалов полагается для простоты одностадийным процессом диссоциации метана, а энергия активации $E_{btn}^{(diss)}$ – единственным узким местом (bottleneck) процесса. Если радикал возникает в результате взаимодействия метана с кислородом или водяным паром, "вырывающим" из молекулы CH₄ один атом водорода, то, по данным НурегChem – используемого нами пакета квантовохимических программ [1], энергия $E_{btn}^{(diss)}$ не превышает 6 эВ.

яния, и источника нуклеации, верхняя точка -

Точное решение уравнения (1) не представляет сложностей, но в случае многостадийной реакции десорбции, обратной к процессу нуклеации и рассматриваемой ниже, аналог такого решения из решения уравнения в частных производных возможен лишь численно. Поэтому решение строилось интерполированием между предельными случаями. В случае

$$\stackrel{\bullet}{y_1} \ll y_1(d/dt)(\ln N_1^{(\text{source},\text{eq})}), \tag{2}$$

отвечающем сравнительно высоким температурам, (1) имеет решение:

$$y_{1} = \left(1 + \frac{E_{1}}{T^{3}}h\overset{\bullet}{T}\frac{\Omega_{1}}{\Omega_{btn}}\exp\left(\frac{E_{btn}^{(diss)} - E_{1}}{T}\right)\right)^{-1} \approx$$

$$\approx 1 - \frac{E_{1}}{T^{3}}h\overset{\bullet}{T}\frac{\Omega_{1}}{\Omega_{btn}}\exp\left(\frac{E_{btn}^{(diss)} - E_{1}}{T}\right),$$
(3)

в противоположном случае:

$$y_{1} \approx 1 - \exp\left(-\frac{T^{3}}{(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_{1})hT}\frac{\Omega_{\text{btn}}}{\Omega_{1}} \times \exp\left(-\frac{E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_{1}}{T}\right)\right).$$
(4)

Концентрация $N_1^{(\text{source,eq})}(T)$ оценивается законом действующих масс:

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

$$N_{1}^{(\text{source},\text{eq})} \approx N_{\text{H}_{2}}^{1/2} N_{\text{CH}_{4}} (h^{2}/2\pi m_{\text{H}_{2}}T)^{3/4} \times (m_{\text{CH}_{3}}/m_{\text{CH}_{4}})^{3/2} v' \exp(-E_{1}/T),$$
(5)

где v' ~ 1 — отношение статсумм участников правой части уравнения реакции к статсуммам участников левой части реакции — слабая функция *T*.

Процесс, обратный к нуклеации углеродных кластеров из пара-источника – десорбция малых фрагментов из этих кластеров. Цепочка реакций, формирующих такой процесс, рассмотрена в [1]. Показано, что для кластеров алмаза эффективный активационный барьер цепочки реакций $q_{\rm btn}^{\rm (des)}$ учитывает необходимость диссоциации молекул H₂ до атомарного водорода, заполняющего оборванные валентности поверхностных атомов углерода; $q_{\rm btn}^{\rm (des)}$ составляет около 6 эВ как в канале алмаза, так и в канале графита.

В такой многостадийной реакции десорбции получение решения в условиях быстро меняющейся температуры требует сильных упрощений. Приближенное выражение, описывающее динамику изменения концентрации десорбированных фрагментов в том же случае (2) и выведенное в приложении 1, имеет вид:

$$N_1^{(\text{des})}/N_1^{(\text{des},\text{eq})} \approx \exp\left(-\frac{h\bar{T}}{T^2} \times \int_0^{s_{\text{bin}}} \frac{q_s^{(\text{des})}}{(d/ds)(q_s^{(\text{des})} + q_{a,s}^{(\text{des})})} \exp\left(\frac{q_{a,s}^{(\text{des})}}{T}\right) ds\right),$$

где $N_1^{(\text{des},\text{eq})}(T(t))$ – равновесная концентрация десорбированных фрагментов в предположении неизменной концентрации метана, переменная интегрирования *s* – номер стадии реакции, $q_{a,s}^{(\text{des})}$ – энергия активации стадии "*s*", $q_s^{(\text{des})}$ – совокупная энергия диссоциации продуктов на стадии "*s*", отсчитанная от аналогичной величины для исходных реагентов процесса десорбции. Если $q_s^{(\text{des})}$ зависит от *s* линейно, а энергия активации постоянна: $q_{a,s}^{(\text{des})} = q_a^{(\text{des})}$, то

$$N_1^{(\text{des})}/N_1^{(\text{des},\text{eq})} \approx \exp\left(-\frac{h \tilde{T}}{T^2} \frac{s_{\text{btn}}^2}{2} \exp\left(\frac{q_a^{(\text{des})}}{T}\right)\right).$$
 (6)

Аналогичное выражение при условии, противоположном (2), (низкая температура) выписано в приложении 1.

При оценке равновесной концентрации фраг-

ментов $N_1^{(\text{des,eq})}(T)$ будем считать (как в расчете в [1]), что десорбция из алмазного или графенового кластера C_nH_k протекает по реакции $C_nH_k + 2H_2 \leftrightarrow C_{n-2}H_k + C_2H_4$, где *n* и k – числа

углеродных и водородных атомов в кластере. Так как концентрации кластеров C_nH_k и $C_{n-2}H_k$ близки, закон действующих масс дает

$$N_1^{(\text{des},\text{eq})} \approx N_{\text{H}_2}^2 (h^2 / 2\pi m_{\text{H}_2} T)^{3/2} v \exp(-q_1 / T),$$
 (7)

где $q_1 = E_{C_2H_4} - 2E_{H_2} + E_{C_{n-2}H_k} - E_{C_nH_k}$ – изменение совокупной энергии диссоциации участников при реакции десорбции этилена – компоненты, доминирующей среди малых десорбируемых углеводородных фрагментов; смысл константы *v* – тот же, что и *v*' в (3).

Оценка момента наступления нуклеации в условиях спадающего пересыщения пара малых углеводородных кластеров

Из (3)–(7) следует, что концентрация
$$N_1^{(aes)}$$

экспоненциально спадает с ростом T, пересыщение – экспоненциально растет; зависимость же от T (на уровне модели) – сверхэкспоненциальная. При этом логарифм пересыщения $\zeta = \ln S$, составляющий величину

$$\zeta \approx \left[\ln \frac{N_{\rm H_2}}{N_{\rm CH_4}} + \frac{1}{T} (q_1 - E_1) + \frac{h \mathring{T}}{T^3} \left(\frac{T s_m^2}{2} \exp \left(\frac{q_a^{\rm (des)}}{T} \right) - E_1 \exp \left(\frac{E_a - E_1}{T} \right) \right) \right],$$
(8)

резко спадает при росте T, а его отрицательная производная $(d\varsigma/dt)_{nat}$, связанная с естественным (natural) изменением пересыщения, столь же резко уменьшается по абсолютной величине.

Определим момент, когда $(d\zeta/dT)_{nat}$ на кривой $\zeta(T)$ окажется меньше по абсолютной величине, чем скорость нуклеации $(d\zeta/dT)_{nucl}$. Известно [4], что при больших и относительно низких пересыщениях $(d\zeta/dT)_{nucl}$ должна описываться по-разному. В первом случае нуклеация происходит практически безбарьерно, во втором — как взрывная нуклеация со скоростью, пропорциональной $exp(-\Delta G_c^{(m)}/T)$ с барьером образования критического зародыша $G_c^{(m)}$ при заранее неизвестном максимальном пересыщении; для его определения необходимо решать задачу взрывной нуклеации [5].

В нашем случае концентрация насыщенного пара над поверхностью кластеров формируется с большой задержкой, конденсация развивается со стороны предельно больших пересыщений, и начинать надо с безбарьерного случая. Запишем тогда для скорости изменения ζ при конденсации

$$(d\varsigma/dt)_{\rm nucl} = \mathring{T}(\varsigma/N_1^{\rm (source)})(dN_1^{\rm (source)}/dT), \qquad (9)$$

и оценим убыль концентрации малых фрагментов — источника нуклеации $dN_1^{(\text{source})}/dt$ (индекс 1 имеет смысл условного "мономера") скоростью димеризации:

$$\frac{dN_1^{(\text{source})}/dT = -(\sigma_{\text{crs}}v_T/T) \times (10)}{\times (N_1^{(\text{source})})^2 \exp(-E_{\text{rep}}/T)},$$

индекс σ_{crs} (cross section) в сечении столкновения фрагментов подчеркивает отличие от поверхностного натяжения (также обозначаемого σ), энергия E_{rep} — энергия отталкивания (repulsion) при слиянии фрагментов. С учетом (2) нетрудно показать тогда, что температура T_{cross}, отвечаюпересечению кривых шая $(d\varsigma/dT)_{nat}$ И $|(d\varsigma/dT)_{
m nucl}|$, зависит от $q_{
m a}^{
m (des)}$ логарифмически и составляет ~1500 К при \dot{T} = 1000 К/с и концентрации N_{CH4} = 100 Тор. Смысл этого результата состоит в том, что конденсация не может начаться, пока температура не достигнет определенной величины.

При примерном равенстве параметра $q_a^{(des)}$ у графита и алмаза нуклеация зародышей может начаться в обоих каналах. Если у алмаза $q_{\rm btn}^{\rm (eff)}$ все же несколько выше, чем у и графита, условия конденсации в канале графита наступают раньше. Однако, если нуклеация кластеров графита по тем или иным причинам невозможна, практически мгновенно происходит нуклеация кластеров алмаза. Причиной невозможности может быть наличие кислорода. В MWCVD и HFCVDсинтезах именно присутствие кислорода обеспечивает выбор канала алмаза, а не графита, и связано это с тем, что более устойчивые алмазные зародыши окисляются гораздо в меньшей степени, чем графитовые – как в объеме, так и на поверхности. Этот факт виден и на хорошо известной диаграмме Бахмана (рис. 1), показывающей, что именно для синтеза алмаза присутствие значительного количества кислорода совершенно необходимо.

Поэтому естественно думать, что именно в канале алмаза и должна происходить нуклеация углеродных кластеров. Однако для более корректной оценки следует рассмотреть возможность взрывной нуклеации при любых текущих значениях T и пересыщения $\zeta(T)$, приняв, что эти значения отвечают некоторому метастабильному состоянию. Предыстория возникновения такого состояния могла бы лежать на рис. 2 левее момента t_m , для нашей задачи несущественна и отмечена пунктиром 1.

Таким образом, должна решаться задача релаксации метастабильного состояния с параметрами ζ_m, t_m, T_m , которые ассоциируются с текущи-



Рис. 1. Диаграмма стехиометрических условий алмазной и графитовой поликонденсации, а также конверсии алмаза и графита окислителями (график заимствован из [7] и существенно упрощен): I (центральная область треугольника с крестиками) – образование алмаза на подложке нарастанием алмазного материала, II – графитизация алмаза (при использовании смеси CH₄ + CO₂), III – селективное окисление графита и сохранение алмаза, IV– полное окисление графита и алмаза, V – органика (без детализации).

ми значениями ζ , t, T. Взрывной (expl. – explosive) этап релаксации завершается в момент, когда скорость спадания пересыщения $|(dS/dT)_{expl}|$ достигает максимума и начинает уменьшаться (нижняя стрелка на рис. 2). При полуаналитическом решении "классической" задачи нуклеации [5-7] эта скорость оценивается в предположении квадратичного закона спадания $\zeta(T)$ за максимумом ζ_m ; тогда скорость спадания ζ можно считать максимальной в момент, когда снижение фактической концентрации источника N₁ относительно величины $N_1^{(\text{source})}$, описываемой формулой (1), составляет 1-1/е: $\Delta N_1 / N_1^{(\text{source})} \approx 1 - 1/e$. Если взрывная стадия протекает слишком медленно по сравнению с величиной $|(d\zeta/dT)_{nat}|$, конденсация при данном законе изменения $\zeta(T)$ невозможна. Напротив, если полуширина максимума кривой взрывной конденсации мала, конденсация определяется моментом пересечения кривых $|(d\zeta/dT)_{nat}(T)|$ и $|(d\zeta/dT)_{expl}(T)|$.

Как и в "классической" задаче нуклеации [5– 7], процесс рассчитывается из уравнения баланса концентрации вещества (углерода) в углеродных фрагментах и продуктах их нуклеации – алмазных или графитовых кластерах: убыль концентра-



Рис. 2. Схема оценки температуры наступления взрывной нуклеации при естественном спаде пересыщения, вызванном ростом температуры. Кривые "n" и "e" – спад логарифма пересыщения ζ : естественный спад (natural) и explosive – вызванный взрывной нуклеацией: $1 - \phi$ иктивная предыстория возникновения метастабильного состояния с заданным логарифмом пересыщения ζ_m .

ции источника N_1 относительно величины $N_1^{(\text{source})}$ в (2) равна количеству сконденсированных фрагментов ΔN_1 :

$$N_1^{(\text{source})} - N_1 = \Delta N_1 = \int_0^t J(\tau)g(\tau \to t)d\tau \qquad (11)$$

— малых фрагментов CH_n, C₂H_m, слияние и перестройка которых формируют зародышевый кластер. Будем для простоты полагать, что концентрация источника нуклеации алмазных или графитовых кластеров меняется незначительно и описывать поток кластеров $J[cm^{-3}c^{-1}]$ через узкое место в пространстве размеров (x_c , ΔG_c) в (11) одним из вариантов формулы Зельдовича. Будем исходить из квазистационарного подхода, считая, что поток мгновенно отслеживает изменение пересыщения, а плотность пространственного потока фрагментов на растущий зародыш определяется кнудсеновским выражением $1/4N_1v_T$:

$$J^{-1} = (1/N_1) \sum_{g=1}^{\infty} (w_g \Omega_g)^{-1} \approx$$
$$\approx (\pi N_1^2 v_T)^{-1} (4\pi c/3g_c)^{2/3} \int_1^{\infty} dg / \Omega_g;$$
$$J \approx \frac{N_1^2 v_T}{6Sc} \left(\frac{4\pi c}{3}\right)^{1/3} \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{T}\right) \sqrt{\frac{2\pi T \varpi \sigma_1}{(\sigma_1 - \varsigma T)^2}}, \quad (12)$$

1869

где c — концентрация атомов углерода в конденсированной фазе углерода, v_T — тепловая скорость частиц источника; в знаменатель "руками" добавлен фактор Кортни́ — пересыщение S. Критический барьер нуклеации ΔG_c определялся в [1] минимизацией изменения свободной энергии Гиббса ΔG_g ансамбля из g атомов при возникновении из них кластера [1]:

$$\Delta G_g = \sigma_1 g (1 + \varpi x)^{-1} - g \varsigma T, \quad \text{где}$$

$$\varpi = (36\pi)^{-1/3} \approx 0.207, \quad x = g^{1/3}.$$

Второй множитель в подынтегральном выражении в (11) — скорость роста числа атомов g в кластере:

$$\frac{dg}{dt} = 4\pi r_g^2 c \frac{dr_g}{dt} = N_1 v_T \pi r_g^2, \qquad (13)$$

откуда следует, что радиус кластера r_g растет как

$$r_{g} = rac{N_{1}v_{T}t}{4c} + r_{c},$$
 и при $r_{g} \gg r_{c}$
 $g = rac{4}{3}\pi c \left(rac{N_{1}v_{T}t}{4c}
ight)^{3} = rac{\pi N_{1}^{3}v_{T}^{3}t^{3}}{48c^{2}}.$

Таким образом, оба множителя под интегралом в уравнении (12) определены. Техника сведения уравнения (11) к системе алгебраических уравнений в [5–7] состоит в одно- и затем двукратном дифференцировании по времени и замыканию системы уравнением для равновесной концентрации пара-источника. В данном случае в этих процедурах нет необходимости. Стартовые пересыщения и температура являются параметрами, а подынтегральную функцию в (12) можно записать, выделяя степени N_1 и учитывая отличие N_1

от $N_1^{(\text{source})}$ в результате нуклеации кластеров и перехода в них части газа-источника к моменту *t*:

$$J(\tau)g(\tau,t) = \Theta \sum_{p=0}^{5} \left[C_5^p \left(-\frac{E_1}{T^3} h \mathring{T} \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \times \exp\left([p(E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} - E_1) - (\Delta G_c + 5E_1)]/T - \varsigma \right) \right] \times (14)$$
$$\times (t - \tau)^3,$$

где $\Delta G_{\rm c} = \sigma_1 x_{\rm c}^4 / (4T)$, C_5^p – факториальный множитель в биноме Ньютона,

$$\theta = \frac{\pi v_T^4}{288c^3} \left(\frac{4\pi c}{3}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{2\pi T \varpi \sigma_1}{(\sigma_1 - \varsigma T)^2}} \times \left[N_{\rm H_2}^{1/2} N_{\rm CH_4} \left(\frac{h^2}{2\pi m_{\rm H_2} T}\right)^{3/4} \left(\frac{m_{\rm CH_3}}{m_{\rm CH_4}}\right)^{3/2} v' \right]^5.$$
(15)

Каждое из пяти слагаемых суммы в выражении (14) имеет вид

$$\Theta C_5^p \left(-\frac{E_1}{T^3} h T \frac{\Omega_1}{\Omega_{\text{btn}}} \right)^p \exp(-f_p) (t-\tau)^3,$$

где

$$f_{p} = \left[(\Delta G_{c} + 5E_{1}) - p(E_{btn}^{(diss)} - E_{1}) \right] / T + \varsigma \qquad (16)$$

резко меняющаяся функция ς . Так как структура слагаемых одинакова, поэтому приведем для краткости результат решения уравнения (11), учитывающий лишь одно из них — при p = 0: максимальная скорость спадания логарифма пересыщения за максимумом нуклеации составляет

$$\left(\frac{d\varsigma}{dT}\right)_{\text{expl}} = -(T)^{-1} \sqrt{\frac{8}{g_c^{(m)}}} \left(\frac{\theta}{2\Delta N_1}\right)^{1/2} \exp(-f_0^{(m)}/2), \quad (17)$$

где $f_0^{(m)} = \varsigma_m + \Delta G_c^{(m)} / T_m$, $\Delta G_c^{(m)} = \sigma_1 \varpi (x_c^{(m)})^4 / 4$, верхний либо нижний значок "*m*" отвечает критическим параметрам в момент максимального пересыщения. Результат (17) получен в приложении 2.

Из сравнения типичных кривых $(d\zeta/dT)_{nat}$ и $(d\zeta/dT)_{expl}$ (рис. 3) видно, что условие $|(d\zeta/dT)_{nat}| \ge |(d\zeta/dT)_{expl}|$ как для графита, так и для алмаза выполняется в узком диапазоне температур – не более нескольких десятков К. При этом температура в точке пересечения кривых $|(d\zeta/dT)_{nat}|$ и $|(d\zeta/dT)_{expl}|$ весьма слабо зависит от производной T – кривые (точнее, почти прямые) I и 2 на рис. 4 отвечают весьма сильно различающимся значениям T = 800 и 1300 K/c). Однако отметим, что модель изначально построена для больших значений T и результат нельзя экстраполировать к $T \to 0$.

Напротив, как следует из того же рис. 4, момент наступления нуклеации сильно зависит от величины $q_a^{(des)}$. Естественно считать, что она ведет себя аналогично величине $q_{\rm btn}^{\rm (des)}$, отличие которой в каналах алмаза и графита, как получено нами в [1], лежит в пределах разброса исходных кластеров и методах их расчета. Положим, однако, что $q_{\rm a}^{\rm (des)}$ в точности равно $q_{\rm btn}^{\rm (des)}$ и несколько выше алмаза, чем у графита: $q_{\rm a}^{\rm (des, diam)} = 6.4$ эВ, $q_{a}^{(\text{des,graph})} = 6.0$ эВ. Тогда условия нуклеации в канале графита достигаются при несколько меньшей температуре, т.е. в более ранний момент времени, и можно было бы ожидать нуклеации гракластеров. Однако требование фитовых неокисления малых кластеров устанавливает между условиями синтеза графитовых и алмазных кластеров обратное соотношение. Его можно учесть, оценив скорость роста числа частиц в кла-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021



Рис. 3. Изменения скорости спадания логарифма пересыщения в канале графита (1, 1') и алмаза (2, 2'): 1, 2 – естественного спада за счет роста температуры, 1', 2' – спада, вызванного взрывной нуклеацией кластеров.

стере (хотя бы на уровне капельной модели) уравнением:

$$\frac{dg/dt}{(N_1 v_T^{(1)} \sigma_{\rm crs}^{(1)} - N_{\rm ox} v_T^{(\rm ox)} \sigma_{\rm crs}^{(\rm ox)} \exp(-E_{\rm ox}/T))g^{2/3},$$
(18)

где N_{ox} – концентрация окислителя, $v_T^{(1)}$, $\sigma_{\text{crs}}^{(1)}$, $v_T^{(\text{ox})}$, $\sigma_{\text{crs}}^{(\text{ox})}$ – тепловые скорости и газокинетические сечния столкновения кластера с фрагментом и окислителем, соответственно, E_{ox} – барьер активации в реакции окисления углеродного кластера, сопровождающейся появлением фрагмента типа CO_x , а первое слагаемое содержит концентрацию источника N_1 , т.е. пропорционально $\exp(\zeta)$. Углеродный кластер будет расти, если правая часть (18) положительна. Для этого необходимо выполнение условия

$$\varsigma \ge \ln(N_{\rm ox}/N_{\rm CH_4}) - (E_{\rm ox} - E_{\rm btn}^{\rm (diss)} - E_{\rm l})/T + {\rm Const.}$$

На "графитовой" кривой на рис. 3 ему удовлетворяет совсем короткий участок изменения температуры (жирный участок кривой на кривой I), на "алмазной" кривой (кривой 2) — существенно более протяженный. Смысл этого результата состоит в следующем. Разность эффективных энергий окисления $E_{\rm ox}^{\rm (diam)} - E_{\rm ox}^{\rm (graph)}$ между алмазным и графитовым каналами значительно больше аналогичной разности узких мест десорбции малых углеводородных фрагментов $q_{\rm a}^{\rm (des,diam)} - q_{\rm a}^{\rm (des,graph)}$ [1]. Таким образом, энергия окисления графитовых кластеров $E_{\rm ox}^{\rm (graph)}$ в (18) существенно меньше, и их возникновение требует более высокого пере-





Рис. 4. Зависимости температуры наступления нуклеации от энергии активации десорбции с поверхности алмазного кластера, рассматриваемой как варьи-

руемый параметр. Скорость роста температуры T на кривых 1, 2 составляет (K/c): 1 - 800, 2 - 1300.

сыщения. При возникновении алмазных зародышей энергия окисления значительно ниже, ниже может быть и допустимое пересыщение, фактически же оно оказывается выше, чем в графитовом канале (рис. 5), а возникающие алмазные кластеры — жизнеспособными.

Таким образом, при рассмотрении синтеза углеродных кластеров при резком росте температуры возникновение зародышей алмазов выгоднее, чем зародышей графита. Как уже сказано выше, модель указывает на рост температуры нуклеации



Рис. 5. Изменения величины $\zeta = \ln S$ в канале графита (*1*) и алмаза (*2*) при росте температуры (момент начала нуклеации отмечен для обоих каналов пунктиром). Началу нуклеации алмазных кластеров соответствует несколько более высокое пересыщение.

 $T_{\rm cross}$ по мере роста T (рис. 4). С ростом T уменьшаются также концентрация алмазных зародышей $N_{\overline{g}}^{\rm (diam)}$ и "контрастность" $N_{\overline{g}}^{\rm (diam)}/N_{\overline{g}}^{\rm (graph)}$ – отношение концентраций кластеров некоторого среднего размера \overline{g} . Обе эти величины определялись на том же оценочном уровне, что и (18):

$$\frac{dN_{\overline{g}}/dt}{-bN_{\text{Ox}}N_{\overline{g}}}\exp(-E_{\text{ox}}^{(\text{diam})}/T),$$
(19)

где *а* и *b* – константы, универсальные (но различные, разумеется) для графита и алмаза. Тогда на завершающем этапе нуклеации, когда левая часть (19) обращается в ноль, концентрация алмазных зародышей

$$N_{\overline{g}} \sim \exp((E_{\rm ox}^{\rm (diam)} - 2E_1)/T), \qquad (20)$$

уменьшается с ростом температуры, как и отношение

$$\begin{split} N_{\overline{g}}^{(\text{diam})}/N_{\overline{g}}^{(\text{graph})} &\sim (S_{\text{diam}}^2/S_{\text{graph}}^2) \times \\ &\times \exp((E_{\text{ox}}^{(\text{diam})} - E_{\text{ox}}^{(\text{graph})})/T), \\ &E_{\text{ox}}^{(\text{diam})} > E_{\text{ox}}^{(\text{graph})}. \end{split}$$

Число атомов g в алмазном кластере с ростом T также становится меньше в силу условия (19): кластеры менее интенсивно растут и быстрее окисляются.

После нуклеации кластеров, протекающей в температурном интервале в несколько десятков К, эти кластеры могут сохраняться лишь при условии перехода от роста к снижению температуры в направлении подложки. Такой переход как в методе HFCVD, так и в MWCVD, действительно происходит. В MWCVD он достигается тем, что пучность колебаний электрического поля, где концентрация поля максимальна, всегда располагается на некотором расстоянии от подложки. Оценку температуры нуклеации углеродных кластеров в 1900-2000 К в самосогласованном решении следует соотнести с температурой подложки T_s и газовой температурой T_g, характерными для процесса CVD. Оценка получается явно завышенной по сравнению с известными значениями T_s и T_g . Однако в процессе HFCVD она хорошо соответствует температуре раскаленной проволочки. Что касается типичных условий MWCVD-синтеза алмаза, активированного плазмой СВЧ-разряда и протекающего в быстром потоке газа, то единая температура тяжелой компоненты T_g , электронов T_e и колебаний T_v в углеродных кластерах установиться не успевает. В то же время различные составляющие процесса синтеза углеродных зародышей чувствительны к различным температурам.

Для малых кластеров и для водорода в равновесных распределениях и вероятностях реакций эффективную температура $T_{\rm eff}$ можно оценивать как среднюю геометрическую температур T_g и T_e . Если позаимствовать предэкспоненту в прямой реакции диссоциации H_2 из результатов численных расчетов в изотермической водородной плазме [8, 9] и знать независимое соотношение между T_g и T_e , можно найти эти величины порознь и соотнести T_g с известными температурами синтеза алмаза. Для оценки соотношения T_g и T_e можно использовать результаты расчета чисто водородной плазмы, имитировавшего газодинамику MWCVD в геометрии синтеза алмаза [10, 11].

Распределение $T_{e}(\mathbf{r})$ из [11] приведено на вставке рис. 6; сам же рис. 6 восстанавливает зависимость $T_{e}(T)$ из распределений $T(\mathbf{r})$ и $T_{e}(\mathbf{r})$. Хотя расчет [11] проводился при определенной СВЧ-мощности, генерирующей плазму, скорости потока и геометрии электродов, динамика изменения соотношения $(T_e - T)$ полагалось универсальной. Тогда при эффективной температуре наступления нуклеации в ~2000 К газовая температура лежит ниже 1000 К. Как и должно быть, это значение несколько выше температуры подложки, типичной для синтеза алмаза. Оценки показывают, далее, что $T_{\rm eff}$, найденная выше, отвечает соотношению между T_g и T_{eff} и в том случае, если понимать под T_{eff} характерную колебательную температуру кластеров Т. Действительно, отличия T_v от T_g определяются неизотермическими эффектами нуклеации в малых кластерах: Т_v выше, чем T_g, за счет адсорбции фрагментов из пересыщенного пара и выделения теплоты десорбции, при этом выравнивание температур идет за счет неупругих столкновений кластера с молекулами водорода. Тогда скорость $(d/dt)(T_v - T_g)$ изменения разности температур T_g и T_v можно оценить соотношением

$$3g(T_v - T_g)'_t = (1/4)A_g v_T^{CH_3}(N_1q_1(1 - S^{-1}) - N_{H_2}\sqrt{m_{H_2}/m_{CH_3}}(2m_{H_2}/m_g)(T_v - T_g)),$$

где $v_T^{(CH_3)}$ — тепловая скорость метильных радикалов, A_g — площадь поверхности кластера, оцениваемая как половина произведения числа поверхностных атомов кластера $g_0(g)$ на площади неплоской гексагональной ячейки A_1 , включающей два атома углерода. Приравнивая на уровне оценки логарифмические производные от $T_v - T_g$ и от T_v , получим

$$(T_v - T_g)/q_1 \approx ((A_g/4)v_T^{(CH_3)}N_1) \bigg(3g(T/T) + \frac{1}{4}A_g(m_{H_2}/m_{CH_3})^{3/2}v_T^{(CH_3)}N_{H_2}(2m_{CH_3}/m_g) \bigg)^{-1}.$$



Рис. 6. Зависимость электронной температуры от газовой в газоплазменном потоке водородной плазмы, обтекающем подложку, по данным расчета [11].

В различных режимах T_g оказывается меньше T_v в 1.5–2 раза.

Таким образом, применительно к типичным условиям эффективного CVD- метода синтеза алмазов (PECVD или HFCVD), т.е. резкому росту температуры вблизи поверхности подложки справедлив критерий быстрого нагрева для условий предпочтительной нуклеации углеродных кластеров по пути алмаза, а не по пути графита. Критерий состоит в резком росте температуры во времени (или роста с координатой в условиях быстрого потока газа). При этом абсолютное значение *T* составляет около 1000 K, что существенно ниже типичных температур графитизации.

Причина необходимости быстрого нагрева состоит в том, что концентрация источника нуклеации — малых фрагментов, формирующих строительный материал углеродных зародышей из метан-углеродно-кислородной смеси, растет с ростом температуры практически безынерционно, а концентрация тех же фрагментов как насыщенного пара над поверхностью растущего кластера — гораздо медленнее.

Поэтому синтез углеродных кластеров, как графитового, так и алмазного типа происходит в условиях огромного вначале, но быстро спадающего затем пересыщения. При этом пересыщение пара малых углеродных фрагментов, стимулирующих конденсацию, значительно больше в канале алмаза, нежели графена (или графита). Кроме того, при наличии окислителя скорость окисления алмазных зародышей значительно ниже, чем графитовых. Оба эти результата связаны с тем, что и окисление, и десорбция углеродных фрагментов с поверхности алмазных кластеров сопровождается разрывом большего числа углеродных связей.

В проведенном рассмотрении подложка как таковая не участвует; зародыши алмаза, возникающие в газовой фазе, оседают на подложке в готовом виде. Однако критерий быстрого нагрева играет важную роль в технологии CVD-синтеза алмаза на любых подложках. Потому, считая идеологию CVD-синтеза алмазов массивных алмазов высокого качества принципиально исчерпанной, можно применить этот критерий к другим возможностям получения алмазов. Идея нестационарной динамики температуры и возможность с ее помощью управлять каналами газофазной конденсации может сработать в условиях такого синтеза, но не на подложке, а в объеме среды, исключающей свободный рост алмаза. Такая задача рассмотрена в заключительной части нашего рассмотрения – работе [12].

Приложения

1. Скорость многостадийной реакции десорбции малых фрагментов с поверхности кластера

Уравнение для относительной (по отношению к равновесной) концентрации *у*_s промежуточного продукта реакции на стадии "*s*" можно записать в диффузионном приближении как

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(N_s^{(0)} y \right) = \frac{\partial}{\partial s} \left(w_s N_s^{(0)} \frac{\partial y}{\partial s} \right), \tag{1s}$$

где w_s — вероятность прямой реакции на стадии "s", $N_s^{(0)}$ — равновесная концентрация кластеров на стадии "s" Если учесть, что $\partial \ln N_s^{(0)}/\partial t =$ = (q_s/T^2) **T**; $\partial \ln(w_s N_s^{(0)})/\partial s = -(\partial (q_s + q_{a,s})/\partial s)/T$ (где q_s — совокупная энергия диссоциации продукта на стадии "s" относительно продукта "0") и принять для оценок решение Зельдовича [8], т.е. решение уравнения (1s) без левой части, то в области узкого места многостадийной реакции *s*_{btn} соотношение порядков величины у и ее производных:

$$y(s_{\text{btn}}) = \left(\int_{s_{\text{btn}}}^{\infty} ds(wN_s^{(0)})^{-1}\right) \left(\int_{0}^{\infty} ds(wN_s^{(0)})^{-1}\right)^{-1} \sim \frac{1}{2},$$
$$\frac{\partial y}{\partial s} \sim \frac{1}{2s_{\text{btn}}}, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial s^2} \sim \frac{1}{2s_{\text{btn}}}.$$

Так как *s*_{btn} велико, член с первой производной в правой части доминирует:

 $(\partial \ln(w_s N_s^{(0)})/\partial s)(\partial y/\partial s) \gg \partial^2 y/\partial s^2$, и при $q_s > T$ (1s) превращается в уравнение первого порядка в переменных (*t*,*s*):

$$\stackrel{\bullet}{y} + \frac{q_s^{(\text{des})}}{T^2} \stackrel{\bullet}{T} y = \frac{(d/ds)(q_s^{(\text{des})} + q_a^{(\text{des})}(s))}{h} \times \\ \times \exp\left(-\frac{q_a^{(\text{des})}(s)}{T}\right) \frac{\partial y}{\partial s},$$
(2s)

(где энергии q дополнительно снабжены для конкретности верхним значком "des", конкретизирующим описываемый процесс десорбции).

Если принять, как и в (2), что производную y в левой части (2s) можно отбросить, получаем обыкновенное дифференциальное уравнение от

s, имеющее при $q_s^{(\text{des})} > T$ решение

$$y(s) \approx y(s=0) \times 1$$

$$\times \exp\left(-\frac{h\tilde{T}}{T^2}\int_0^s \frac{q_{s'}^{(des)}}{(d/ds')(q_{s'}^{(des)}+q_{a,s'}^{(des)})} \exp\left(\frac{q_{a,s'}^{(des)}}{T}\right) ds'\right); (3s)$$

в области узкого места следует положить $s = s_{\text{btn}}$.

Возможность пренебречь производной у определяется условием

$$\frac{\mathbf{v}}{y} / \left(\left(q_s^{(\text{des})} / T^2 \right) \mathbf{v} \right) \approx \left(h T q_a^{(\text{des})} s_{\text{btn}}^2 / 2 q_s^{(\text{des})} T^2 \right) \times$$

$$\times \exp(q_a^{(\text{des})} / T) \ll 1.$$
(4s)

При энергии активации в 5 эВ это условие выполняется при температурах выше 0.15 эВ, и эта температура лежит в интересной нам области нуклеации углеродных кластеров. При условии,



Рис. 7. Иерархия характерных времен, заложенная в традиционную модель взрывной стадии нуклеации [8, 9]. Кривые 1 и 2 – пересыщение S и $\zeta = \ln S$; J - плотность потока генерируемых кластеров через узкое место в пространстве размеров. Масштаб величины потока – условный. Стрелкой отмечен момент максимальной скорости спадания пересыщения.

противоположном (4s), решение имеет вид произвольной функции от аргумента

$$s - \left[(dq_s^{(\text{des})}/ds)T^2/h \overset{\bullet}{T} q_{a,s}^{(\text{des})} \right] \exp(-q_a^{(\text{des})}/T), \quad (5s)$$

например, $y(\phi) = \exp(-\phi^2)$, спадающей в начальный момент времени в e^2 раз на интервале изменения s от 0 до 1. Зависимость такого вида нетрудно сшить с (3s), например, на интервале значений

величины
$$\left(hTq_a^{(\text{des})}s_{\text{btn}}^2/2q_s^{(\text{des})}T^2\right)\exp(q_a^{(\text{des})}/T)$$
 от

1/2 до 2 по значению и производной.

2. Как и в классической задаче взрывной нуклеации, интеграл в правой части (11) берется методом перевала. Для этого показатель экспоненты в функции *f* раскладывается по степеням ($\zeta_m - \zeta$) до квадратичного члена, а сама разность – по степеням разности $t_m - t$, где t_m – момент достижения максимума $\zeta = \zeta_m$. Такой подход возможен, если в окрестности максимума экспонента функции "минус *f*" меняется резко по сравнению с самим ζ (рис. 7). При переменной температуре необходимо еще дополнительное условие: температура должна меняться гораздо более поло́го,

чем
$$\zeta$$
. Тогда $\exp(-f_0(\tau)) = \exp(-f_0^{(m)})\exp((\alpha/2 - \sigma_1 \overline{\omega}(x_c^4)_{tt}(t=t_m)/6T^{(m)})(\tau-t_m)^2)$, где $\alpha = |\varsigma_u'|(t=t_m)$.

С использованием определений, введенных ранее, экспонента подынтегрального выражения в (14) имеет гауссову форму

$$\exp(-f_0) = \exp(-f_0^{(m)}) \exp[-\gamma(t_m - \tau)^2],$$

$$\gamma = (\alpha/2)(g_c^{(m)}/2 - 1),$$
(6s)

a $J(\tau)g(\tau, t_m) = \theta \exp(-f_0^{(m)}) \exp[-\gamma (t_m - \tau)^2](t_m - \tau)^3.$ B момент максимума t_m интеграл $\int_0^{t_m} J(\tau)g(\tau, t)d\tau \approx$ $\approx \theta \exp(-f_0^{(m)}) \int_0^{\infty} \exp[-\gamma \tau^2]\tau^3 d\tau$, а к моменту завер-

шения взрывной стадии нуклеации (когда $\Delta N_1 = N_1/2$), (11) приобретает вид

$$\Delta N_1 = \theta \exp(-f_0^{(m)})/\gamma^2.$$

При учете всех экспонент этот результат заменяется на

$$\Delta N_1 = (\theta/\gamma^2) \sum_{p=0}^{5} C_5^p \left(-(E_1 h T'/T^3) (\Omega_1/\Omega_{btn}) \right)^p \times \exp(-f_p^{(m)}),$$
(7s)

где
$$f_p^{(m)} = \left[(\Delta G_c^{(m)} + 5E_1) - p(E_{btn}^{(diss)} - E_1) \right] / T + \zeta_m.$$

По (7s) из известных ΔN_1 и f_m находится полуширина кривой пересыщения, входящая в множитель γ , и скорость спадания ζ за максимумом нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // ЖФХ. 2021. Вып. 11. В печати.
- 2. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). С.-Петербург: Наука, 2006. 235 с.
- 3. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
- 4. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
- 5. *Райзер Ю.П. //* ЖЭТФ. 1959. Т. 37. Вып. 6 (12). С. 1741.
- 6. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 5. С. 982.
- 7. Жуховицкий Д.И., Храпак А.Г., Якубов И.Т. // ТВТ. 1983. № 6. С. 1197.
- 8. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
- 9. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 378 с.
- 10. Butler J.E., Mankelevich Y.A., Cheeseman A. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. № 21. 364201. P. 1.
- 11. *Hassouni K., Lombardi G., Duten X. et al.* // Plasma Sources Science and Technology. 2006. № 15. P. 117.
- 12. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К., Орешко И.В. // ЖФХ. 2021. Вып. 1. В печати.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.03

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МОДИФИКАЦИИ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2021 г. Ю. В. Хорошавина^{а,*}, А. Н. Забелина^а, М. И. Глушак^а, А. С. Рамш^а, С. К. Курлянд^а

^а Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева (ФГУП "НИИСК"), 198035 Санкт-Петербург, Россия

> *e-mail: julhor@yandex.ru Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 28.05.2021 г. Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии изучен бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН и его вулканизаты, модифицированные низкомолекулярными силоксанами с различными заместителями у атома кремния. Показано, что модификация резин происходит за счет структурирующего действия модификаторов, способных как разрушать, так и генерировать определенный тип надмолекулярных структур. Установлено, что такая модификация позволяет изменить структуру кластеров с целью не только поднятия уровня межмолекулярных взаимодействий в вулканизатах, но и изменения их температур стеклования вследствие перестройки кластерных структур.

Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, α-переход, кластерные структуры, кластерная область, низкомолекулярные силоксаны, пластификаторы, мягчители

DOI: 10.31857/S0044453721120116

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) [1, 2] обеспечивает резинам и композитам на его основе высокий уровень физико-механических свойств, обусловленный сильными полярными взаимодействиями, вносимыми как нитрильными группами, так и термофлуктуационными кластерами. играющими роль узлов физической сетки, образованными акрилонитрильными и бутадиеновыми звеньями. Эти структурные особенности БНК, обеспечивающие ему исходную жесткость и высокую вязкость по Муни, создают известные сложности при переработке. Однако введение модификаторов-пластификаторов или применение мягчителей, например, силоксановых каучуков, позволяют решать эти проблемы. Термодинамическая несовместимость силоксанов с углеводородными каучуками, позволяющая получать высокую степень диспергирования модификатора в резиновой смеси, в сочетании с высокой однородностью получаемых резин позволяет решить многие вопросы переработки [3].

Наши ранние исследования БНК методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) [4, 5] продемонстрировали перспективы и возможности исследования структуры самого БНК, модифицированного БНК и его вулканизатов. Нами было показано, что вещество в аморфном состоянии при температурах выше фазового перехода (в нашем случае стеклообразного перехода) в режиме повышения температуры проходит через ряд описанных нами релаксационных процессов, которые мы отнесли к последовательности нескольких релаксационных структурных переходов.

Открытие кластерной зоны и кластерных переходов ставит вопрос о расширении описания этих явлений для целого круга релаксационных процессов и, далее, возможности модификации кластерных структур как ключевой физико-химической проблеме.

В данной работе проведено не только сравнение влияния различных модификаторов на структуру БНК, но и приведен пример того, как можно малыми количествами этих модификаторов управлять в целом кластерной структурой гетерогенной многокомпонентной системы как физико-механической системой.

Кластерная зона и ее модификация — это вопрос, актуальный не только для полимерных систем, но и для гибридных материалов, таких как металлополимеры, армированные материалы, начиная от самих металлов и кончая строительными композициями.



Рис. 1. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(1)$, $\varepsilon''(2)$ и tg $\delta(3)$ каучука БНКС-18АМН на частоте 0.1 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – промышленный каучук БНКС-18АМН производства ОАО "Красноярский завод СК" (содержание акрилонитрильных звеньев – 18 мол. %, вязкость по Муни – 55 единиц), этот же каучук БНКС-18АМН, модифицированный низкомолекулярными силоксановыми каучуками с различными заместителями у атома кремния, и его саженаполненные вулканизаты, полученные в соответствии с ТУ 38.30313-2006.

ДРС-спектры снимались на широкочастотном диэлектрическом спектрометре со стандартными программами обработки данных в температурном интервале от $-100 \text{ до} + 150^{\circ}\text{C}$ в интервале частот от 0.1 Гц до 10 МГц. Работа в кластерной зоне показала возможность применения прибора и метода не только для исследований образцов в области высоких температур, но и для образцов с высокой проводимостью и огромными численными абсолютными значениями диэлектрических параметров ϵ', ϵ'' и tg δ .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в своих исследованиях БНК [4, 5] методом диэлектрической релаксационной спектроскопии

Таблица 1. Релаксационные параметры ФФТ для БНКС-18АМН (содержание модификатора 1 мас. %)

Модификатор	$-\ln \tau_0$	$T_{\rm k},{ m K}$	<i>B</i> , K	<i>T</i> _g , K	т
Отсутствует	24.5	196.9	753.7	222.8	108.5
СКТНФТ-К-50	23.6	200.1	660.2	223.6	117
СКТНФТ-К-100	21.7	208.1	466.2	225.9	145.3

Обозначения: τ_0 — предэкспонента времени релаксации, T_k — предельная абсолютная температура стеклования, B — активационная константа.

(ДРС) мы показали, что температурная зависимость времени релаксации α -перехода в широком температурно-частотном интервале не описывается законом Аррениуса. Кроме того, в полученных спектрах в низкочастотной высокотемпературной области присутствует соответственно кластерная зона с двумя характерными релаксационными областями. На рис. 1 приведены в качестве иллюстрации тепловые диэлектрические спектры каучука БНКС-18АМН в температурном интервале от -100до $+150^{\circ}$ С на частоте 0.1 Гц.

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости ϵ' , ϵ'' и tg δ соответствуют четырем характерным областям диэлектрических потерь: α - и β -релаксации (интервал от -100 до -30° С), области ионной проводимости ($-30-0^{\circ}$ С) и кластерной области (интервал $0-+150^{\circ}$ С представлен двумя переходами).

Обработки α -переходов по Фогелю-Фучеру-Тамману (ФФТ) [5] по формуле $-\ln(\tau/\tau_0) = B/(T - T_k)$ позволили нам определить набор структурных параметров в указанной формуле (табл. 1), рассчитать диэлектрический критерий хрупкости – фрагильность *m* и температуру "диэлектрического стеклования" T_g (температурное положение α -перехода на частоте 0.01 Гц).

Одной из целей данной работы было изучение модификации кластерной структуры бутадиеннитрильных резин путем введения различных силоксанов.

На сегодня имеется широкий ряд силоксановых каучуков с различными заместителями у атома кремния. Ранее мы сообщали [4], что при невысоком содержании силоксанового каучука (~1 мас. ч. на 100 частей каучука) не наблюдается какого-либо заметного сдвига положения стекло-



Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости є' для СКТНФТ-К-50 (*1, 4*), БНКС-18 АМН (*2, 5*) и их смесей (*3, 6*) на частоте 110 Гц.

образного перехода для всех модельных смесей БНК с силоксанами кроме низкомолекулярного полидиметилсилоксана СКТН марки А, несколько снижающего температуру стеклообразного перехода смеси, и полиметил(трифторметилтрифторциклобутил)этилсилоксанов [6] марок СКТНФТ-К-50 и СКТНФТ-К-100, повышающих эту температуру. Мы полагаем, что такое поведение в случае СКТН А связано со способностью нитрильной группы каучука выступить в качестве протоноакцептора концевой гидроксильной группы силоксана; во втором случае - со способностью нитрильной группы быть электронодонором для атомов фтора фторсилоксана.

На рис. 2 приведены диэлектрические спектры смесей БНКС-18АМН и СКТНФТ-К-50, на которых видно, что α -переходы исходных компонентов смеси расположены ниже, чем α -переходы смесей. Это указывает на усиление полярного взаимодействия в смеси и может быть результатом взаимодействия атомов фтора радикала у атома кремния и нитрильной группы.

Отметим заметный рост предельной абсолютной температуры стеклования полимера ($T_{\rm k}$) и температуры стеклования ($T_{\rm g}$) с введением модификаторов, который в совокупности с ростом предэкспоненты τ_0 и уменьшением активационного параметра *B* указывает также на увеличение полярного взаимодействия БНК с модификаторами, что, конечно, хорошо согласуется со смещением T_{α} (рис. 2). В табл. 1 приведены основные релаксационные параметры ФФТ для каучука БНКС-18АМН и двух его модификаций фторсилоксановыми каучуками СКТНФТ-К-50 и СКТНФТ-К-100, что согласуется с рис. 2.

Введение в БНК фторсилоксанов приводит, согласно данным табл. 1, к некоторому сдвигу температурного положения α-перехода в сторону положительных температур, росту кооперативности релаксационного процесса стеклообразного перехода и повышению фрагильности каучука до тех пор, пока добавка связывается каучуком-основой, а не отторгается с образованием сегрегированной фазы или уходит в вулканизатах в контакт с сажей.

Методом ДРС было проведено сравнительное исследование модифицированных фторсилоксановыми каучуками [6] СКТНФТ-К-50 (образец 1) и СКТНФТ-К-100 (образец 2) и немодифицированных (ТУ 38.30313-2006) вулканизатов БНКС-18АМН.

ВУЛКАНИЗАТЫ БНКС-18АМН, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИЛОКСАНОВЫМИ КАУЧУКАМИ

В диэлектрических спектрах вулканизатов БНКС-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками (образцы 1 и 2), видно, что при температуре выше области α -перехода резко возрастают величины компонент комплексной диэлектрической проницаемости, что, как из-



Рис. 3. Диэлектрические спектры вулканизатов БНКС-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками СКТНФТ-К-50 (образец 1) и СКТНФТ-К-100 (образец 2) на частоте 110 Гц.

вестно [7], связано с эффектами ионной проводимости и межслоевой поляризации (эффект Максвелла—Вагнера). Из рис. 3 видно, что эффект Максвелла—Вагнера сильнее выражен у образца 2, что, безусловно, связано с огромными структурными неоднородностями в резинах, это подтверждается и более высокими значениями параметра фрагильности для 2.

Интенсивные максимумы основного кластерного перехода наблюдаются при 80°С, и в целом их интенсивность наибольшая для образца **2**. По-видимому, следует принять, что образец **2** обладает более высокой гетерогенностью. Это подтверждается и данными табл. 1, где параметр фрагильности *m* выше для образца **2**, что авторами [7, 8] прямо связывается с размером областей гетерогенности.

Для определения влияния содержания силоксана как модификатора в составе смеси был приготовлен ряд образцов вулканизатов БНКС-18АМН с различным содержанием СКТНФТ-К-50: 0.5; 1.0; 3.0, 7.0 мас. ч., ДР-спектры которых представлены на рис. 4.

Обратим внимание, что для исходной резины (без добавки) кривые компонент комплексной диэлектрической проницаемости расположены в центре рисунка, выше, чем для резин с 0.5 и 1.0 мас. ч. добавки. И только при 3.0 и 7.0 мас. ч. кривые целиком резко уходят вверх. Подобная картина наблюдается и для кривых тангенса угла потерь tgδ (рис. 5).

Судя по численным значениям диэлектрических параметров, картина поведения основных параметров модифицированных резин демонстрирует (рис.

5) огромное влияние эффекта Максвелла–Вагнера. По данным ДРС при содержании фторсилоксана выше 1 мас. ч. скачком увеличиваются уровни диэлектрических показателей резины, связанных с эффектами межслоевой поляризации вследствие роста гетерогенности структуры резины. Наиболее сильно гетерогенность образцов возрастает при скачкообразном переходе от 1 мас. ч. добавки к 3 мас. ч. и далее к 7 мас. ч. У модифицированных резин при высоких содержаниях фторсилоксана в кластерной области переходов растет широкий интенсивный переход, указывающий на образование новой кластерной структуры. На рис. 5 видно образование новых интенсивных максимумов, что, по-видимому, связано с образованием новых кластеров.

При низком содержании (0.5 и 1 мас. ч.) силоксаны, по-видимому, связываются с каучуком-основой и работают как мягчители. Начиная с 3 мас. ч. добавки, бутадиен-нитрильный каучук не в состоянии удержать молекулы силоксана, и последний участвует уже в образовании связей с сажей. Из полученных данных следует, что концентрация СКТНФТ-К-50 в 1 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) является критической для участия модификатора в формировании кластерной гетерогенной структуры резин.

Как видно из приведенных данных, природа заместителя у атома кремния влияет на взаимодействие силоксана с каучуком-основой, направленным образом изменяя характер и уровень гетерогенности резины, а также ее кластерную структуру. В противном случае силоксановая добавка ведет себя либо как стандартный мягчитель, либо как несовместимый компонент обычного композита. Отметим, что введение модификаторов



Рис. 4. Температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости ($a - \varepsilon$ ", $\delta - \varepsilon$) вулканизатов БНКС-18АМН с различным содержанием фторсилоксанового каучука СКТНФТ-К-50: *1* – исходный БНК; 2 - 0.5; 3 - 1.0, 4 - 3.0, 5 - 7.0 мас. ч. модификатора.

приводит к повышению прочности резин на 40% и росту относительного удлинения с 380 до 430% [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные ДР-спектры вулканизатов БНКС-18АМН, модифицированных фторсилоксановыми каучуками, демонстрируют в кластерной зоне широкий кластерный переход, проявляющийся на фоне ионной проводимости и гетерогенности материала (эффект Максвелла—Вагнера).

На примере вулканизатов с различным содержанием СКТНФТ-К-50 показано, что при низком содержании (0.5 и 1.0 мас. ч.) кривые компонент комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь в области



Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ вулканизатов каучука БНКС-18АМН при различном содержании фторсилоксанового каучука СКТНФТ-К-50: *1* – исходный БНК; *2* – 0.5, *3* – 1.0, *4* – 3.0; *5* – 7.0 мас. ч. модификатора.

α-перехода лежат ниже, чем для немодифицированной резины. Ослабление эффекта Максвелла-Вагнера в этом случае указывает на рост однородности резины. Переход к более высокому содержанию силоксана сопровождается интенсивным скачком всех диэлектрических параметров и появлением в области высоких температур интенсивных новых кластерных переходов. Такая перестройка всей кластерной системы в вулканизатах связана с возрастанием конкурентного взаимодействия между сажей и каучуком-основой с силоксаном и, видимо, усилением взаимодействия сажи и введенного силоксана. В кластерной области картина ДРС усложняется из-за наложения кластерных переходов и сквозной проводимости гетерогенной высокопроволяшей сажевой структуры. В спектрах вулканизатов это проявляется как уширение всей кластерной зоны.

Исследования показали, что резины могут быть модифицированы за счет структурирующего действия добавок-модификаторов как разрушающих, так и генерирующих определенный тип надмолекулярных структур. Такая модификация позволяет изменить структуру кластеров с целью не только поднятия уровня межмолекулярных взаимодействий в вулканизатах, но и понижения их температур стеклования из-за развала кластерных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Папков В.Н., Гусев Ю.К., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-нитрильные каучуки, синтез и свойства. Воронеж [б. и.], 2014. 218 с.
- 2. Машуков В.И., Мастушкина И.В., Максимов Д.А. и др. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 316. № 3. С. 106.
- 3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
- 4. Омельченко А.Н., Хорошавина Ю.В., Рамш А.С. и др. // Каучук и резина. 2014. № 6. С. 16; (International Polymer Science and Technology. 2015. V. 42. № 8. P. T/9.)
- Забелина А.Н., Глушак М.И., Хорошавина Ю.В., Рамш А.С. и др. // Журн. физ химии. 2020. Т. 97. № 1. С. 108. (Russ. J. Phys. Chem. A, 2020. V. 94. № 1. P. 119). https://doi.org/10.1134/S0036024420010367
 - 11(1)5.//doi.org/10.1134/5005002442001050/
- Хорошавина Ю.В., Николаев Г.А., Курлянд С.К. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 663. (Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 4. Р. 619. https://doi.org/10.1134/S1070427213040319
- Kremer F., Schonhals A. Broadband Dielectric Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2003. 729 p.
- Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. 1. 43. № 1. P. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 12, с. 1882—1892

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.7

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2021 г. Д. А. Жеребцов^{а,*}, С. А. Найферт^а, М. А. Полозов^а, Р. С. Морозов^а

^а Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: zherebtsov_da@yahoo.com Поступила в редакцию 17.05.2021 г. После доработки 17.05.2021 г. Принята к публикации 24.05.2021 г.

Исследовано влияние строения 25 ароматических соединений на морфологию углерода, образующегося из них в условиях нагревания в инертной атмосфере до температуры 970°С. Для ряда продуктов методом адсорбции азота определена удельная площадь поверхности, составившая 28– 48 м²/г. Для нескольких ароматических соединений продемонстрировано образование углерода без прохождения стадии плавления. Тем не менее, рентгенофазовый анализ подтвердил образование во всех случаях только аморфного углерода и только в двух случаях – незначительной примеси графита в аморфном углероде. Термолиз ряда соединений исследован методом синхронного термического анализа. Показано, что более медленное проведение нагревания при термолизе может на десятки градусов снизить температуры превращений и даже сменить характер термолиза.

Ключевые слова: ароматические соединения, углерод, термолиз **DOI:** 10.31857/S0044453721120232

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы отличаются широким спектром свойств. зависяших от их строения. Кристаллические формы углерода в настоящее время ограничены алмазом (а также его гексагональной модификацией – лонсдейлитом), графитом, а также несколькими фуллеренами. Однако еще в первой половине 20-го века были предложены гипотетические структуры новых углеродных материалов [1]. Позднее нобелевский лауреат в области квантовой химии Роальд Хоффман предложил структуры тетрагональных форм углерода, в которых упорядоченно расположены атомы углерода, имеющие только *sp*²- или попеременно *sp*²- и *sp*³-гибридизацию орбиталей [2, 3]. Подобные структуры стали излюбленным объектом расчетов квантовых химиков [4], однако ни одна из таких структур до сих пор не получена экспериментально. Современные тенденции химии, нацеленные на органическую электронику, привели к открытию планарных и линейных углеродных материалов, кристаллических полимеров, получаемых полимеризацией кристаллических диацетиленовых мономеров [5], в том числе графеновых нанолент, получаемых при термолизе в диапазоне 400-600°С кристаллов диацетиленовых соединений [6].

Термолиз ряда полимеров (фенолформальдегидных и фурановых смол, поливинилхлорида, поливинилиденфторида, поливинилового спирта, целлюлозы и пр.) способен приводить к образованию аморфного углерода. Из них фенолформальдегидные смолы благодаря способности образовывать жесткие сетчатые полимеры, хорошо сохраняющие форму при термолизе, и разлагаться с высоким выходом углерода (60-65%) и сравнительно малой усадкой (19-22%), широко применяются при изготовлении стеклоуглеродных изделий (тиглей, чашек, электродов, труб и пр.). Термолиз некоторых пеков, являющихся многокомпонентной смесью тяжелых полициклических ароматических соединений, приводит к образованию графита. Во всех случаях интенсивное протекание поликонденсационных реакций. приводящих к образованию стеклоуглерода (СУ) или графита, приходится на интервал 400-500°С.

Следует ожидать, что увеличение температуры плавления кристаллических полициклических ароматических соединений до 500°С (происходящем, например, при увеличении числа циклов в молекуле) приведет к началу разложения (например, путем дегидроконденсации) такого соединения еще в твердом состоянии. Это могло бы привести к образованию углерода, сохраняющего в структуре основные черты структуры молекулярного кристалла исходного соединения.

Исследования термолиза коронена и дикоронилена показали, что первый плавится при 427°С, а второй разлагается, не переходя в расплавленное состояние, однако оба при температурах выше 550°С образуют аморфный углерод [7]. Ранее для дикоронилена сообщалось о карбонизации в твердом состоянии (без плавления) при медленном нагревании (1°С/мин до 1000°С) или с плавлением около 600–700°С при быстром нагревании (1 мин до 1000°С), с образованием в обоих случаях кокса, имеющего определенную упорядоченность по данным оптической поляризационной микроскопии [8], однако авторы не приводят дифрактограмм продуктов в поддержку своего предположения об их графитоподобной структуре.

Напротив, исследования продуктов термолиза изовиолантрона и гексаиодбензола [1], а также современные исследования продуктов термолиза различных металлоорганических каркасов [9] или карбоксилатов металлов [10, 11] показывают образование лишь рентгеноаморфного углерода. Авторы, получившие при 600°С графеновые наноленты, также не сообщают о том, образуется ли из них графит при более высоких температурах [6].

В предлагаемой работе на примере 24 кристаллических ароматических соединений проведено исследование процесса их термолиза в инертной атмосфере до 700–1100°С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термолиз проведен двумя методами: нагреванием в муфельной печи (основная серия из 23 веществ) и в печи синхронного термоанализатора (13 веществ). В качестве исходных веществ для термолиза использовались кристаллические ароматические соединения, используемые как кубовые красители, ряд ароматических индикаторов, а также нефтяной пек (табл. 1, рис. S1).

Термолиз в муфельной печи проведен в засыпке из древесного угля, в общем для всех образцов контейнере из корунда, содержавшем 22 тигля с индивидуальными твердыми ароматическими соединениями — красителями и индикаторами массой 50—150 мг (в табл. 1 первые 22 номера). Нефтяной пек как смесь полициклических ароматических углеводородов был обработан отдельно согласно аналогичной, но в два раза более медленной процедуре. Такой способ термообработки гарантировал восстановительную атмосферу вокруг образцов, состоящую прежде всего из азота, CO₂, CO, H₂, паров воды и других продуктов разложения органических соединений.

Нагрев муфельной печи проводился по схеме: от 20 до 600°С за 50 ч (0.2° С/мин), затем от 600 до 970°С за 2 ч, после чего следовало отключение и охлаждение с печью.

Второй метод термолиза заключался в нагревании ряда образцов (прежде всего тех, которые не имели признаков плавления после термолиза в муфельной печи) массой 5–8 мг в печи синхронного термоанализатора Netzsch 449C Jupiter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

В данном случае нагрев проводился до 600– 1100°С со скоростью 10°С/мин в атмосфере аргона, с одновременной записью кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для термоанализа технических кубовых красителей они предварительно очищались перекристаллизацией или сублимацией, благодаря чему повышали свою чистоту как минимум до химически чистых. В табл. 1 чистота "техн." относится к термолизу в муфельной печи, а "х.ч." – к термолизу в печи термоанализатора.

Морфология полученных образцов была исследована на увеличениях до ×20000 крат методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Jeol JSM-7001F. Для рентгенофазового анализа продуктов термолиза использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV. Несколько образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все вещества при термолизе в муфельной печи дали большое количество углерода, от 34 до 81 мас. % (табл. 2). Оптическая микроскопия позволила выявить образцы с явными признаками плавления (мениск, капли, пена стеклоуглерода) и образцы, сохранившие после термолиза порошкообразное состояние или форму игольчатых кристаллов (табл. 2). При осмотре в оптический микроскоп образцы с номерами 1–10 и 17, 19– 22 – сыпучие порошки. Образцы 11–16 – более или менее сильно оплавлены: 12 и 16 имеют вид пены из крупных тонкостенных пузырей; 11, 13 и 14 — вид пены из средних тонкостенных пузырей, 15 и 18 – оплавился и спекся, образовав механически прочную пену из мелких пузырей. Образец 13 отстал от стенок тигля легко, обнажив белый корунд, что означает слабую адгезию образца к корунду и его сильную усадку. Поскольку усадка коррелирует с потерей массы, для образца 13 это хорошо подтверждается (табл. 2). Кроме видимых в микроскоп признаков плавления, доказательством образования жидкой фазы при нагревании является наличие пика плавления на кривой ДСК (рис. S2, табл. 2).

Морфология образцов была исследована на увеличениях до ×50000 крат для выявления признаков плавления (рис. 1). Образцы 1–10, 17, 19– 22, прошедшие медленное нагревание в муфельной печи, в большинстве не имеют признаков плавления ни по данным оптической, ни по данным электронной микроскопии. Морфология частиц этих образцов после термолиза в муфельной печи совпадает с морфологией частиц исходных материалов. Например, технические кубовые красители производятся в форме гранул (иногда пористых) диаметром 5–50 мкм. Интересной

Таблица 1. Ароматические соединения, исп	ользованные для термолиза
------------------------------------------	---------------------------

Название тривиальное/номенклатурное	Брутто-формула	Чистота	Метод термолиза
Тиоиндиго ярко-розовый ЖД/4,4'-диметил-6,6'-дихлор- тиоиндиго	$C_{18}H_{10}O_2S_2Cl_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
Кубовый ярко-зеленый СД/Диметоксивиолантрон	$C_{36}H_{20}O_4$	техн.	М
Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн.	М, ДСК
Кубовый бордо Д/цис-перинон	$C_{26}H_{12}O_2N_4$	техн., "х.ч."	М, ДСК
Кубовый ярко-оранжевый КХД/4,10-дибромантантрон	$C_{22}H_8O_2Br_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
Кубовый золотисто-желтый ЖХД/3,4,8,9-дибензпирен-	$C_{24}H_{12}O_2$	техн., "х.ч."	М, ДСК
Кубовый ярко-фиолетовый КЛ/лихлоризовиолантрон	CatHaOaCla	техн.	М. ЛСК
Кубовый оранжевый Л/транс-перинон	$C_{34}H_{14}O_2O_2$	техн.	М
Кубовый ярко-голубой ЗЛ	02011202114	техн.	M
Кубовый бирюзовый 23Д/индантрон	$C_{20}H_{14}N_2O_4$	техн.	М
Ксиленоловый оранжевый	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	"ч.д.а."	М
Фенолфталеин	$C_{20}H_{14}O_4$	"ч.д.а."	М, ДСК
Тимолфталеин	$C_{28}H_{30}O_4$	"ч.д.а."	Μ
Бромтимоловый синий	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	"ч.д.а."	М
Бромфеноловый синий	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	"ч.д.а."	М
Кристаллический фиолетовый	$C_{25}H_{30}CIN_3 \cdot 9H_2O$	"ч.д.а."	М
Фенилфлуорон	$C_{19}H_{12}O_5$	"ч.д.а."	М, ДСК
Алюминон	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₉	"ч.д.а."	М, ДСК
Метиловый оранжевый	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa	"ч.д.а."	М, ДСК
Ализариновый красный S	C ₁₄ H ₇ O ₇ SNa	"ч.д.а."	М
Метиленовый голубой	$C_{16}H_{18}ClN_3S\cdot 3H_2O$	"ч.д.а."	М, ДСК
Конго красный	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	"ч.д.а."	М
Нефтяной пек	$C_{50}H_{47}N_1O_2$	техн.	М
1,4-Дифенил-бутадиин-1,3	C ₁₆ H ₁₀	"х.ч."	ДСК
1,6-бис(бромгексил)-2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинол [12]	$C_{36}H_{36}O_2Br_2$	"х.ч."	ДСК
	Название тривиальное/номенклатурное Тиоиндиго ярко-розовый ЖД/4,4'-диметил-6,6'-дихлор- тиоиндиго Кубовый ярко-зеленый СД/Диметоксивиолантрон Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов Кубовый бордо Д/цис-перинон Кубовый золотисто-желтый ЖХД/4,10-дибромантантрон Кубовый золотисто-желтый ЖХД/3,4,8,9-дибензпирен- хинон-5,10 Кубовый ярко-фиолетовый КД/дихлоризовиолантрон Кубовый оранжевый Д/транс-перинон Кубовый бирюзовый 23Д/индантрон Ксиленоловый оранжевый Фенолфталеин Бромтимоловый синий Бромфеноловый синий Кристаллический фиолетовый Фенилфлуорон Алюминон Метиловый оранжевый Ализариновый красный S Метиленовый голубой Конго красный Нефтяной пек 1,4-Дифенил-бутадиин-1,3 1,6-бис(бромгексил)-2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинол [12]	Название тривиальное/номенклатурное Брутто-формула Тиоиндиго ярко-розовый ЖД/4,4'-диметил-6,6'-дихлор- тиоиндиго С ₁₈ Н ₁₀ O ₂ S ₂ Cl ₂ Кубовый арко-зеленый СД/Диметоксивиолантрон Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов С ₃₆ H ₂₀ O ₄ Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов С ₃₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ Кубовый золотисто-теринон С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ Кубовый золотисто-желтый ЖХД/3,4,8,9-дибензпирен- хинон-5,10 С ₂₄ H ₁₂ O ₂ Кубовый оранжевый Д/транс-перинон С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ Кубовый бирюзовый 23Д/индантрон С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ Кубовый бирюзовый 23Д/индантрон С ₂₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Кубовый синий С ₂₀ H ₁₄ O ₄ Синеноловый синий С ₂₉ H ₁₄ O ₄ Кубовый синий С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фиолетовый С ₂₉ H ₁₄ O ₃ S Кристаллический фолотовый С ₁₉ H ₁₀ B ₇ O ₃ SNa С ₁₉ H ₁₀ S С ₁₄	Название тривиальное/номенклатурное Брутто-формула Чистота Тиоиндиго ярко-розовый ЖД/4,4'-диметил-6,6'-дихлор- тиоиндиго С ₁₈ Н ₁₀ O ₂ S ₂ Cl ₂ техн., "х.ч." Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов С ₃₆ H ₂₀ O ₄ техн. Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ техн. Кубовый алый 2ЖД/смесь цис- и транс-перинонов С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ техн., "х.ч." Кубовый альот Д/цис-перинон С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ техн., "х.ч." Кубовый золотисто-желтый ЖХД/3,4,8,9-дибензпирен- С ₂₄ H ₁₂ O ₂ техн., "х.ч." Кубовый арко-фиолетовый КД/дихлоризовиолантрон С ₃₄ H ₁₄ O ₂ Cl ₂ техн. Кубовый оранжевый Д/транс-перинон С ₂₆ H ₁₂ O ₂ N ₄ техн. Кубовый бирюзовый 23Д/индантрон С ₂₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ техн. Кубовый оранжевый С ₂₀ H ₁₄ O ₄ "ч.д.а." Сромтимоловый синий С ₂₇ H ₂₈ B ₂ O ₅ S "ч.д.а." Бромтимоловый синий С ₂₇ H ₂₈ B ₁₀ O ₄ "ч.д.а." Кубовый бириозовый синий С ₁₉ H ₁₀ O ₅ S "ч.д.а." Суднаророн С ₁₉ H ₁₂ O ₅ "ч.д.а." Кристаллический фиолетовый <t< th=""></t<>

Примечание. Метод термолиза: М – в муфельной печи, ДСК – в печи термоанализатора.

особенностью образцов **5** и **7** является рост на их поверхности в ходе термолиза заметного количества углеродных нанотрубок (рис. 1). Поскольку из перекристаллизованного образца **5**, взятого для термоанализа, трубки не образуются, можно предполагать, что причиной их появления послужила примесь железа.

При более высокой скорости нагревания в печи термоанализатора большинство образцов имеют признаки плавления, определяемые как по микроскопическим данным (рис. 2), так и по наличию пика плавления на термограмме (рис. S2). При анализе этих термограмм можно отметить, что в большинстве случаев при температурах на 20–100°С ниже точки плавления становится заметна сублимация в виде постепенного ускорения потери массы на кривой ТГ. Отметим, что сублимация в ампулах широко применяется для выращивания монокристаллов кубовых красителей. При дальнейшем нагревании выше точки плавления процесс испарения обычно ускоряется, что отражается в виде пологого, но более быстрого снижения массы. Процессы разложения в твердой фазе и в расплаве, безусловно, также дают свой вклад в потерю массы, однако чаще они выглядят как более четкая ступень, следующая сразу за пиком плавления. Образцы **1**, **5** и **7** – единственные, которые не имеют признаков плавления ни по микроскопическим, ни по термоаналитическим данным. Характерно, что все они имеют атомы хлора или брома в ароматическом ядре.

Более подробно влияние скорости нагрева было исследовано на образцах **6**, **17**, **19** и **21**. При нагревании в термоанализаторе со скоростью 10°С/мин кристаллический фенилфлуорон плавится (рис. S2) около 437°С (данные интернет:

1884

Nº	Признаки плавления* после термолиза в муфельной печи (0.2°С/мин)	Пик плавления на термограмме, °C (10°C/мин)	Остаток СУ после термолиза в печи ДСК, мас. % (°С) при 10°С/мин, "х.ч."	Остаток СУ после термолиза в муфельной печи при 970°С, мас. %	Ожидаемый остаток СУ, мас. %
1	нет	нет	38.9 (680)	59.9	48.9
2	нет	_	-	81.2	79.1
3	нет	есть, 468	55.7 (1100) [13]	64.3	69.9
4	нет	есть, 471	39.2 (680)	64.6	69.9
5	нет	нет	33.8 (1000. 10°С/мин) 28.8 (1000. 1°С/мин)	68.1	56.9
6	нет	есть, 375 (10°С/мин) есть, 377 (1°С/мин)	21.4 (1000. 10°С/мин) [14] 10.6 (1000. 1°С/мин)	74.2	86.7
7	нет	нет	63.8(1000)	78.4	77.7
8	нет	_	-	64.1	69.9
9	нет	_	_	73.4	
10	нет	_	_	73.9	75.9
11	есть	_	_	49.0	46.4
12	есть	есть, 263	37.7 (1000)	54.2	52.8
13	есть	_	_	40.6	39.0
14	есть	_	-	40.9	38.4
15	есть	—	-	36.9	34.0
16	есть	_	-	34.3	33.7
17	нет	есть, 437 (10°С/мин) есть, 414 (1°С/мин)	52.2 (1000. 10°С/мин) 30.0 (1000. 1°С/мин)	56.7	52.5
18	есть	есть, 218	31.1 (1000)	40.3	48.2
19	нет	есть, 369** (10°С/мин есть, 329** (1°С/мин)	26.7 (1000. 10°С/мин) 20.6 (1000. 1°С/мин)	69.7	38.8
20	нет	_	_	38.1	35.3
21	нет	есть, 175 (10°С/мин) есть, 157 (1°С/мин)	44.9 (1000. 10°С/мин) 34.6 (1000. 1°С/мин)	52.3	38.6
22	нет	_	_	60.1	50.2
23	есть	_	55 (800) [15]	77	86.6
24	_	есть, 88	29.1 (900)	_	95.0
25	_	есть, 291	47.7 (1100)	_	43.6

Таблица 2. Результаты термолиза

* Признаки плавления после термолиза в муфельной печи по данным оптической и электронной микроскопии.

** – Экзотермический пик.

выше 300°С), последствия чего наблюдаются как невооруженным глазом, так и с помощью микроскопии (рис. 2). После нагревания до 406°С и выдержки при этой температуре в течение 2 ч кристаллы приобретают черный цвет, образец теряет значительную часть массы, а порошковая дифрактограмма приобретает вид гало со следами рефлексов фенилфлуорона. По соотношению площади гало и рефлексов фенилфлуорона можно оценить оставшееся количество последнего в таком образце как 10–20 мас. %. Если после такой термообработки образец далее нагревается от 406 до 500°С со скоростью 0.5°С/мин, и далее до 1000°С со скоростью 10°С/мин, то признаки плавления на термограмме отсутствуют, а электронная микроскопия подтверждает сохранение внешней формы игольчатых кристаллов фенилфлуорона в виде оболочки, наполненной углеродным материалом. Отличительной особенностью является наличие текстуры из рыхлых углеродных слоев толщиной менее 100 нм внутри разрушившихся кристаллов (рис. 1). Данные слои, расположенные поперек длинной оси иголок, позволяют заключить, что в случае фенил-



Рис. 1. Морфология углеродных материалов после термолиза в муфельной печи при скорости 0.2°С/мин. Номер соответствует табл. 1. Изображения образца **17** приведены как в режиме вторичных, так и отраженных электронов.

флуорона соседние молекулы все-таки имели определенное доминирующее направление конденсации с соседними молекулами. Тем не менее, продукт термолиза рентгеноаморфен и не имеет на дифрактограмме рефлексов (рис. 3), что означает отсутствие кристаллической упорядоченности в упаковке атомов углерода уже на расстояниях 0.5—1 нм. Факт сублимации заметной части исходного образца подтверждается характерным пятном стеклоуглерода, сформированным на внутренней стороне крышки тигля термического анализа вблизи вентиляционного отверстия.

Образец 17, наряду с 5 и 21, также имеющими развитую пористость по данным электронной микроскопии после термолиза в муфельной печи, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 4). Удельная площадь поверхности, рассчитанная методом BET, составила заметные величины: 35.5, 48.4 и 28.3 м²/г для образцов соответственно **5** (кубовый ярко-оранже-

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА



Рис. 1. Окончание



Рис. 2. Морфология углеродных материалов после термолиза в печи термоанализатора при скорости 10°С/мин. Номер соответствует табл. 1. Подавление процесса плавления на скорости 1°С/мин показано на примере образца **21.**



Рис. 3. Типичные дифрактограммы продуктов термолиза в муфельной печи. Образцы 12–15, 17, 18, 21. На врезке – пик графита в образцах 5 и 7.

вый КХД), 17 (фенилфлуорон) и 21 (метиленовый голубой). Из формы изотерм адсорбции следует, что в образцах почти нет микропор. Таким образом, структура полученных материалов ближе к СУ, чем к активированным углям.

Образец 19 (метилоранж), так же, как образец 17, продемонстрировал плавление с разложением при нагревании в печи термоанализатора (10 или 1°С/мин) и отсутствие плавления при более медленном нагревании в муфельной печи (0.2°С/мин). Интересной особенностью термолиза метилоранжа при нагревании со скоростью 1–10°С/мин является образование пористой открытой углеродной сетки, являющейся следстви-



Рис. 4. Изотермы адсорбции образцов 5, 17 и 21 после термолиза в муфельной печи.

ем вспенивания образца (рис. 2). Причиной такой морфологии, по-видимому, является выделение азота при разложении диазо-группы. Процесс разложения начался непосредственно при начале плавления, что отразилось на термограмме как отсутствие эндотермического пика плавления и наличие только экзотермического пика реакции разложения (рис. S2).

Образец 21 (метиленовый голубой) при нагревании в печи термоанализатора со скоростью 10°С/мин полностью расплавился, однако при 1°С/мин наиболее мелкие кристаллы не претерпели плавления (более половины образца), а при еще более медленном нагревании в муфельной печи (0.2°С/мин) даже крупные кристаллы не плавились. Такое поведение образцов 17 и 21 позволяет предположить, что процесс термолиза начинается с поверхности кристаллов и постепенно продвигается внутрь. Если скорость удаления из глубины кристалла путем диффузии малых молекул-осколков (воды, бензола и пр.) выше скорости их образования, то жидкой фазы с их участием не образуется и кристалл не плавится. Похожее поведение характерно для кристаллогидратов многих солей, которые могут быть обезвожены при медленном нагревании без плавления, но плавятся при быстром нагревании. Пример одновременного присутствия расплавленного и нерасплавленного материала можно видеть на примере фенилфлуорона, нагревавшегося со скоро-10°С/мин и метиленового голубого, стью нагревавшегося со скоростью 1°С/мин (рис. 2).

Особенностью термолиза дифенилдиацетилена (образец 24) является его полимеризация в расплаве в диапазоне 150-300°С, сопровождающаяся выделением тепла (рис. S2).

Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза почти во всех случаях подтвердил формирование только рентгеноаморфного СУ (рис. 3). Тем не менее, в образце 5, нагретом в печи термоанализатора, можно различить слабый, но узкий рефлекс около 26.5° 20, который можно отнести к графиту. Столь же слабый, но более широкий пик графита заметен и в образце 7. В обоих случаях количество графита находится на грани обнаружения и составляет не более 1 мас. %.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что на высокий выход углеродного остатка влияют три фактора. Прежде всего это высокое число атомов углерода по отношению к другим элементам и наличие особенностей структуры, обеспечивающих молекулам легкую способность к поликонденсации. Во-вторых, заметное влияние на выход углеродного остатка оказывает скорость нагревания, что связано с разной скоростью процессов сублимации (испарения) и поликонденсации. Аналогичное влияние на сублимацию и испарение имеет масса навески. И, в-третьих, это чистота вещества.

К особенностям структуры молекул можно отнести наличие гидроксильных, аминогрупп и галогенов, которые при сравнительно низких температурах способны к отрыву от основной молекулы, инициируя ее конденсацию с соседними молекулами. Например, в образце 1 после нагревания в атмосфере аргона до ~400°С содержание хлора относительно исходного снижается в 4 раза, серы на 20%, а кислород еще полностью остается в материале. Таким образом, поликонденсация в твердой фазе с отделением HCl является в случае образца 1 основной причиной образования СУ без промежуточного этапа плавления вещества. Примером отсутствия поликонденсации с отделением HBr может служить образец 25. В последнем случае снижение массы в жидкой фазе протекает практически одним этапом при относительно низкой температуре 230-440°C с потерей около -37 мас. %, что может соответствовать отделению двух алифатических бромгексильных радикалов. Найденный остаток после 1000°С удовлетворительно совпадает с предположением о формировании СУ только из атомов углерода ароматического ядра.

В большинстве случаев термограммы демонстрируют один этап потери массы, либо непрерывную потерю массы без выраженных ступеней, что не позволяет однозначно интерпретировать протекающие реакции. Тем не менее, образцы 5, 18, 19, 21, 24 отличаются относительно четкими ступенями, которые можно связать с отделением определенных групп и молекул.

Для дибромантантрона 5 можно предположить как конечное состояние переход в твердый углеродный остаток всех 22 атомов ароматического ядра, при этом бром, кислород и водород отделятся как HBr, H₂O, H₂, а потеря составит -43.1 мас. %. Измеренная потеря массы при 1000°С составила 66.2 мас. % при скорости нагревания 10°С/мин и 71.2 мас. % при скорости нагревания 1°С/мин, что значительно выше ожидания. Первый, сравнительно низкотемпературный этап потери массы 5 можно отнести не только к разложению, но и к сублимации (так же, как для 1 и некоторых других). Тогда при скорости нагревания 10°С/мин успевает сублимировать и разложиться 14.0 мас. % к 315°С, а при 1°С/мин – 9.3 мас. % к 300°С. Выше этой температуры происходит остановка потери массы, что может быть связано с поликонденсацией с отделением одной молекулы воды, параллельно с сублимацией. Для отделения одной молекулы воды потеря массы составит -3.9 мас. %. Не исключен вариант и полимеризации с раскрытием двойной связи карбонильной группы как причины прекращения сублимации. Атомы брома до 315°C не отделяются от молекул красителя, так как для отделения всего одной молекулы НВг потеря массы составила бы 17.4 мас. %, что намного больше наблюдаемых величин.

Вероятнее всего, отделению бромоводорода соответствует второй этап термолиза: 315–530°С при скорости нагрева 10°С/мин и 300–490°С при скорости нагрева 1°С/мин. Именно на этом этапе теряется основная часть массы, что должно соответствовать при отделении двух молекул HBr – 34.9 мас. % (найдено –39.5 и –42.3 мас. % при 10 и 1°С/мин соответственно). Внести ясность в механизм термолиза смогла бы, например, масс-спектрометрия выделяющихся газов. Кроме того, представляет интерес провести термолиз до 315°С, после чего исследовать продукт методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и элементного анализа.

Величина потери массы соединения **18** (алюминон) в жидком состоянии при 200–330°С (найдено – 32.4 мас. %) близко к потере, рассчитанной для случая отщепления трех ионов аммония в форме аммиака и трех карбоксильных групп в форме CO_2 (–38.7 мас. %).

Для соединения **19** (метиловый оранжевый) потеря массы на первой стадии почти не зависит от скорости: -21.8 и -21.5 мас. % при 10 и 1°С/мин соответственно (до 390 и 355°С). Очевидное предположение об удалении азо-группы в форме N₂ соответствует потере только 8.6 мас. %. Следует предположить, что одновременно с этим процессом протекает отщепление диметиламина, что приведет к потере -22.3 мас. %. В качестве конечного продукта при 1000°С можно предполагать образование Na₂S₂ и углерода из 12 ароматических углеродных атомов. Такой модели соответствует потеря -39.2 мас. %, однако реальная потеря равна -73.3 и -79.4 мас. % при 10 и 1°С/мин соответственно. Образованию Na₂S₂ и углерода из 6 ароматических углеродных атомов соответствует потеря -61.2 мас. %, что уже ближе к экспериментальному значению.

Для **21** (метиленовый голубой) можно предположить переход в твердый углеродный остаток 12 атомов ароматического ядра, при этом хлор, сера, азот, вода и водород отделятся как HCl, H₂S, диметиламин, N₂, H₂O, H₂, а потеря составит –61.4 мас. %. Измеренная потеря массы при 1000°С вполне с этим согласуется: 55.1 мас. % при скорости нагревания 10°С/мин и 65.4 мас. % при скорости нагревания 1°С/мин.

Соединение **24** (1,4-дифенил-бутадиин-1,3 или дифенилдиацетилен) в жидком состоянии при 88–310°С испаряется (-46.4 мас. %) и полимеризуется, о чем свидетельствует остановка потери массы около 310°С. Вопреки ожиданиям, данный полимер, в отличие от других диацетиленов [6], имеет еще одну большую ступень потери массы около 310–610°С, равную –16.2 мас. %.

При расчете ожидаемого остатка СУ (табл. 2) предполагалось, что после нагревания до высоких температур (например, до 2000°С) все ароматические атомы углерода исходных молекул останутся в углеродном остатке, а все остальные атомы удалятся в форме безуглеродных молекул: H_2O , HCl, HBr, H_2S , N_2 , NH₃. Метильные группы образца **1** при этом предположительно удаляются в форме метана и этана.

Сублимация из твердой фазы и испарение расплава являются конкурирующими с поликонденсацией процессами. При медленном нагревании в муфельной печи кубовых красителей технической чистоты выходы углерода оказываются выше, чем при сравнительно быстром нагревании очищенных красителей в печи термоанализатора (табл. 2). В печи термоанализатора снижение скорости нагревания с 10 до 1°С/мин, наоборот, приводит к существенному снижению выхода углерода из-за сублимации малых навесок при сравнительно низких температурах, когла конденсация еще слабо развилась. Увеличение массы навески в муфельной печи до 50-150 мг приводит к тому, что выход углерода возрастает, поскольку скорость уноса пара вещества в случае малых навесок дает более заметный вклад.

Хорошим примером конкуренции процессов испарения и поликонденсации является пек. Термограммы пеков при 0.5 и 10°С/мин в атмосфере азота при давлении 1 атм показывают, что их более медленное нагревание приводит к более низкому выходу кокса [15] за счет испарения относительно более летучих компонентов ниже 400°С. Напротив, увеличение давления азота до 55

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

атм в процессе нагревания подавляет испарение этих компонентов и увеличивает выход кокса за счет их вступления в реакции поликонденсации.

Поликонденсация может проходить в твердом кристалле при температурах ниже его температуры плавления (образец 1, 5, 17 – по данным термического анализа).

Как было отмечено в [13], на более высокий выход углерода может влиять чистота исходного соединения — более чистое вещество при нагревании в большей степени испаряется или сублимирует, тогда как менее чистое при тех же температурах начинает полимеризоваться из-за каталитического влияния примесей, например, железа и меди. Так, в данном исследовании кубовые красители после очистки перекристаллизацией имели намного более высокие потери при сравнительно низких температурах (за счет сублимации и испарения) в ходе термического анализа.

Проведенное исследование хорошо согласуется с ранее сообщавшимися примерами разложения полициклических ароматических углеводородов с плавлением при быстром нагревании и без плавления – при медленном нагревании [8]. При скорости нагрева 0.2-0.5°С/мин в ряде случаев удается провести карбонизацию веществ без их плавления. В частности, это справедливо для соединений 3, 4, 6, 17, 19 и 21, которые испытывают при нагревании со скоростью 10°С/мин плавление при 468, 471, 375, 437, 369 и 175°С. Таким образом, уже в диапазоне температур 175-470°С активно развивается термолиз (разложение) ароматических соединений в твердой фазе. Фенолфталеин и алюминон (имеющие сравнительно низкие температуры плавления: 263 и 224°С) при скорости нагревания 0.2°С/мин не успевают пройти термолиз в твердой фазе, так же, как и родственные по структуре соединения со сравнительно малой молекулярной массой и низкой температурой плавления. Так, по литературным данным имеют относительно низкие температуры плавления ксиленоловый оранжевый (222°С), тимолфталеин (248-252°С), бромтимоловый синий (200-208°С), бромфеноловый синий (279°С), кристаллический фиолетовый (разл. 215°С) [16-20] и, как следствие, эти соединения претерпевают разложение с плавлением даже при нагревании со скоростью 0.2°С/мин.

Тем не менее, даже при разложении в твердой фазе во всех исследованных случаях образуются только рентгеноаморфные продукты. По-видимому, необходимо увеличивать размер полициклических ароматических молекул до нескольких десятков сопряженных колец, чтобы избежать катастрофического коллапса молекул при разрыве связей С–Н с образованием радикалов С·, дальнейшей внутримолекулярной перестройки системы связей углерод-углерод и последующего хаотического связывания молекул и радикалов между собой в процессе конденсации в кристалле.

Проведенное исследование показало, что для многих веществ медленный нагрев со скоростью 1°С/мин приводит к частичному термолизу чистого вещества еще до начала его плавления, с появлением в системе новых веществ (продуктов разложения), что снижает измеряемую температуру плавления на 18–40°С (образцы 17, 19 и 21). С точки зрения корректного определения температур плавления очевидно, что следует использовать сравнительно высокие скорости нагрева, например, 10°С/мин. При низких скоростях нагрева некоторые вещества демонстрируют полный переход от плавления с разложением к разложению в твердом состоянии.

Скорость нагрева также способна сильно изменить количественные характеристики потери массы на разных этапах.

выводы

Выявлены и обсуждены общие закономерности в термолизе ароматических соединений с образованием стеклоуглерода. Малая скорость нагрева позволяет провести карбонизацию ряда веществ без их плавления, особенно, если их плавление происходит выше 370°С. Образование наноразмерной слоистой текстуры углеродного пористого остатка при разложении фенилфлуорона в твердой фазе указывает на определенное предпочтительное пространственное направление конденсации соседних молекул и позволяет считать медленный термолиз тяжелых полициклических ароматических соединений перспективным методом получения новых кристаллических форм углерода. Термограммы нескольких широко используемых в аналитической химии соединений получены впервые и представляют интерес для практики. Разногласия в справочных данных о температурах плавления веществ и характере их термолиза могут быть вызваны в значительной мере разными скоростями нагрева, поэтому авторам желательно указывать эту скорость вместе с температурой плавления.

Работа выполнена при поддержке Росийского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 20-33-90094 (С.А. Найферт) и № 20-33-90095 (М.А. Полозов)), элементный и фазовый анализы и микроскопические исследования проводились в научно-образовательном центре "Нанотехнологии" ЮУрГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gibson J., Holohan M., Riley H.L. // J. Chem. Soc. 1946. P. 456. https://doi.org/10.1039/JR9460000456
- Hoffmann R., Hughbanks T., Kertesz M., Bird P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4831.
- Bucknum M.J., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. V. 116. 1994. P. 11456.
- 4. Belenkov M., Greshnyakov V.A. // Physics of the Solid State. 2015. V. 57 (6). P. 1253.
- Li Q.Y., Yao Y.F., Qiu G. et al. // Chinese Science Bulletin. 2016. V. 61 (24). P. 2688. https://doi.org/10.1360/N972016-00462
- Jordan R.S., Li Y.L., Lin C.-W. et al.// J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 15878.
- Talyzin A.V., Luzan S.M., Leifer K. et al. //J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 13207. https://doi.org/10.1021/jp2028627
- Boenigk W., Haenel M.W., Zander M. // Fuel. 1995. V. 74 (2). P. 305. https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)92671-R
- 9. *Wu H.B., Lou X.W.* // Sci. Adv. 3. 2017. eaap9252 (16 p.) https://doi.org/10.1126/sciadv.aap9252
- 10. Полозов М.А., Найферт С.А., Полозова В.В. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 39.
- 11. Sakthi Dharan C.P., Polozov M.A., Polozova V.V. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 7. P. 1311. https://doi.org/10.1134/S0036024420070250
- 12. Жеребцов Д.А., Найферт С.А., Полозов М.А. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2017. Т. 9. № 4. 41–46. https://doi.org/10.14529/chem170406
- Zherebtsov D.A., Schmidt M.U., Niewa R. et al. // Acta Cryst. 2019. B. 75. P. 384. https://doi.org/10.1107/S2052520619003287
- 14. *Zherebtsov D.A., Nayfert S.A., Polozov M.A. et al.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1110. https://doi.org/10.1134/S1063774518070283
- 15. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1: Абл-Дар. 623 с.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2: Даф-Мед. 671 с.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц (зам. гл. ред. Н.С. Зефиров, Н.Н. Кулов). М.: Большая российская энциклопедия, 1992. Т. 3: Мед-Пол. 639 с.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефиров. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. Т. 4: Пол-Три. 639 с.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефиров. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5: Три-Ятр. 783 с.
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

© 2021 г. И. В. Иванов^{а,*}

^а Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Калужский филиал, Калуга, Россия *e-mail: mcxa_iv@inbox.ru Поступила в редакцию 22.04.2021 г. После доработки 17.05.2021 г. Принята к публикации 19.05.2021 г.

В рамках модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ионогенных групп и осмотического эффекта, исследован процесс сорбции паров воды ионообменными материалами. Показано, что при реальных значениях параметров системы возможно возникновение фазовых переходов первого рода типа тонкая пленка — толстая пленка сорбированной жидкости в диапазонах как высоких, так и низких значений относительной влажности воздуха. Получен критерий существования фазового перехода и обсуждены причины его возникновения. Экспериментальным проявлением полученных в данной работе фазовых переходов является гистерезис на кривых адсорбции-десорбции паров воды. При этом гистерезис наблюдался как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха и объяснялся авторами с помощью разных моделей: для высокой и для низкой влажности отдельно. Данная работа позволила объяснить эти критические явления с помощью одной математической модели.

Ключевые слова: ионообменный материал, ионогенная группа, фазовый переход, сорбция, гистерезис **DOI:** 10.31857/S0044453721120098

Адекватное описание сорбции паров воды ионообменными материалами (ИОМ) возможно лишь на основе моделей, учитывающих специфическую особенность ИОМ – взаимосвязь между количеством поглощенной воды и диссоциацией ионогенных групп (ИГ) [1–8]. С одной стороны, увеличение содержания воды способствует усилению гидратации, а, следовательно, и диссоциации ИГ. С другой стороны, имеет место осмотический эффект [3] — зависимость влагосодержания от степени диссоциации. При наличии такой взаимной зависимости возможна ситуация, когда флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ИГ, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита. В результате при некоторых условиях флуктуации больше определенной величины будут не затухать, а расти вплоть до перехода системы в новое состояние. Это состояние характеризуется влагосодержанием и степенью диссоциации, существенно отличными от исходных, поэтому данный переход можно рассматривать как фазовый переход первого рода, аналогично фазовым переходам тонкая пленка – толстая пленка адсорбированного вещества [9] или сильный электролит – слабый электролит [10]. Поскольку скачкообразное изменение степени диссоциации приводит к соответствующему изменению проводимости ионита, то экспериментально фазовый переход может наблюдаться в виде скачкообразного изменения сопротивления образца ИОМ.

В работе [5] на основании модели, учитывающей взаимное влияние изменения энергии диссоциации ИГ и осмотического эффекта, показана возможность возникновения фазовых переходов типа тонкая пленка — толстая пленка сорбированной воды в интервале высоких относительных влажностей воздуха $0.6 < \theta < 0.8$.

В настоящей работе в рамках термодинамического подхода, последовательно развитого в работах [5, 11], исследована возможность фазовых переходов при сорбции паров воды в ИОМ во всем диапазоне относительной влажности воздуха. На основании данной модели уточнен критерий фазового перехода, полученный в работе [5], и сделан вывод о возможности фазовых переходов и при низких значениях влажности воздуха ($\theta < 0.3$) при физически допустимых значениях параметров системы. Адекватность этих параметров обоснована сравнением теоретических и экспериментальных зависимостей сопротивления образцов полимерных катионообменных мембран ИВАНОВ



Рис. 1. Модель катионообменной мембраны МФ-4СК в виде литиевой соли сульфокислоты [6, 7].

от относительной влажности воздуха. Данный подход позволяет получить базовые (некритические) параметры системы, при которых фазовый переход невозможен. А последовательное изменение этих параметров дает возможность моделировать фазовый переход и выяснить критерий его возникновения. Полученные таким образом параметры будут критическими, а соотношение между ними — это критерий фазового перехода.

В результате математического моделирования получены зависимости сопротивления образцов ИОМ от относительной влажности воздуха, имеющие в соответствующей области параметров Sобразный характер, типичный для систем с фазовым переходом первого рода. Фазовые переходы, полученные в данной работе, проявляются на экспериментальных изотермах адсорбшии-десорбции в виде петель гистерезиса. При этом гистерезис наблюдался как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха [12] и объяснялся авторами с помощью разных моделей: для высокой и для низкой влажности отдельно. Данная работа позволила объяснить эти критические явления с помощью одной математической модели.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Согласно современным представлениям, поверхность ИОМ образована длинными цепочками органического соединения (полимера), "сшитыми" между собой в виде некоторой матрицы и содержащими неорганические остатки — ионообменные или ионогенные группы, способные диссоциировать в водном растворе.

В последнее время широкое распространение получила модель, согласно которой в ионите происходит разделение фаз: гидрофобной, включающей в себя цепи полимерной матрицы, и гидрофильной, образованной ИГ и сорбированной водой [3, 6–8]. Представления, предложенные в указанных работах, можно кратко сформулировать в следующей структурной модели. В результате разделения фаз в ионите возникают кластеры из ИГ, ионов и молекул воды, окруженные "стенками" из полимерных цепей (рис. 1). Таким образом, образуются поры с гибкими стенками, которые могут изменять свой объем до практически полного исчезновения при высушивании ионита, поэтому правильнее называть их квазипорами [3]. Между собой квазипоры соединяются каналами (квазиканалами), возникающими в местах достаточного разряжения цепей. Размеры квазипор 2–100 нм [6], ширина канала 1 нм [3]. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные наблюдения подтвердили существование в ИОМ большого числа каналов и пор [2, 8, 13, 14].

Рассмотрим область ионита, содержащую N ионогенных групп, фиксированных на полимерной матрице, как показано на рис. 1. Предположим, что в данном диапазоне влажностей формирование первичных гидратных оболочек ионогенных групп из молекул воды уже завершено (для большинства ионообменников это соответствует диапазону относительных влажностей $\theta \sim 0.01-0.1$). Обозначим N_{W0} – число молекул воды, входящих в эти гидратные оболочки. Тогда дальнейшая сорбция происходит за счет взаимодействия сорбируемых молекул с уже поглощенной водой и осмотического эффекта. Полный термодинамический потенциал системы в этом случае можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_W + \Phi_I + \Phi_{PM}, \tag{1}$$

где Φ_0 — термодинамический потенциал стандартного состояния, в качестве которого примем ионит, содержащий N_{W0} молекул воды, непосредственно взаимодействующих с гидрофильными центрами, Φ_W — изменение потенциала при последующей конденсации воды. В предположении, что структура воды, не входящей в гидратные оболочки ионогенных групп, не отличается от структуры свободной воды в объеме жидкой фазы, получим

$$\Phi_W = -(N_W - N_{W0})T\ln\theta, \qquad (2)$$

где $N_W - N_{W0}$ – число поглощенных молекул воды, не входящих в гидратные оболочки ионогенных групп; N_W – полное количество поглощенных молекул воды; θ – относительная влажность воздуха; T – абсолютная температура, выраженная в энергетических единицах.

Потенциал Φ_I учитывает вклад ионной подсистемы, связанный с диссоциацией ионогенных групп и формированием их гидратных оболочек, образованием раствора, состоящего из гидратированных ионов и свободной воды, а также энтропийный вклад, обусловленный различными конфигурациями в размещении диссоциированных и недиссоциированных ионогенных групп на полимерной матрице. Для определенности считаем, что ионогенные группы состоят из катионов и анионов одной валентности. Тогда

$$\Phi_{I} = \alpha N E_{D} + T \alpha N \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + T N \ln \frac{N(1 - \alpha)}{N + N_{W} - N_{W0} - \alpha(n - 1)N} + T \alpha N \ln \frac{\alpha N}{N + N_{W} - N_{W0} - \alpha(n - 1)N} + T(N_{W} - N_{W0} - \alpha nN) \times \ln \frac{N_{W} - N_{W0} - \alpha nN}{N + N_{W} - N_{W0} - \alpha(n - 1)N},$$
(3)

где α — степень диссоциации ИГ, *n* — условное число гидратации ионов в однокомпонентном растворе [3], $E_D = E_0 + E_{EL}$ — энергия диссоциации, включающая энергию отрыва иона от полимерной цепочки (E_0) и изменение его электростатической энергии (E_{EL}); $N_W - N_{W0} - \alpha nN -$ число поглощенных свободных молекул воды. Три последних слагаемых получены с помощью формулы Стирлинга из выражения для полной энтропии системы частиц

$$S = \ln \left[\frac{N!}{(\alpha N)!(N - \alpha N)!} \times \frac{(N + N_W - N_{W0} - \alpha nN + \alpha N)!}{N!(\alpha N)!(N_W - N_{W0} - \alpha nN)!} \right],$$

которая состоит из энтропии размещения диссоциированных и недиссоциированных групп (первый множитель) и энтропии перемешивания частиц всех сортов (второй множитель).

Последнее слагаемое в (1) описывает изменение состояния полимерной матрицы при набухании и является по существу энергией упругой деформации полимерных цепочек. Зависимость упругой энергии от степени влагосодержания можно учесть аналогично [15]:

$$\Phi_{PM} = 3T \left(\frac{V_W}{V_P}\right)^2 \frac{N_W^2}{N},\tag{4}$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

где V_W – объем молекулы воды, V_P – объем полимерной цепочки, приходящейся на одну ИГ. Выражение (4) может быть формально получено из закона Гука с объемным модулем упругости $3T/V_P$.

Окончательно, обозначая $\beta = N_W/N -$ степень влагосодержания, $\beta_0 = N_{W0}/N -$ условное число гидратации ионогенных групп, $U = 6 \left(\frac{V_W}{V_P}\right)^2$, для

полного термодинамического потенциала системы (1), отнесенного к числу ИГ $N(\phi = \Phi/N)$, имеем:

$$\phi = -T(\beta - \beta_0) \ln \theta + \frac{1}{2} UT \beta^2 + \alpha E_D +$$

$$+ T\alpha \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} + T \ln \frac{1 - \alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)} +$$

$$+ T\alpha \ln \frac{\alpha}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)} +$$

$$+ T(\beta - \beta_0 - \alpha n) \ln \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha(n - 1)}.$$
(5)

В равновесии термодинамический потенциал ф достигает минимального значения: $\partial \phi / \partial \alpha = 0$, $\partial \phi / \partial \beta = 0$. В результате для определения влагосодержания β и степени диссоциации ИГ α получим систему уравнений

$$\begin{cases} \theta = \frac{\beta - \beta_0 - \alpha n}{1 + \beta - \beta_0 - \alpha (n-1)} \exp\left(\frac{\alpha}{T} \frac{\partial E_D}{\partial \beta} + U\beta\right), \quad (6) \\ \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{(1 + \beta - \beta_0 - \alpha (n-1))^{n-1}}{(\beta - \beta_0 - \alpha n)^n} = \exp\left(-\frac{1}{T} \frac{\partial(\alpha E_D)}{\partial \alpha}\right). \end{cases}$$

$$(7)$$

При большом влагосодержании $\partial(\alpha E_D)/\partial\alpha \rightarrow E_0$, $\partial E_D/\partial\beta \rightarrow 0$ и при отсутствии полимерных цепочек ($U \rightarrow 0$) уравнение (6) переходит в стандартное соотношение, описывающее равновесное давление пара над раствором в зависимости от концентрации [16], а формула (7) — в закон действующих масс [17]. В представленном виде уравнения (6) и (7) позволяют определить не только объемные равновесные значения α и θ , но и исследовать их изменение в тонких пленках сорбированной воды.

Зависимость энергии E_D , точнее ее электростатической части E_{EL} , от степени диссоциации и влагосодержания обусловлена электростатическим взаимодействием заряженных частиц с ионным облаком, а также с границами области, занятой растворителем. Для нахождения E_{EL} нам понадобится распределение потенциала точечного заряда q в трехслойной структуре твердый диэлектрик—жидкость—твердый диэлектрик. Предположим, что раствор образует тонкую (по сравнению с характерными размерами гидрофильной области) плоскую пленку толщины L на поверхности ионообменного материала. Диэлектрические проницаемости раствора — ε , окружающего материала — ε_1 .

Тогда уравнения для распределения потенциала точечного заряда в области жидкого слоя (уравнение Пуассона – Больцмана) и в области двух диэлектрических стенок (уравнение Лапласа) имеют вид:

$$\Delta \varphi_0 = \kappa^2 \varphi_0 - \frac{4\pi q}{\varepsilon} \delta(\overline{r} - \overline{r_0}); \quad \Delta \varphi_{1,2} = 0,$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2 c}{\epsilon T}}$ – обратный дебаевский радиус однокомпонентного раствора с концентрацией *c*, $\overline{r_0}$ – радиус-вектор выделенного иона.

Проделаем для этих уравнений двумерное преобразование Фурье, считая горизонтальные размеры капилляра (по осям *X* и *Y*) много больше дебаевского радиуса экранирования и размеров по оси *Z*. Тогда для фурье-компонент потенциала получим:

$$\frac{\partial^2 \varphi_0(\overline{k}, z)}{\partial z^2} - k_0^2 \varphi_0(\overline{k}, z) = \frac{4\pi q}{\varepsilon} \delta(z - z_0), \quad 0 < z < L;$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_1(\overline{k}, z)}{\partial z^2} - k^2 \varphi_1(\overline{k}, z) = 0, \quad z > L; \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_2(\overline{k}, z)}{\partial z^2} - k^2 \varphi_2(\overline{k}, z) = 0, \quad z < 0,$$

где $k_0^2 = k^2 + \kappa^2$.

Граничные условия для системы (8) — равенство потенциалов на обеих границах и непрерывность нормальной компоненты индукции на верхней границе (z = L), а на нижней границе (z = 0) она испытывает скачок $4\pi\sigma$; где σ –поверхностная плотность заряда.

Тогда для фурье-компоненты потенциала в точке $z \rightarrow z_0$

$$\begin{split} \phi_{0}(\overline{k},z_{0}) &= \frac{2\pi q}{\varepsilon k_{0}} \times \\ &\times \sum_{m=1}^{\infty} \Big[f^{2m-1} \exp(-2k_{0}(L(m-1)+z_{0})) + 2f^{2m} \times \\ &\times \exp(-2k_{0}Lm) + f^{2m-1} \exp(-2k_{0}(Lm-z_{0})) \Big] + \\ &+ \frac{2\pi q}{\varepsilon k_{0}} \exp(-k_{0}|z-z_{0}|) + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon k_{0}+\varepsilon_{1}k} (2\pi)^{2} \times \\ &\times \delta(\overline{k}) \frac{\exp(-k_{0}z_{0}) + f \exp(-k_{0}(2L-z_{0}))}{1 - f^{2} \exp(-2k_{0}L)}. \end{split}$$

Функция $f(k) = \frac{\varepsilon k_0 - \varepsilon_1 k}{\varepsilon k_0 + \varepsilon_1 k}$ слабо меняется на интервале $0 \le k \le \infty$, так что под знаком суммы ее можно считать постоянной и равной $f = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + \varepsilon_1}$. Это вполне оправдано, так как у нас $\varepsilon_1 \ll \varepsilon$.

Чтобы не производить достаточно сложного и едва ли оправданного усреднения по различным пространственным конфигурациям ионов, будем предполагать, что заряд находится посередине пленки, т.е. $z_0 = L/2$.

Тогда, проделав обратное преобразование Фурье и исключив самодействие заряда, а также, учитывая, что $E_{EL} = q\phi_0$, получим

$$E_{EL} = -\frac{q^2 \kappa}{\varepsilon} - \frac{2q^2}{\varepsilon L} \ln(1 - f e^{-\kappa L}) + \frac{4\pi \sigma q}{\varepsilon \kappa} \frac{e^{-\kappa L/2}}{1 - e^{-\kappa L}}.$$
 (9)

В этом выражении первое слагаемое – объемный вклад в энергию от экранирующего облака; второе слагаемое обусловлено пространственной ограниченностью слоя жидкости (вклад зарядов, индуцированных в твердом диэлектрике); третье слагаемое – вклад заряженной поверхности. В случае отсутствия поверхностного заряда ($\sigma = 0$) и дебаевского экранирования ($\kappa \rightarrow 0$) данный результат переходит в соотношение, полученное в работе [5].

Выразим некоторые величины в (9) через параметры α и β : $L = \beta V_W/s$, где s – площадь поверхности, приходящаяся на одну ИГ; $\sigma = -\alpha q/s$, считается, что заряды одного знака находятся в растворе, а противоположные – на поверхности (поэтому знак "минус"), так что в целом фаза ионита остается электрически нейтральной;

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2}{\epsilon T V_W}} \frac{\alpha}{\beta}$$
. Тогда

$$E_D = E_0 - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{2} + \ln\left(1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})\right) \right) - \frac{\xi T \sqrt{\alpha \beta} \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta}/2)}{1 - \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})},$$

где $C = \frac{2q^2s}{\epsilon TV_W}$ и $\xi = \sqrt{\frac{4\pi q^2 V_W}{\epsilon Ts^2}}$ – безразмерные величины.

Основной вклад в ион-дипольное взаимодействие вносят молекулы воды, входящие в гидратную оболочку иона в растворе (в предыдущих рассуждениях об энергии E_{EL} заряд q изначально считался полностью гидратированным, и его вза-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

имодействие с гидратной оболочкой не учитывалось). Энергия взаимодействия иона со своей гидратной оболочкой

$$E_{id} = -n \frac{qp}{\varepsilon r^2},\tag{10}$$

где *p* — дипольный момент молекулы воды, *r* — характерное расстояние от иона до диполя.

Считая $p = \delta qr$, $r = (3V_W/(4\pi))^{1/3}$, где $\delta q - э \phi$ фективный заряд противоположных сторон диполя ($\delta \sim 0,1$), запишем это выражение в безразмерных величинах

$$E_{id} = -\frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T.$$

Тогда для энергии диссоциации окончательно получим

$$E_{D} = E_{0} - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{2} + \ln\left(1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})\right) \right) - \frac{\xi T \sqrt{\alpha \beta} \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta}/2)}{1 - \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})} - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T.$$
(11)

Это выражение справедливо для всех физически допустимых значений параметров влагосодержания и степени диссоциации. Даже для предельно низких значений влагосодержания, когда идет формирование гидратных оболочек оторвавшихся от полимерной матрицы ионов, можно получить адекватный результат, задав зависимость числа гидратации от влагосодержания $n(\beta)$. Поэтому формулу (11) можно использовать во всем диапазоне относительной влажности воздуха.

Запишем производные, входящие в систему (6)–(7):

$$\frac{\partial E_D}{\partial \beta} = \frac{CT}{\beta^2} \left(\frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{4} \frac{1 - 3f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})}{1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})} + \frac{1 \ln \left(1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})\right)}{1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})} \right) - \frac{T\xi \sqrt{\alpha \beta} \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})}{2\beta \left(1 - \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})\right)^2} \times \left(12\right) \times \left(1 - \frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{2} - \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta}) \left(1 + \frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{2}\right)\right); \frac{\partial (\alpha E_D)}{\partial \alpha} = E_0 - \frac{n\delta}{12^{1/3}} (C\xi)^{2/3} T - \frac{CT}{\beta} \left(\frac{\xi \sqrt{\alpha \beta}}{4} \frac{3 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})}{1 - f \exp(-\xi \sqrt{\alpha \beta})} + \frac{1}{2}\right)$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

$$+\ln\left(1-f\exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})\right)\right)-$$
 (13)

$$-\frac{T\xi\sqrt{\alpha\beta}\exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta}/2)}{2\left(1-\exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})\right)^{2}}\times$$
$$\times\left(3-\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2}-\exp(-\xi\sqrt{\alpha\beta})\left(3+\frac{\xi\sqrt{\alpha\beta}}{2}\right)\right).$$

Численное решение системы (6)–(7) с учетом (12) и (13) позволяет построить изотермы адсорбции водяных паров на поверхности ИОМ – зависимость $\beta(\theta)$, а также найти зависимости $\alpha(\theta)$ или $\alpha(\beta)$. С точки зрения поиска фазовых переходов эти зависимости "равносильны", – гистерезис проявится на каждой из них. Поскольку мы располагаем экспериментальными данными зависимостей сопротивления *R* образцов ИОМ от влажности воздуха при различных температурах, то считаем целесообразным исследовать теоретические зависимости *R*(θ).

Для описания проводимости сильно неоднородной среды, которой и является ИОМ, воспользуемся представлениями теории протекания [18], согласно которой ток, протекающий в неоднородной среде, определяется проводимостью участков с наименьшей проводимостью, которые образуют своеобразный канал, соединяющий электроды измерительного элемента. В этих каналах, содержащих ИГ, происходит сорбция молекул воды, что приводит к затоплению каналов, диссоциации ИГ и появлению тока между электродами.

Для перехода от степени диссоциации α к сопротивлению системы R, предположим, что подвижность ионов μ не зависит от влажности, и изменение проводимости λ обусловлено только ростом концентрации свободных носителей c. Тогда сопротивление образца ИОМ

$$R = \frac{1}{\lambda} \frac{l}{S} = \frac{1}{\mu q c} \frac{l}{S},$$

где *l* — характерная длина проводящего канала между электродами, *S* — суммарное сечение всех проводящих каналов.

Считая, что концентрация свободных ионов в растворе $c = \alpha N/Sl$, получим

$$R = \frac{l^2}{\mu q N} \frac{1}{\alpha} = \frac{R_0}{\alpha},$$
 (14)

где параметр $R_0 = l^2/(\mu q N)$ зависит от геометрии образца, подвижности ионов и количества N активных ИГ в полимерной матрице и не зависит от влажности.

Эмпирическая температурная зависимость подвижности ионов µ имеет вид [19]:

$$\mu = \mu_0 (1 + \gamma (t - t_0)), \qquad (15)$$

где $\gamma \approx 0.1, t_0 = 15^{\circ}$ С.

Учитывая (14) и (15), перейдем к анализу системы (6)-(7) на предмет возможности возникновения фазовых переходов. Как следует из этих уравнений, эффект изменения энергии гидратации E_{EL} с ростом влагосодержания β определяется величиной коэффициента С. При малых значениях С изменение энергии гидратации несущественно. С ростом С усиливается взаимное влияние гидратации и осмотического эффекта, и возможно возникновение неустойчивых состояний и фазовых переходов. Критерием фазового перехода, очевидно, является существование таких значений θ , при которых $dR/d\theta \rightarrow \infty$. Попытаемся получить "экстремальные" значения параметров системы, т.е. такие, когда еще возможны фазовые переходы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аналитическое исследование зависимости $R(\theta)$ в общем виде довольно громоздко, поэтому ответ на вопрос о возможности возникновения фазовых переходов может быть получен лишь на основе численного решения системы (6)-(7). Вначале были построены "базовые" (некритические) зависимости $R(\theta)$ при различных температурах – пунктирные кривые 1 на рис. 2. При построении этих зависимостей использованы следующие значения параметров системы: $q = 4.8 \times$ × 10⁻¹⁰ ед. СГСЭ, ε = 79, ε_1 = 4, V_W = 3 × 10⁻²³ см³, $s = 1.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², l = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см², h = 1 см; величины $\mu_0 = 3.2 \times 10^{-15}$ см² см², h = 1 см², h = 1× 10⁻⁴ см²/(В с), $K_0 = 1.2$ и $R_0 = 2$ кОм при температуре $t = t_0 = 15^{\circ}$ С; во всех случаях n = 4, U = 1. При этом считалось, что параметр, характеризующий упругую энергию полимерной матрицы U, от температуры не зависит.

Кружками обозначены экспериментальные точки, полученные на образцах перфторированных полимерных катионообменных мембран МФ-4СК в виде литиевой соли сульфокислоты обменной емкостью 0.78 ммоль/г (масса образца 20 мг, $N = 9.4 \times 10^{18}$). Для экспериментального исследования зависимости сопротивления ионообменных мембран от влажности воздуха было разработано специальное устройство, состоящее из двухосной стеклянной камеры с двумя боковыми соосными цилиндрическими шлифами, на торцах которых установлено по три платиновых электрода, расположенных соосно друг против друга. Это позволяет измерить сопротивление мембраны методом "полюса" с обеих сторон, методом "двойной мембраны", а также по диагонали и тем самым исключить вклад контактных сопротивлений. Устройство обеспечивает измерение массы образца и его толщины без извлечения из камеры. Измерения проводились с помощью моста переменного тока с частотой 1000 Гц.

Следует отметить, что хорошее соответствие теоретических и экспериментальных значений при вполне реалистичных параметрах системы полтвержлает адекватность предложенной модели. Последовательно увеличивая значение параметра C/β_0 , можно получить критические зависимости (кривые 2 и 3 на рис. 2) с ярко выраженными участками, где $dR/d\theta \rightarrow \infty$, соответствующими началу фазовых переходов. Дальнейшее увеличение параметра С/В₀ приводит к возникновению характерных S-образных участков (рис. 3, кривые 2 и 3), проявляющихся в экспериментальных зависимостях в виде скачкообразных участков или петель гистерезиса. Действительно, подобно другим системам, испытывающим фазовые переходы первого рода, переход к новой фазе происходит лишь при возникновении флуктуаций, превышающих некоторое критическое значение [17]. Вероятность таких флуктуаций, как правило, достаточно мала, что практически может означать существование долгоживущих метастабильных состояний. В результате в эксперименте переход из фазы тонкая пленка (слабый электролит) в фазу толстая пленка (сильный электролит) может произойти при влажности, отличной от той, при которой наблюдается обратный переход (т.е. экспериментальным проявлением полученных в данной работе фазовых переходов может быть гистерезис на кривых адсорбции-десорбции паров воды).

Таким образом, численный анализ системы (6)–(7) дает следующий критерий фазового перехода:

$$C \ge 4.7\beta_0,\tag{16}$$

причем коэффициент при β_0 слабо убывает с уменьшением числа гидратации *n* (при *n* = 1 он составляет 4.1) и может считаться постоянным.

Кроме того, данная модель позволяет объяснить возникновение фазового перехода, как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха. Такие ситуации могут возникнуть, например, в ионитах со слабой гидратацией поверхностных ИГ ($\beta_0 = 1$, рис. 3, кривая 2) или с редко размещенными группами (большая площадь поверхности *s* на одну ИГ, рис. 3, кривая 3). Поэтому при измерении сопротивления образцов ИОМ этот факт необходимо учитывать, а при изготовлении датчиков влажности на их основе фазовых переходов следует избегать, т.е. подбирать материалы с некритическими параметрами (рис. 3, кривая 1).



Рис. 2. Зависимости $R(\theta)$ при разных температурах; (a) $t = 15^{\circ}$ С, $\beta_0 = 2$, C = 5.87 (*I*), $\beta_0 = 1$, C = 4.65 (*2*), $\beta_0 = 2$, C = 9.54 (*3*); (6) $t = 20^{\circ}$ С, $\beta_0 = 2$, C = 5.77 (*I*), $\beta_0 = 1$, C = 4.67 (*2*), $\beta_0 = 2$, C = 9.57 (*3*); (в) $t = 30^{\circ}$ С, $\beta_0 = 2$, C = 5.58 (*I*), $\beta_0 = 1$, C = 4.69 (*2*), $\beta_0 = 2$, C = 9.67 (*3*); (г) $t = 40^{\circ}$ С, $\beta_0 = 2$, C = 5.40 (*I*), $\beta_0 = 1$, C = 4.70 (*2*), $\beta_0 = 2$, C = 9.77 (*3*).

В монографии [12] отмечается, что гистерезис на изотермах сорбции паров воды на сульфоионитах экспериментально обнаружен некоторыми авторами в интервале высоких влажностей 0.6 < θ < < 0.8. В других работах было замечено существование гистерезиса в области малых влажностей $\theta \le 0.3$. Следует отметить, что эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными в на-



Рис. 3. Зависимости $R(\theta)$ при $\beta_0 = 2, C = 5.87$ (1); $\beta_0 = 1, C = 5.87$ (2) и $\beta_0 = 2, C = 10.27$ (3).

стоящей работе: зависимость 3 на рис. 3 имеет гистерезис в первом интервале, зависимость 2 - во втором.

Причина гистерезиса в области больших влажностей объяснена этими авторами наличием капиллярной конденсации. Изложенная выше модель объясняет гистерезис взаимосвязью между количеством поглощенной влаги и диссоциацией ИГ: флуктуационное увеличение влагосодержания усиливает диссоциацию ИГ, что в силу осмотического эффекта приводит к переходу дополнительных молекул воды в фазу ионита. В зависимости от свойств ИОМ фазовый переход, приводящий к скачкообразному изменению сопротивления образца, может наблюдаться и в области малых влажностей, когда капиллярная конденсация в принципе невозможна.

Таким образом, результаты настоящей работы позволили в рамках одной модели теоретически объяснить обнаруженные экспериментально [12] фазовые переходы при сорбции паров воды в ИОМ, как при высоких, так и при низких значениях относительной влажности воздуха.

Таким образом, очевидно, что для получения более точных количественных результатов для конкретных систем разработанную методику расчета можно несколько уточнить или модифицировать: учесть детали адсорбции специфически взаимодействующих с активными центрами молекул воды [3], зависимость энергии диссоциации от геометрии растущих кластеров [20], эффект самодиссоциации электролита [10, 17]. Однако эти эффекты, сравнительно слабо изменив количественные параметры адсорбции, не повлияют на общую физическую картину возникновения фазовых переходов, предложенную в работе.

Остается открытым вопрос о возможности экспериментального наблюдения описанного в работе явления в интервале высоких влажностей, когда возможна капиллярная конденсация. Дело в том, что эффекты капиллярной конденсации также проявляются в ступеньках и петлях гистерезиса на изотермах адсорбшии и зависимостях сопротивления образцов ИОМ от относительной влажности воздуха. Однозначно оценить вклад этих двух явлений можно, проводя измерения по следующей схеме. Сначала кривые адсорбции измеряются на некоторой пористой матрице, затем поверхность пор покрывают ИГ осаждением из конденсированного раствора и после высушивания проводят измерения изотерм адсорбции. Возникающие при этом новые петли и ступеньки можно отнести к описанному в настоящей работе явлению. Другим возможным методом может быть исследование слабосшитых полимерных матриц, где возникновение пор с жесткими стенками, а, следовательно, капиллярной конденсации, представляется маловероятным. Поэтому наблюдаемые при θ ~ 0.6−0.8 петли гистерезиса в таких материалах также могут быть отнесены к данному явлению.

В заключение необходимо отметить, что полученные в настоящей работе результаты заставляют с осторожностью относиться к возможности использования в порометрии ИОМ методов, основанных на капиллярной конденсации [21]. Так, при выполнении условия (16) петля гистерезиса, как показано в данной работе, может наблюдаться даже при адсорбции на гладкой поверхности. В то же время, если считать, что ее возникновение обусловлено капиллярной конденсацией, можно получить неверный вывод о существовании в системе пор достаточно малого радиуса. Подчеркнем, однако, что в случае ионита, содержащего достаточно часто размещенные ИГ (C < $< 4.7\beta_0$), условие (16) нарушается, и наблюдаемые в этом случае аномалии могут быть однозначно отнесены к влиянию капиллярной конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tanaka Y*. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications. Japan: Elsevier, 2015. 522 p.
- 2. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 172 с.

- 3. *Гантман А.И.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 7. С. 1713.
- 4. *Conway B.* Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics. Amsterdam: Elsevier, 1981. 747 p.
- 5. *Агафонов В.М., Иванов И.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 888.
- 6. Kreuer K. // J. Membrane Sci. 2001. V. 185. P. 29.
- 7. Kusoglu A., Weber A. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987.
- Kononenko N., Nikonenko V., Fomenko M. et al. // Adv. Colloid Interfac. 2017. V. 246. P. 196.
- 9. Cahn J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
- 10. Козлов В.А., Соколова С.В., Труфанов Н.А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 2176.
- 11. *Иванов И.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 534.
- 12. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

- Gierke T., Munn G., Wilson F. // J. Polym. Sci., Pol. Phys. 1981. V. 19. P. 1687.
- 14. *McLean R., Doyle M., Sauer B. //* Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6541.
- Lazare L., Sundheim B., Gregor H. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 641.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 584 с.
- 17. *Френкель Я.И*. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 18. *Тимашев С.Ф., Гладких С.Н. //* Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 3. С. 656.
- 19. *Антропов Л.И*. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
- 20. Догонадзе Р.Р., Корнышев А.А., Кузнецов А.М. // Теорет. и мат. физика. 1973. Т. 15. С. 127.
- 21. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 310 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7 548.3+544.971

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ КОНТАКТА С ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

© 2021 г. А. Ю. Шолохова^{*a*,*}, С. А. Боровикова^{*a*}, А. К. Буряк^{*a*}

^а ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

**e-mail shonastya@yandex.ru* Поступила в редакцию 27.05.2021 г. После доработки 27.05.2021 г. Принята к публикации 01.06.2021 г.

Методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии проведено исследование веществ, оставшихся на поверхности образца материала (на примере Ст-3), с которым контактировали компоненты жидкой фракции продуктов пиролиза шин. Для исследования химии и морфологии поверхности материала проведена масс-спектрометрическая визуализация образцов поверхности после контакта с продуктами пиролиза шин. Показано, что на поверхности Ст-3 после высушивания и смыва различными растворителями остаются в значительном количестве полиароматические углеводороды и их гомологи. Проведено сравнение эффективности применения двух растворителей для удаления пиролизной жидкости с поверхности Ст-3. Показано, что при использовании гексана происходит наибольшее снижение концентрации загрязняющих поверхность веществ. Определены значения энергий активации десорбции некоторых полиароматических соединений. Высокие значения энергий десорбции (100–130 кДж/моль) объясняют неполноту смыва ряда компонентов пиролизной жидкости.

Ключевые слова: жидкие продукты пиролиза, газовая хроматография, масс-спектрометрия, массспектрометрическая визуализация, термодесорбционная масс-спектрометрия, энергия активации десорбции

DOI: 10.31857/S0044453721120190

введение

Бурное развитие транспорта приводит к тому, что проблема утилизации изношенных автомобильных шин остро стоит во всех индустриально развитых странах. Одним из наиболее перспективных способов решения этой проблемы является пиролиз отработанных шин [1, 2]. При пиролизе образуется ряд ценных продуктов, пригодных для дальнейшего использования. Жидкая фракция, полученная после пиролиза, известная как "пиролизное масло", имеет потенциал использования в качестве топлива или сырья для производства различных продуктов [3]. Важная стадия применения любого химического продукта – это его хранение. Пиролизная жидкость содержит реакционноспособные непредельные и гетероциклические соединения [4], что вызывает такие процессы как окисление, конденсация во время длительного ее хранения [5]. Химическая нестабильность углеводородного топлива в первую очередь связана с наличием ненасыщенных углеводородов в их составе, которые характеризуются повышенной склонностью к окислению [6]. Кроме того, содержащиеся меркаптановая сера и кислородсодержащие соединения в пиролизной жидкости оказывают коррозионное воздействие на металлы в результате прямого взаимодействия с ними или в результате воздействия продуктов окисления этих соединений. Обычно для хранения пиролизной жидкости используют резервуары из стали марки 3 (Ст-3), поверхность которой может влиять на процессы окисления и конденсации [5]. Поэтому при исследовании конструкционных материалов, применяемых в качестве резервуаров для хранения топлив, важным аспектом является контроль состояния их поверхностей после эксплуатации в агрессивных средах, например, при контакте с органическими соединениями различных классов. Одним из метолов исследования поверхности наряду с классическими рентгеновскими методами является масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией [7, 8]. Авторами [9, 10] проведен ряд исследований в области мониторинга поверхностей в различных, в том числе в агрессивных условиях. Другим методом исследования поверхностей различного типа служит техника смыва поверхностных соединений подходящим растворителем методом газовой хроматографии массспектрометрии (ГХ-МС) [11].

При исследовании взаимодействия сложных органических соединений с различными металлическими материалами необходимо определение состава и количества сорбируемых веществ на поверхности. В настоящей работе исследование поверхности Ст-3 после контакта с пиролизной жидкостью проводили методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). Метод позволяет изучать состояние поверхности после контакта с углеводородами пиролизной жидкости и оценивать степень отмывки металлических поверхностей различными растворителями.

Для оценки энергии активации десорбции использовали метод термодесорбционной массспектрометрии (ТДМС). Ограничением данного метода является разложение лабильных и относительно высокомолекулярных соединений на поверхности в процессе нагрева. В связи с этим в настоящей работе ТДМС-метод используется в сочетании с методом ЛДИ, позволяющим десорбировать исследуемые вещества практически без разрушения.

Целью настоящей работы являлось изучение углеводородов пиролизной жидкости, остающихся на поверхности Ст-3 после ее хранения, методом газовой хроматографии масс-спектрометрии (ГХ-МС) и лазерной десорбцией/ионизацией (ЛДИ). Проведена масс-спектрометрическая визуализация металлических образцов после контакта с продуктами пиролиза шин и после смыва пиролизной жидкости с поверхности Ст-3 ацетонитрилом и гексаном. Смывы с поверхности дополнительно анализировались методом ГХ-МС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ равновесного пара сложных углеводородов над поверхностью пиролизной жидкости и над поверхностью Ст-3, контактировавшей с пиролизной жидкостью, проводили методом ГХ-МС. 500 мкл образца помещали в стеклянную виалу объемом 1.5 мл. Герметично закрывали и помещали ее со шприцем на 100 мкл в сушильный шкаф на 30 мин при 30°С. Из флакона с помощью шприца отбирали 50 мкл газовой фазы и вводили в инжектор ГХ в режиме без разделения. В работе использовали хроматомасс-спектрометр SHI-MADZU GCMS-TQ8040. Для хроматографического разделения использовали капиллярную колонку ZB-5 MS (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкл). Хроматографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 250°С, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, сброс 1:50. Режим программирования температуры: 30°С – 3 мин – 8°С/мин – 320°С – 10 мин.

Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 200° С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, диапазон массовых чисел от 45 до 600 *m/z*. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска NIST 17.

При термодесорбционном исследовании образец массой 5 мг помещали в кварцевую ампулу и нагревали со скоростью 10°С в минуту в интервале от 30 до 320°С. Продукты термодесорбции поступали непосредственно в ионизационную камеру. Такой метод исследования позволяет определять присутствующие на поверхности соединения и определять их энергии активации десорбции.

Для определения энергии активации десорбции использовали метод расчета по характеристическим точкам [12, 13]:

$$E = f(n)\frac{RT_mT_k}{T_k - T_m}$$

где E — энергия активации десорбции (кДж/моль), f(n) — коэффициент, зависящий от порядка реакции, T_k , T_m — температуры соответствующих характеристических точек.

С анализируемой поверхности Ст-3 проводили смыв пиролизной жидкости ацетонитрилом и гексаном. Перед этим пластинки Ст-3 (1 см × 2 см) помещали в стеклянную виалу, содержащую 2.5 мл пиролизной жидкости, выдерживали 24 ч. После контакта Ст-3 с пиролизной жидкостью пластинки высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель равномерно наносили на анализируемую поверхность с помощью пипетки, выдерживали в течение 5 мин, после чего растворитель отбирали, поверхность промывали новой порцией растворителя, полученные смывы объединяли и упаривали до объема 50 мкл. Продукты смыва анализировали методом ГХ-МС.

Масс-спектрометрическое исследование поверхности Ст-3 проводили на масс-спектрометре Bruker Ultraflex II, оснащенным азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм, в варианте лазерной десорбцией/ионизацией. Исследуемый образец закрепляли на мишени при помощи двустороннего скотча. Ионизация с исследуемой поверхности проводилась с частотой импульсов 20 Гц, количеством 50 и с энергией лазера 50%. После выбора режима проводили исследование визуализации поверхности путем регистрации масс-спектров в каждой точке с шагом 500 мкм. Площадь исследуемой поверхности – 1 см². Автоматизированный сбор данных и их обработку выполняли с помощью программ Generator и MAL-DI 2D [11]. После регистрации и сохранения каждого масс-спектра лазер смещался на расстояние, равное шагу визуализации, после чего масс-



Рис. 1. Хроматограмма равновесного пара компонентов пиролизной жидкости, зарегистрированная по полному ионному току.

спектр регистрировали в новой точке. В результате получали двумерный набор масс-спектров. Полученные результаты представляли в виде двумерных диаграмм распределения при помощи программы MALDI_2D. После выбора значения m/z, по которому требуется провести масс-спектрометрическую визуализацию, производится определение площади пика с выбранным m/z в каждом из зарегистрированных масс-спектров. В результате двумерный набор масс-спектров преобразуется в двумерный набор чисел (каждое число — площадь пика в масс-спектре). Полученный двумерный набор чисел преобразуется в диаграмму распределения посредством графического интерфейса программы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена хроматограмма равновесного пара над поверхностью пиролизной жидкости, зарегистрированная по полному ионному току. Идентификация выполнялась по библиотеке NIST 17 [14]. Площадь пиков веществ, для которых идентификация по программе библиотечного поиска оказалась нерезультативной составляла около 15% от полной площади пиков на массхроматограмме.

На основании идентификации по базе данных разделенные вещества были сгруппированы по

различным классам химических соединений путем суммирования площадей пиков, относящихся к одному классу. Относительное содержание различных классов химических соединений, представлено в табл. 1. Эти данные носят оценочный характер ввиду того, что сечение ионизации отличается для разных соединений. Для оценочных расчетов такие различия не учитывались. Содержание вычислялось как отношение суммы площадей пиков, для которых надежно установлена принадлежность к тому или иному классу к общей площади пиков на хроматограмме (по ПИТ). При этом содержание надежно идентифицированных соединений пересчитывалось на 100%.

Из представленной таблицы видно, что равновесный пар над пиролизной жидкостью состоит преимущественно из моноароматических и полиароматических углеводородов, в то время как над поверхностью Ст-3 остаются только компоненты полиароматических соединений.

В табл. 2 показано относительное содержание соединений с наибольшей концентрацией в равновесном паре над пиролизной жидкостью с площадью пика более 3.0% от суммарной площади.

В качестве библиотечного значения индекса удерживания было рассмотрено среднее всех значений, приведенных в базе данных, для данного

я раз- верхности Ст-3 ац

Таблица 1. Оценка относительного содержания различных классов химических соединений в равновесном паре над пиролизной жидкостью и над поверхностью Ст-3, полученная путем масс-спектрометрической идентификации компонентов

Групповой	Относительное содержание, %			
углеводородный состав	Над пиролизной жидкостью	Над Ст-3		
Алифатические	3.4	_		
Циклические	6.3	_		
Моноароматические	43.6	1.4		
Полиароматические	40.7	98.6		
Сероорганические соединения	1.8	_		

Таблица 2. Результаты масс-спектрометрической идентификации компонентов пиролизного масла (соединения, для которых площадь пика более 3.0%)

Соединение	С, %	τ, мин	$RI \pm 40$	
Толуол	13.0	9.57	764	
Пара-ксилол	6.3	12.5	867	
Бензол	5.5	6.7	648	
Диметилнафталин	4.6	25.3	1410	
Триметилазулен	4.2	27.2	1640	
2-Метилнафталин	4.0	22.9	1294	
Орто-ксилол	3.0	13.7	886	

Обозначения: *С* – относительное содержание, τ – время удерживания, RI – библиотечный индекс удерживания.

Таблица 3. Оценка относительного содержания различных классов химических соединений пиролизной жидкости и продуктов ее смыва с поверхности Ст-3 ацетонитрилом

Групповой	Относительное содержание, %			
углеводородный состав	Пиролизная жидкость	Смыв		
Алифатические	1.6	6.1		
Циклические	9.5	2.1		
Моноароматические	51.4	10.1		
Полиароматические	36.7	81.3		
Сероорганические соединения	1.01	0.22		

типа неподвижной фазы, при этом погрешность индексов в базе составляет 40 единиц.

Относительное содержание различных классов химических соединений пиролизной жидкости и продуктов, содержащихся в ее смыве с поверхности Ст-3 ацетонитрилом, представлено в табл. 3.

Из представленной таблицы видно, что при смыве с поверхности Ст-3 продуктов пиролизной жидкости наблюдается увеличение содержания полиароматических соединений практически в два раза. При этом уменьшается количество сероорганических соединений, что свидетельствует о том, что данным растворителем они смываются не полностью.

ЛАЗЕРНАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ (ЛДИ)

Для исследования продуктов, нехроматографируемых в варианте ГХ-МС, использовали метод ПАЛДИ. На рис. 2 приведены масс-спектры, зарегистрированные с поверхности Ст-3 после контакта с компонентами пиролизной жидкости в течение 1 месяца хранения, а также масс-спектры веществ, оставшихся на анализируемой поверхности после смыва пиролизной жидкости, различными растворителями (ацетонитрил, гексан).

Видно, что на поверхности Ст-3 после контакта с пиролизной жидкостью в значительном количестве остаются полиароматические углеводороды и их метилзамещенные гомологи. В массспектре наблюдаются пики с характерной разницей m/z = 14, что соответствует СН₂-группе. Так методом ГХ-МС в смыве подтверждено наличие следующих метилзамещенных гомологов бензантрацена с m/z = 242 (метилбензантрацен), m/z = 256 (диметилбензантрацен), m/z = 270 (триметилбензантрацен) и его производных с m/z = 244(дигидрометилбензантрацен), m/z = 258 (дигидродиметилбензантрацен), m/z = 272 (дигидротриметилбензантрацен); и т.д.

При смыве продуктов пиролизной жидкости растворителями с поверхности Ст-3 наблюдается заметное падение их интенсивностей. При этом, в случае смыва с поверхности гексаном (рис. 2в) происходит наибольшее снижение концентрации компонентов пиролизной жидкости. Наиболее тяжелые продукты, обнаруженные на исходной поверхности, остаются на поверхности образцов и после двукратного их смыва растворителями. В связи с этим проведен мониторинг следов компонентов пиролизной жидкости на поверхности образца Ст-3 размером 1×1 см по одному из самых интенсивных ионов с m/z 258, соответствующему дигидродиметилбензантрацену (рис. 3).

Видно, что компонент с m/z 258 достаточно равномерно распределен по всей поверхности исходного образца (рис. 3а). После смыва с поверхности Ст-3 ацетонитрилом (рис. 3б) и гексаном (рис. 3в) наблюдается уменьшение количества участков с высокой интенсивностью компонента



Рис. 2. Масс-спектр поверхности образца Ст-3: а – после контакта с пиролизной жидкостью; б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом с поверхности Ст-3; в – после смыва пиролизной жидкости гексаном с поверхности Ст-3.

пиролизной жидкости, а также появляются участки с минимальным содержанием данного компонента. На рис. 4 представлена гистограмма распределения интенсивностей иона с m/z 258 по поверхности Ст-3.

Как видно из рис. 4 на поверхности Ст-3 непосредственно после контакта с пиролизной жидкостью имеются большое количество участков с максимальным содержанием компонентов. Гексаном продукты пиролиза смываются лучше с поверхности Ст-3, о чем свидетельствует наибольшее количество участков с минимальной интенсивностью по всей исследуемой поверхности по сравнению с образцом Ст-3, с которого смывали ацетонитрилом. При смыве различными растворителями с поверхности Ст-3 не удается достичь полного удаления тяжелых компонентов пиролизной жидкости, что может привести к накоплению на поверхности полиароматических высокомолекулярных продуктов.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ (ТДМС)

Определение термодинамических характеристик десорбции имеет большое значение, поскольку позволяет определять остаточные количества относительно тяжелых и несмывающихся растворителями веществ на поверхности. На рис. 5 приведены термодесорбционные кривые по ПИТ для некоторых производных бензантрацена.

Из полученных масс-термограмм рассчитаны энергии активации десорбции производных бензантрацена и его гомологов (табл. 4). Расчет энергии активации десорбции проводили по полуширине пика, согласно [12].

Рассчитанные значения энергии активации десорбции объясняют затруднение смыва компонентов пиролизной жидкости различными растворителями.



Рис. 3. Диаграмма распределения иона с m/z = 258 по поверхности Ст-3 в области размером 1 × 1 см с разрешением 10 × 10 точек с шагом 500 мкм: а – после контакта с пиролизной жидкостью; б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом; в – после смыва пиролизной жидкости гексаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное хроматомасс-спектрометрическое исследование веществ, оставшихся на поверхности резервуаров (на примере Ст-3), в котором хранились компоненты жидкой фракции продуктов пиролиза шин. Метод ГХ-МС позволяет оценить количество легких



Рис. 4. Гистограмма распределения интенсивностей иона с m/z 258 по поверхности Ст-3: А – после контакта с пиролизной жидкостью; Б – после смыва пиролизной жидкости ацетонитрилом; В – после смыва пиролизной жидкости гексаном; *S* – доля поверхности с соответствующей степенью заполнения, α – степень заполнения поверхности по трехбалльной шкале (1 – min, 3 – max).



Рис. 5. Масс-термограммы для некоторых производных бензантрацена с поверхности образца Ст-3.

углеводородов, а метод ЛДИ позволяет определить наличие гомологических рядов полиароматических соединений на поверхности Ст-3. Установлено, что в парах пиролизной жидкости содержатся в основном углеводороды моно- и полиароматического ряда. в то время как в парах над Ст-3 остаются только полиароматические углеводороды. Метод масс-спектрометрической визуализации позволил оценить состояние поверхности Ст-3, в котором хранилась пиролизная жидкость. Проведено сравнение степени отмывки поверхности ацетонитрилом и гексаном. Гексаном продукты пиролиза смываются более равномерно со всей исследуемой поверхности Ст-3 и удается достичь минимального содержания оставшихся продуктов пиролизной жидкости (гомологические ряды полиароматических соедине-

<i>m/z</i> , Да	$E_{\rm a dec},$ кДж/моль	Е _{а дес} , кДж/моль после смыва растворителем
244	$102\pm10\%$	_
258	$105\pm10\%$	—
272	$105\pm10\%$	—
306	$120\pm10\%$	—
320	$130\pm10\%$	—
334	$130\pm10\%$	—
340	$132\pm10\%$	$128\pm10\%$
354	$129\pm10\%$	$130\pm10\%$
368	$135\pm10\%$	$145\pm10\%$

Таблица 4. Энергии активации десорбции компонентов пиролизной жидкости с поверхности Ст-3 до (I) и после (II) смыва растворителем

ний) на поверхности конструкционного материала. Были определены значения их энергий активации десорбции. Высокие значения энергий активации десорбции (100–130 кДж/моль) объясняют затруднение смыва компонентов пиролизной жидкости различными растворителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Martínez J. D., Puy N., Murillo R. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 23. P. 179. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038
- Chen T. C., Shen Y.H., Lee W.J. et al. // J. Clean. Prod. 2013. V. 39. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001

- 3. Sathiskumar C., Karthikeyan S. // Sustain. Mater. Technol. 2019. V. 22. P. e00125. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00125
- Zhang G., Chen F., Zhang Y. et al. // Fuel Process. Technol. 2021. V. 211. P. 106582. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106582
- Jarviste R. T., Muoni R. T., Soone J. H. et al. // Solid Fuel Chem. 2008. V. P. 123. https://doi.org/10.3103/S0361521908020134
- 6. *Boryaev A.A.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 685. P. 178508.
 - https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178508
- Zhang Z., Ratnayaka S.N., Wirth M.J. // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 7196. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.098
- Robinson K.N., Steven R.T., Race A.M. et al. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2019. V. 30. P. 1284. https://doi.org/10.1021/jasms.8b06042
- Pytskii I.S., Petukhova G.A., Kuznetsova E.S. et al. // Surf. Innov. 2017. V. 5. P. 179. https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00014
- Goncharova I.S., Pytskii I.S., Buryak A.K. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2014. V. 50. P. 121. https://doi.org/10.1134/S2070205114010109
- Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // Surf. Innov. 2018. V. 6. P. 244. https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00015
- 12. Некрасов Ю.С., Сухарев Ю.Н., Тепфер Э.Э. // Массспектрометрия. 2004. Т. 1. № 1. С. 57.
- Sklyarov A.V. // Russian Chemical Reviews. 1986. V. 55. P. 214.
- 14. *Stein S.E.* Mass Spectral Database NIST 17 National Institute of Standards and Technology (NIST) (2017). https://chemdata.nist.gov/, Accessed 14th Apr 2020 last time accessed

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.344.015.22:544.273.6:669.15-194.3

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ Fe-Mn-C

© 2021 г. Н. И. Синицин^{а,*}, О. А. Чикова^{а,b}, В. В. Вьюхин^а

^аУральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия ^bУральский государственный педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

> * *e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru* Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 15.05.2021 г. Принята к публикации 24.05.2021 г.

Приведены результаты измерения коэффициента поверхностного натяжения расплавов системы Fe–Mn–C с содержанием Mn от 5.0 до 25.0 мас. % и C от 0.4 до 2.2 мас. %. Обнаружены аномалии температурных зависимостей коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности. Определена температура разрушения микрогетерогенности.

Ключевые слова: сплавы Fe–Mn–C в жидком состоянии, поверхностное натяжение, микрогетерогенность, поверхностная энтропия, положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0044453721120207

Сплавы Fe-Mn-C нашли широкое применение в промышленности в качестве конструкционных материалов, совершенствование технологии их изготовления имеет большое практическое значение. Марганцовистые стали обладают уникальным сочетанием прочности и пластичности, что обеспечивает их стойкость по отношению к ударно-абразивному износу. Главная проблема технологии марганцовистых сталей — нестабильность механических свойств отливок. При охлаждении литых заготовок из расплава выпадают карбиды железа и марганца (Fe₃C, Mn₃C), их фосфиды (FeP, MnP) и незначительное количество нитридов (FeN, MnN). Выпадение карбидов, фосфидов, нитридов, оксидов марганца и железа по границам зерна аустенита разупрочняет металл: падают прочностные, пластичные и вязкостные механические характеристики [1, 2]. Все исследования, направленные на повышение прочностных и эксплуатационных свойств готовых изделий из марганцовистых сталей, сводятся к температурному воздействию на закристаллизованный слиток или к легированию расплава. Актуальны исследования физико-химических свойств высокомарганцовистых сталей в жилком состоянии с целью оптимизации технологии их литья и снижения вероятности возникновения дефектов в процессе кристаллизации. Принципиально новую возможность для оптимизации технологии сплавов Fe-Mn-C открывает концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов [3]. Под микрогете-

рогенным состоянием расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние разрушается в результате энергетического воздействия на расплав, например, нагрева до определенной температуры Т*. После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, меняется микроструктура, кристаллическое строение и механические свойства слитка [4]. Ранее авторами обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления расплавов Fe-(5.0-25.0) мас. % Mn-(0.4-2.2) мас. % С, которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности [5, 6]. Определены значения температур T^* , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплава Fe-Mn-C определенного химического состава [5, 6]. Авторами также обнаружены аномалии температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления и поверхностного натяжения жидкой стали Гадфильда (Fe-12 мас. % Mn-1 мас. % C), которые интерпретируются как свидетельства необратимого разрушения микрогетерогенности, определена температура $T^* = 1770$ K, при нагреве до которой происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплава [7]. Концепция микрогетерогенного состояния жидких многокомпонентных сплавов [3] согласуется с представлениями о структурном переходе "жидкость—жидкость" (liquid—liquid structure transition, LLT) и способе температурной обработки расплава (melt superheating treatment, MST).

Структурный переход "жилкость-жилкость" (LLT) при определенных условиях часто наблюдается во многих металлах и сплавах и играет важную роль в окончательной микроструктуре и свойствах твердых сплавов. Применение LLT в качестве стратегии создания металлов и сплавов с заранее заданными свойствами доказало свою практичность и эффективность [8]. R. Kuritaa, H. Тапакаа приводят экспериментальные доказательства связи между кристаллизацией и LLT для молекулярной жидкости – трифенилфосфита [9]. Обнаружено, что частота зародышеобразования кристаллов резко увеличивается при кратковременном предварительном отжиге вблизи, но выше температуры спинодали LLT, что вызвано снижением межфазной энергии на границе "кристалл-жидкость" из-за присутствия флуктуаций параметра порядка, подобных критическим. Сделан вывод о том, что можно не только контролировать частоту зародышеобразования кристаллов с помощью LLT, но и обеспечивать способ управления структурой кристаллических зерен, которая является решающим фактором контроля механических и термических свойств материалов [9].

"Обработка расплава перегревом" (MST) применяется для повышения механических свойств отливок. Большинство работ направлено на исследование влияния MST на микроструктуру и механические свойства закристаллизованного металла [10, 11]. MST применяется с целью достиэффекта сверхупрочняемости стали. жения Путем испытаний на прокаливаемость и дилатометрии показано, что обработка приводит к значительному и повторяемому увеличению прокаливаемости из-за сильного замедления реакций феррит/перлит и бейнит [12]. Исследовано влияние MST на морфологию границы раздела "твердое-жидкое" (S/L) при затвердевании и установлено, что обработка расплава перегревом увеличивает стабильность поверхности раздела S/L и оказывает существенное влияние на характеристики твердого металла [13].

Таким образом, актуально изучение поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C в контексте возможных структурных переходов в жидкости и условий кристаллизации. Поверхностное натяжение расплавов Fe–Mn–C изучалось ранее [14–24]. Установлено отсутствие избыточного молярного объема расплавов Fe–(3–10) мас. % Mn, а также согласие опытных значений поверхностного натяжения с рассчитанными по формуле Батлера [14]. Обнаружена линейная зависимость поверхностного натяжения расплавов системы Fe-Mn от температуры и снижение величины поверхностного натяжения с увеличением содержания Mn и C [15]. Поверхностное натяжение расплавов Fe-Mn было измерено во всем диапазоне составов [17]. Ранее авторами изучены температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe-(0.5-14.5 мас. %) Mn с целью определения температур разрушения микрогетерогенного состояния T^* [24]. Изучено влияние добавок Mn на поверхностное натяжение жидкого железа [18]. Рассчитаны коэффициенты активности Мп в бесконечно разбавленном растворе Fe по формуле Батлера [20]. Исследована адсорбция Mn на поверхности расплавов Fe-Mn [21].

Данная работа — продолжение экспериментальных исследований расплавов Fe—(5.0-25.0) мас. % Мп—(0.4-2.2) мас. % С, изучены температурные зависимости поверхностного натяжения. Полученные результаты обсуждены в рамках концепции микрогетерогенного состояния расплавов [3] с целью определения температуры T^* , нагрев до которой приводит к разрушению микрогетерогенного состояния расплава, которая согласуется с представлениями физической химии металлургических процессов о природе LLT и MST.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы Fe-Mn-C с содержанием марганца от 5.0 до 25.0 мас. % и углерода от 0.5 до 2.2 мас. % получали в лабораторных условиях в защитной атмосфере высокочистого гелия при нагреве до температуры 1870 К с последующим охлаждением со скоростью ~1 К/с. Шихтовыми материалами служили ферромарганец ФМн78 (ГОСТ 4755-91) и карбонильное железо марки 13-2 ("ос.ч."; чистота 99.98%). Химический состав образцов определяли с помощью спектрометра SPECTROMI-DEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany). Результаты химического анализа представлены в табл. 1.

Поверхностное натяжение измеряли методом сидящей капли в режиме нагрева до 2050 К и последующего охлаждения образца. Использовали подложки из ВеО. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления ~ 10^5 Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5–8 мин при температуре плавления, затем производили нагрев до 2050 К с шагом 30–40 К, после чего в режиме охлаждения получали изображения профиля капли с шагом по температуре 30–40 К. Изотермические выдержки в точках отсчета составляли не менее 15 мин как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения образца. Геометрические размеры профиля капли определяли с помощью программы анализа изображений SIAMS 700 с точностью 0.3-0.6%. Признаков испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдали. Погрешность определения значений поверхностного натяжения не превышала 5%. Метод измерения поверхностного натяжения металлических расплавов (метод сидящей капли) и установка для его реализации ранее описаны в работах [25, 26].

ОБСУЖЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлены результаты измерения поверхностного натяжения сплавов Fe-(5.0-25.0) мас. % Mn-(0.5-2.2) мас. % С в жидком состоянии в режиме охлаждения. Поверхностная активность растворенного вещества на границе раздела "расплав-инертный газ" определяется соотношением [27]: $G = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X}\right)_{X \to 0}$, если G > 0, то растворенное вещество – поверхностно-активное, если G < 0, то растворенное вещество — поверхностно-инактивное. Опытным путем установлено, что марганец поверхностно-активный по отношению к железу элемент [25], углерод же по отношению жидкому железу обладает слабой поверхностной активностью [27, 28]. Оценка мольной доли компонентов в поверхностном слое расплавов из Fe-Mn-C позволяет сделать вывод о том, что при увеличении содержания в жидком сплаве марганца от 5.0 до 10.0 мас. % и углерода от 0.5 до 0.9 мас. % увеличивается содержание поверхностно-активных компонентов с одновременным снижением содержания поверхностно-инактивных компонентов (табл. 2). Можно также предположить, что с увеличением содержания в расплаве марганца до 10.0 мас. % и углерода до 0.9 мас. % образуются карбиды FeC и MnC. При достижении содержания марганца 10.0 мас. % и углерода – 0.9 мас. % происходит насыщение расплава карбидами, и с дальнейшим увеличением содержания марганца и углерода карбиды не образуются [29].

Поверхностное натяжение расплавов Fe-(5.0-25.0) мас. % Мп-(0.5-2.2) мас. % С во всех опытах уменьшается с понижением температуры, а температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ меняет знак (рис. 1). Известно, что положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения связаны с изменением адсорбции компонентов в расплаве, и при достижении некоторой температуры знак температурного коэффициента поверхностного натяжения может поменяться с положительного на отрицательный [28]. Ранее подобное аномальное поведение температурного коэффициента

Таблица 1. Химический состав сплавов Fe-Mn-C, мас. %

Сплав	Mn	С	Si	S	Р	Fe
1	5.0	0.4	0.4	< 0.01	< 0.01	ост.
2	7.5	0.6	0.6	< 0.01	< 0.01	ост.
3	10.1	0.9	0.8	< 0.01	< 0.01	ост.
4	11.9	1.1	0.8	< 0.01	< 0.01	ост.
5	15.1	1.3	1.2	0.01	< 0.01	ост.
6	17.5	1.5	1.4	0.01	< 0.01	ост.
7	20.3	1.8	1.6	0.01	< 0.01	ост.
8	25.0	2.2	2.0	0.02	0.01	ост.

поверхностного натяжения также было обнаружено для ряда двойных и тройных монотектических жидких сплавов [30, 31], характеризующихся наличием купола несмешиваемости на диаграмме состояния. Автор [32] на основании данных о поверхностном натяжении таких систем предположил, что температурный коэффициент поверхностного натяжения меняет свой знак с отрицательного на положительный вблизи линии пофазового перехода. верхностного Данный переход обусловлен конкуренцией между адсорбцией различных компонентов расплава. Согласно теории J.W. Cahn's, в многокомпонентных неоднородных жидкостях будет происходить поверхностный фазовый переход первого рода: минимизация свободной энергии системы будет приводить к двум решениям при различном содержании поверхностно-активных компонентов; при этом фазовом переходе будет меняться химический состав поверхностного слоя [33]. Будем рассматривать температурный коэффициент поверхностного натяжения как величину удельной

поверхностной энтропии $-\frac{d\sigma}{dT} = \eta$, согласно под-ходу Б.Д. Сумма [34]. Обнаружено, что при достижении определенной для каждого состава температуры T^* поверхностная энтропия η меняет знак с отрицательного на положительный, что косвенно свидетельствует о структурном переходе (LLT), связанном с разрушением микрогетерогенного состояния. В табл. 2 приведены значения удельной поверхностной энтропии η в определенном температурном интервале ΔT , где поверхностная энтропия имеет отрицательный или положительный знак. Значения температур $T^*(табл. 2)$, при которых η меняет знак и происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплавов Fe-(5.0-25.0) мас. % Mn-(0.4-2.2) мас. % С, согласуются с аналогичными значениями, определенными ранее авторами по аномалиям температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления [5, 6].



Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Fe–Mn–C. Сплошная линия – результат расчета по уравнению (1).

Рассчитали значение поверхностного натяжения расплавов Fe—Mn—C по уравнению, предложенному для двухкомпонентных систем (сплошная линия на рис. 1 и 2) [35]:

$$\sigma_{\alpha/\beta} = \frac{\omega_{A,\alpha/\beta}^{0}}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \sigma_{A,\alpha/\beta}^{0} + \frac{RT}{\omega_{A,\alpha/\beta}} \ln\left(\frac{X_{A,\alpha/\beta}}{X_{A,ba}}\right) + \frac{\Delta G_{A,\alpha/\beta}^{E} - \Delta G_{A,ba}^{E}}{\Delta G_{A,\alpha/\beta}^{E}} = \frac{\omega_{B,\alpha/\beta}^{0}}{\sigma_{B,\alpha/\beta}^{0}} \sigma_{B,\alpha/\beta}^{0} + (1)$$

 $\omega_{B,\alpha/\beta}$

$$+ \frac{RT}{\omega_{B,\alpha/\beta}} \ln\left(\frac{X_{B,\alpha/\beta}}{X_{B,ba}}\right) + \frac{\Delta G^{E}_{B,\alpha/\beta} - \Delta G^{E}_{B,ba}}{\omega_{B,\alpha/\beta}},$$

 $\omega_{A,\alpha/\beta}$



Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C от содержания марганца. Сплошная линия – результат расчета по уравнению (1) при T = 1920 K.

где $\omega_{i.\alpha/\beta}^0$ – стандартная молярная площадь компонента *i*, $\omega_{i,\alpha/\beta}$ — молярная площадь компонента $i, \sigma^0_{i,\alpha/\beta}$ – поверхностная энергия чистого компонента *i*, *X*_{*i*,α/β} – мольная доля *i*-го компонента в поверхностном слое, $X_{i,b\alpha}$ – мольная доля *i*-го компонента в объеме, $\Delta G^{E}_{i,\alpha/\beta}$ и $\Delta G^{E}_{i,b\alpha}$ – молярная избыточная энергия Гиббса і-го компонента в объеме и в поверхностном слое. соответственно. При вычислении коэффициента поверхностного натяжения сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии, предполагали первым компонентом в уравнении (1) расплав Fe-C, вторым компонентом жидкий марганец. Величины $\omega^0_{i,\alpha/\beta}$ и $\omega_{i,\alpha/\beta}$ определяли из выражения $\omega = fV_m N_A$, причем $\omega_{i,\alpha/\beta}^0$ pacсчитывали при температуре плавления, а $\omega_{i,\alpha/\beta} - c$ учетом температурной зависимости молярного объема $V_m = V_m^0 (1 + \beta_0 (T - T_{III}))$. Мольную доля компонента в поверхностном слое определяли из условия равенства поверхностного натяжения компонентов расплава (А – сплав Fe–С в жидком состоянии, В – жидкий марганец) $\sigma_A = \sigma_B$ в уравнении (1). Экспериментальные данные о поверхностном натяжении расплавов Fe-Mn-C, представленные на рис. 1 и 2, согласуются с результатом расчета по уравнению (1).

Сплав	Содержани	ание в поверхностном слое, мол. доли		<i>T</i> *, K	Δ <i>Τ</i> , K	$\eta = -d\sigma/dT,$
	Fe	Mn	С			мдж/(м⁻ к)
Fe-5.0% Mn-0.4% C	0.76	0.20	0.04	1940	1890-1940	-3.29
					1940-2020	1.35
Fe-7.5% Mn-0.6% C	0.68	0.28	0.04	_	1790-1990	0.41
Fe-10.0% Mn-0.9% C	0.60	0.34	0.60	1690	1720-1960	-1.71
					1960-2010	5.06
Fe-12.0% Mn-1.1% C	0.56	0.38	0.06	1950	1890-1950	-2.58
					1950-2020	2.23
Fe-15.0% Mn-1.3% C	0.49	0.44	0.07	1980	1860-1980	-0.38
					1980-2000	4.49
Fe-17.5% Mn-1.5% C	0.44	0.48	0.08	1910	1760-1910	-2.95
					1910-2020	0.08
Fe-20.0% Mn-1.8% C	0.41	0.51	0.08	1880	1610-1880	-1.44
					1880-1990	0.57
Fe-25.0% Mn-22% C	0.34	0.57	0.09	1900	1780-1900	-1.62
					1900-2020	0.14

Таблица 2. Значения температуры T^* (нагрев до которой приводит к разрушению микрогетерогенности расплавов Fe–Mn–C, определенные из анализа температурной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(T)$) и поверхностной энтропии расплава $\eta = -d\sigma/dT$ в определенном температурном интервале ΔT

Рассчитано значение температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ расплавов Fe–Mn–C по уравнению, предложенному в [36]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = S_1 \frac{d\sigma_1}{dT} + S_2 \frac{d\sigma_2}{dT} - S_1 \left(1 - \frac{2\alpha_{p,1}T}{3}\right) \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{T} + \left(1 - \frac{2(S_1\alpha_{p,1} + S_2\alpha_{p,2})}{3}\right) \frac{R}{\omega_2} \ln\left(\frac{X_2^{\omega}}{X_2}\right),$$
(2)

где σ_i – поверхностное натяжение *i*-го компонента расплава (индекс 2 относится к поверхностно-активному компоненту); *S_i* – доля пло-щади поверхности. отнесенная к *i*-му компоненту; $\alpha_{p,i} = \frac{1}{\rho_i} \left(\frac{d\rho_i}{dT} \right)_p$ – изобарная расширяемость; ω₂ – молярная площадь поверхности поверхностно-активного компонента; X_2^{ω} и X_2 – мольные доли второго компонента в поверхностном слое и в объеме расплава; ρ_i – плотность компонента *i*. Анализ уравнения (2) показывает, что величина температурного коэффициента поверхностного натяжения расплава определяется вкладом температурных коэффициентов его компонентов, разностью между поверхностными натяжениями компонентов, химическим составом расплава и его поверхностного слоя. В [36] отмечено, что относительно низкие температуры и большие величины $\frac{X_2^{\omega}}{X_2}$ определяют положительные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ расплава. На основе уравнения (2) объяснено аномальное увеличение поверхностного натяжения с ростом температуры в опытах с жидкими монотектиками и эвтектиками Cu–In, Ag–Bi, Ag–Pb, Cu–Sn, Ag–Sn [36], для которых ранее получены свидетельства LLT и в интерпретации аномалий температурных зависимостей физических свойств использованы представления о микрогетерогенности жидких сплавов [37].

Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe-Mn-C рассчитывали по уравнению (2) (рис. 3). Расплав Fe-Mn-С представляли как бинарную систему, состоящую из жидкого сплава Fe-C и жидкого марганца. Использовали опытные данные о поверхностном натяжении жидкого марганца [38], плотности жидкого марганца [39], поверхностном натяжении расплавов Fe-C [40], плотности расплавов Fe-C [41]. Расчетные зависимости обнаружили уменьшение величины $\frac{d\sigma}{dT}$ с увеличением температуры и изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах,

близких к Т* (рис. 3, табл. 2). Только для расплава с содержанием марганца 20.0 мас. % рассчитанные значения температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ были отрицательны во всем температурном интервале от 1800 до 2100 К. Такое поведение $\frac{d\sigma}{dT}(T)$ объясняется снижением доли площади поверхности, занимаемой расплавом Fe-C с положительным температурным коэффициентом поверхностного натяжения, с одновременным уменьшением величины $\frac{X_2^{\omega}}{X_2}$ от 3.62 для расплава Fe-5 мас. % Mn-0.4 мас. % C до 2.4 для расплава Fe-20 мас. % Mn-1.8 мас. % С. Ранее авторы [42] для расплавов Sn-Ag и Sn-Cu получили $\frac{X_2^{\omega}}{X_2} > 2.67$ при положительных значениях температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$. Так как в [36] отмечено, что применение формулы (2) для расчета температурного коэффициента поверхностного натяжения применимо для расплавов, в которых плотность вещества в поверхностном слое больше плотности в объеме [36], для сплавов Fe-Mn-C в жидком состоянии дополнительно провели оценку плотности вещества в поверхностном слое и в объеме расплава: плотность вещества в объеме расплава определяли по аддитивной зависимости, в поверхностном слое – по формуле [43]:

$$\rho^{\omega} = f_{\rm FeC}^{-3/2} \rho_{\rm FeC} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{f_{\rm Mn}}{f_{\rm FeC}} \right)^{-3/2} \frac{\rho_{\rm Mn}}{\rho_{\rm FeC}} - 1 \right] \phi^{s}_{\rm Mn} \right\}, \quad (3)$$

где ρ_{Mn} и ρ_{FeC} – плотность жидкого марганца и расплава Fe–C, соответственно; ϕ_i и ϕ_i^s – объемные доли *i*-го компонента в объеме и в поверхностном слое, соответственно; f_i – коэффициент упаковки *i*-го компонента (принимали f = 1.209). Предполагали также, что в поверхностном слое будет концентрироваться компонент с меньшей плотностью.

Оказалось, что для расплавов Fe-Mn-C, содержащих менее 17.3 мас. % марганца, плотность вещества поверхностного слоя выше, чем в объеме. Следовательно, для этих составов поверхностный слой будет формироваться как жидким марганцем, так и расплавом Fe-C. Для расплавов Fe-Mn-C, содержащих более 17.3 мас. % марганца, плотность вещества поверхностного слоя ниже, чем в объеме. В этом случае не будет механизма, препятствующего полностью абсорбироваться атомам марганца на поверхности расплава. Сделали вывод о том, что уравнение (3) применимо только для расплавов Fe–Mn–C, содержащих менее 17.3 мас. % марганца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены оригинальные экспериментальные данные о поверхностном натяжении расплавов Fe-Mn-C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и содержанием С от 0.5 до 2.2 мас. %. Обнаружены аномалии (изломы) на температурных зависимостях коэффициента поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C, которые сопровождаются скачкообразным изменением первой производной поверхностного натяжения по температуре $\frac{d\sigma}{dT}$. Температурный коэффициент поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ рассматривается как величина поверхностной энтропии. Обнаружено, что при достижении расплавом Fe-Mn-C определенной для каждого состава температуры *Т** поверхностная энтропия скачкообразно меняет свой знак с положительного на отрицательный. Предположено, что наличие излома температурной зависимости коэффициента $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe-Mn-C свидетельствует о структурном переходе при нагреве до Т*, выражающемся в разрушении его микрогетерогенной структуры. Отмечено увеличение поверхностного натяжения расплавов Fe-Mn-C с ростом температуры, что аномально для металлических расплавов. Расчет температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe-Mn-C обнаружил изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах, близких к *T**. Расчетные зависимости $\frac{d\sigma}{dT}(T)$ обнаружили изменение знака $\frac{d\sigma}{dT}$ с положительного на отрицательный при температурах, близких к Т*. Значения температур T^* , при нагреве до которых происходит разрушение микрогетерогенного состояния расплавов Fe-(5.0-25.0) мас. % Мп-(0.4-2.2) мас. % С, согласуются с определенными ранее авторами по аномалиям температурных зависимостей кинематической вязкости, удельного электросопротивления данных расплавов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90198).



Рис. 3. Температурные зависимости $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Fe-(5.0-17.5%)Mn-(0.4-1.5%)C, рассчитанные по уравнению (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grässel O., Frommeyer G. // Mater. Sci. Technol. 1998.
 V. 14. № 12. P. 1213. https://doi.org/10.1179/mst.1998.14.12.1213
- Huang B.X., Wang X.D., Rong Y.H. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 438–440. P. 306. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.150
- 3. Попель П.С. // Расплавы. 2005. № 1. С. 22.
- Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 550. P. 9.
- 5. Чикова О.А., Синицин Н.И., Выохин В.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 177. DOI: Chikova O.A., Sinitsin. N.I., V'yukhin. V.V. //Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. Р. 244. https://doi.org/10.1134/S0036024421020084 https://doi.org/10.31857/S0044453721020084
- Синицин Н.И., Чикова О.А., Вьюхин В.В. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 1. С. 89. Sinitsin N.I., Chikova O.A., V'yukhin V.V. // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 1. Р. 86. https://doi.org/10.1134/S002016852101012X https://doi.org/10.31857/S0002337X21010127
- Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1138. Chikova O.A., Sinitsin N.I., V'yukhin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 8. Р. 1435. https://doi.org/10.1134/S0036024419080065. https://doi.org/10.1134/S0044453719080065

- He Y., Li J.-Sh., Wang J. et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. V. 30. № 9. P. 2293. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65380-8
- 9. *Kuritaa R., Tanakaa H. //* Appl. Phys. Sci. 2019. V. 116. № 50. P. 24949.
- Gu Z.H., Wang H.Y., Zheng N. et al. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. № 3. P. 980. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2275-5
- 11. *Piątkowski J.* // Solid State Phenom. 2011. V. 176. P. 29. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.176.29.
- Mostert R.J., Van Rooyen G.T. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. V. 15A. № 12. P. 2185. https://doi.org/10.1007/BF02647101
- 13. Wang C., Zhang J., Liu L. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. № 7. P. 668. https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60123-0
- Lee J., Shin M. // Metall. Mater. Trans. B. 2011. V. 42. № 3. P. 546. https://doi.org/10.1007/s11663-011-9490-9
- 15. *Hoai L.T., Lee J.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 24. P. 8303.

https://doi.org/10.1007/s11663-011-9555-9

- Dubberstein T., Heller H.-P., Klostermann J. et al. // Ibid. 2015. V. 50. № 22. P. 7227. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9277-5
- 17. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. // ФММ. 1964. Т. 18. № 3. С. 468.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

1915

- 18. Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М. // Изв. АН СССР. ОТН. 1960. № 2. С. 49.
- 19. *Офицеров А.А. //* Изв. АН СССР. Металлы. 1971. Т. 4. С. 64.
- Nakamoto M., Tanaka T. // ISIJ Int. 2020. V. 60. № 10. P. 2141. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-796
- Wang J., Bian M., Ma L. // Acta MetallurgicaSinica. 1986. V. 22. № 3. P. a270.
- 22. *Keene B.J.* // Int. Mater. Rev. 1988. V. 33. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.1
- 23. *Царевский Б.В., Попель С.И.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 12. С. 12.
- Синицин Н.И., Чикова О.А., Выохин В.В. // Там же. 2020. Т. 63. № 1. Р. 40. Sinitsin N.I., Chikova. О.А., V'yukhin V.V. // Steel in Translation. 2020. V. 50. № 1. P. 16. https://doi.org/10.3103/S0967091220010118
- Найдич Ю.В., Еременко В.Н. // ФММ. 1961. Т. 6. № 11. Р. 883.
- Глазов В.М., Вобст М., Тимошенко В.М. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др. Физическая химия неорганических материалов. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
- 28. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
- 29. Вержболович С.А., Сингер В.В., Радовский И.З. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 2. Р. 66.
- Serre C., Wynblatt P., Chatain D. // Surf. Sci. 1998.
 V. 415. № 3. P. 336. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00567-6

- 31. *Serre C., Chatain D., Muris M. et al.* // Metall. Mater. Trans. A. 2001. V. 32. № 11. P. 2851. https://doi.org/10.1007/s11661-001-1035-4
- 32. *Kaptay G.* // Calphad. 2005. V. 29. № 1. P. 56. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2005.04.004
- 33. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 8. P. 3667. https://doi.org/10.1063/1.434402
- 34. Сумм Б.Д. // Вестн. МГУ. 1999. Т. 40. № 6. Р. 400.
- Kaptay G.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102212. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212
- 36. Santos M.S., Reis J.C.R. // J. Alloys Compd. 2021. V. 864. P. 158839. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158839
- 37. Shmakova K., Chikova O., Tsepelev V. // Phys. Chem. Liq. 2018. V. 56. № 1. P. 1–8. https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1233184
- Keene B.J. // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. № 4. P. 157– 192. https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157
- Korobeinikov Iu., Endo R., Seetharaman S. et al. // Metall. Mater. Trans. B. 2021. V. 52. P. 571–575. https://doi.org/10.1007/s11663-020-02044-y
- 40. *Keene B.J.* // Int. Mater. Rev. 1988. V. 33. № 1. P. 1– 37. https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.1
- 41. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). М.: Металлургия. 1981. 208 с.
- 42. Lee J., Shimoda W., Tanaka T. // Mater. Trans. 2004. V. 45. № 9. P. 2864–2870. https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2864
- 43. Santos M.S.R., Reis J.C. // Materials Today Communications. 2020. V. 24. P. 100932. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.100932

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 12, с. 1917–1921

– ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.344.3

ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ С ИМИДАЗОЛИНИЕВЫМ КАТИОНОМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ РАЗДЕЛЯЮЩИЙ АГЕНТ ДВОЙНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. А. Н. Евдокимов^{*a*,*}, А. В. Курзин^{*a*}, М. А. Феофанова^{*b*}, Ю. И. Софронова^{*b*}, В. Б. Франчук^{*c*}

^а Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

^b Тверской государственный университет, Тверь, Россия ^c Российский научный центр "Прикладная химия", Санкт-Петербург, Россия *e-mail: eanchem@mail.ru Поступила в редакцию 08.03.2021 г. После доработки 07.05.2021 г. Принята к публикации 17.05.2021 г.

Одним из методов экстрактивной дистилляции — солевой ректификацией, при использовании ионной жидкости с имидазолиниевым катионом, разделены на компоненты двойные азеотропные системы метилацетат—метанол и этилацетат—этанол. В качестве имидазолиниевой соли использован бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния. Влияние органической соли на равновесие жидкость—пар и разрушение азеотропов в системах исследовано в модифицированном приборе Отмера при 101.3 кПа с использованием газохроматографического метода анализа. Установлено, что для разделения азеотропных систем метилацетат—метанол и этилацетат—этанол необходима концентрация бромида 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (в мольных долях) не менее 0.2 и 0.25 соответственно.

Ключевые слова: равновесие жидкость—пар, метилацетат—метанол, этилацетат—этанол, бромид 1,3диметил-2-фенилимидазолиния, двойные азеотропные системы, солевая ректификация **DOI:** 10.31857/S0044453721120086

Процессы экстрактивной дистилляции позволяют разделить неидеальные смеси, включая азеотропы с минимальной или максимальной температурой кипения, а также смеси с низкой относительной летучестью, например, системы, состоящие из целевых и побочных продуктов тонкого и основного органического синтеза [1]. Одним из видов экстрактивной дистилляции, в котором в качестве разделяющих агентов используются соли, является солевая ректификация [2]. Опубликованы многочисленные данные о влиянии неорганических солей на равновесие жидкость-пар в двойных и тройных азеотропных системах, в том числе для разрушения соответствующих азеотропов [2]. С начала 2000-х годов в лабораторной практике разделения азеотропных смесей экстрактивной дистилляцией наиболее часто стали использоваться имидазолиевые, пиридиниевые, пирролидиниевые и фосфониевые соли с различными анионами, относящиеся к так называемым "ионным жидкостям при комнатной температуре", при этом наиболее распространенными в применении являются имидазолиевые соли. Одними из продуктов органического синтеза является другой тип азотсодержащих гетероциклических соединений — производные имидазолина и его четвертичные соли — соли имидазолиния. Известно, что некоторые имидазолины и имидазолиниевые соли являются промышленными продуктами и широко используются в различных отраслях, например, в качестве ингибиторов кислотной коррозии, а также поверхностно-активных и антибактериальных веществ.

Ранее нами установлена возможность использования хлорида 1,3-бис (2,4,6-триметилфенил)имидазолиния ($T_{пл} = 283-284^{\circ}$ С), который не может быть отнесен к ионным жидкостям, для разделения двойной азеотропной системы ацетон-метанол [3]. Кроме того, нами также определены минимальные концентрации 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолина (на основе жирных кислот таллового масла) и его четвертичных солей – хлорида и тетрафторбората 1-гидроксиэтил-2-алкенил-3-бензил-2-ими дазолиния для разрушения азеотропов в системах ацетон-метанол, метилацетат-метанол, этилацетат-этанол и хлороформ-метанол [4].

Цель работы — изучение возможности применения имидазолиниевой соли, на примере бромида 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния



для разделения двойных неводных азеотропных систем и определение минимальных концентраций этой соли для разрушения азеотропов. В качестве азеотропных смесей выбраны метилацетат—метанол и этилацетат—этанол, которые применяются в процессах основного и тонкого органического синтеза, а именно при получении компонентов указанных систем, при их исполь-

Таблица 1. Равновесие жидкость-пар в системе метилацетат (1)-метанол (2)-бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (3) при 101.3 кПа

<i>x</i> ₃	x_{l}	y_1	<i>Т</i> , К	<i>x</i> ₃	x_{l}	y_1	<i>Т</i> , К
0	0.000	0.000	337.65	0.05	0.893	0.879	329.25
0	0.196	0.368	330.70	0.05	0.911	0.888	329.45
0	0.296	0.450	328.95	0.1	0.195	0.394	332.20
0	0.395	0.518	327.95	0.1	0.290	0.491	330.25
0	0.496	0.574	327.30	0.1	0.399	0.581	329.05
0	0.598	0.628	327.05	0.1	0.499	0.642	328.30
0	0.669	0.668	327.00	0.1	0.591	0.695	328.20
0	0.701	0.682	327.10	0.1	0.696	0.756	328.40
0	0.801	0.759	327.30	0.1	0.800	0.825	328.75
0	0.902	0.850	328.20	0.1	0.906	0.908	329.85
0	1.000	1.000	330.15	0.2	0.199	0.401	344.95
0.05	0.198	0.395	331.20	0.2	0.297	0.513	341.60
0.05	0.292	0.481	329.40	0.2	0.388	0.611	339.10
0.05	0.395	0.554	328.35	0.2	0.493	0.701	336.20
0.05	0.491	0.610	327.65	0.2	0.599	0.776	334.75
0.05	0.601	0.679	327.60	0.2	0.661	0.815	334.95
0.05	0.692	0.726	327.70	0.2	0.802	0.881	335.20
0.05	0.796	0.799	328.15	0.2	0.910	0.924	335.90

зовании в качестве реагентов и растворителей, либо образовании в качестве побочных продуктов, например, в синтезе поливинилового спирта. Неорганические соли и ионные жидкости с имидазолиевым катионом неоднократно использовались для разделения этих смесей [5-20]. Выбор в качестве разделяющего агента бромида 1.3-диметил-2-фенилимидазолиния объясняется тем, что его температура плавления, по данным [21], много меньше температуры используемой нами ранее имидазолиниевой соли – 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния для разделения азеотропной смеси ацетон-метанол [3], а также другим, не менее важным обстоятельством - доступностью реагентов и относительной простотой его синтеза [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Абсолютизацию растворителей проводили по стандартным техникам [22]: этилацетат ("ч.д.а.", 99.5%) и метилацетат ("х.ч.", 99.9%) перегоняли над P₂O₅, а метанол ("х.ч.", 99.6%) и этанол ("х.ч.", 96%) сушили кипячением в присутствии магния и йода. После абсолютизации растворители хранили над молекулярными ситами ЗА. Синтез имидазолиниевой соли осуществляли по методу, опубликованному в [21]. На первой стадии из *N*,*N*-диметилэтилендиамина и бензальдегида был синтезирован 1,3-диметил-2-фенилимидазолидин, из которого, на второй стадии, окислением *N*-бромсукцинимидом в глиме, получен бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния, который представлял собой жидкость – масло с желтоватым оттенком (как и в [21] при содержании воды 0.13%). Структура и чистота синтезированной имидазолиниевой соли доказана методом ¹Н ЯМР-спектроскопии (спектр ЯМР ¹Н, δ, м. д.: 7.25–7.35 м (5Н, Н_{Аг}), 4.35 с (4Н, СН₂), 3.1 с (6Н, СН₃)), а также элементным анализом (Найдено, %: С 51.69; Н 6.04; N 31.26. С₁₁Н₁₅N₂Вг. Вычислено, %: С 51.78; Н 5.93; N 31.32; Вг 10.98). Спектр ЯМР ¹Н зарегистрирован на приборе Bruker Avance DRX500 (500 МГц) в растворе CDCl₃. Имидазолиниевую соль перед использованием сушили в вакууме в течение 24 ч при температуре 343.15 К. Содержание воды в растворителях (менее 0.1%) и бромиде 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (менее 0.06%) определяли титрованием по методу Карла Фишера. Составы исследуемых тройных систем готовили весовым методом, как показано нами для ранее изученной смеси ацетон-метанол-хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния [3]. Влияние имидазолиниевой соли на парожидкостное равновесие и разрушение азеотропов в рассматриваемых системах исследовано при 101.3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее

Таблица 2. Равновесие жидкость-пар в системе этилацетат (1)-этанол (2)-бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (3) при 101.3 кПа

<i>x</i> ₃	x_1'	<i>y</i> ₁	<i>Т</i> , К	<i>x</i> ₃	x_1	<i>y</i> ₁	<i>Т</i> , К
0	0.000	0.000	351.45	0.20	0.142	0.309	349.25
0	0.150	0.247	347.45	0.20	0.253	0.437	347.40
0	0.251	0.375	346.15	0.20	0.348	0.508	346.25
0	0.349	0.445	345.55	0.20	0.444	0.572	346.35
0	0.450	0.499	345.10	0.20	0.543	0.627	346.30
0	0.547	0.549	344.95	0.20	0.656	0.679	346.80
0	0.650	0.605	345.15	0.20	0.739	0.735	347.20
0	0.741	0.665	345.60	0.20	0.844	0.825	347.85
0	0.850	0.773	346.80	0.20	0.951	0.936	348.15
0	0.949	0.907	348.75	0.25	0.147	0.359	352.75
0.05	0.144	0.289	348.25	0.25	0.257	0.495	350.35
0.05	0.247	0.410	347.00	0.25	0.351	0.577	348.60
0.05	0.353	0.489	345.80	0.25	0.454	0.644	348.55
0.05	0.452	0.549	345.75	0.25	0.541	0.682	348.90
0.05	0.545	0.597	345.80	0.25	0.649	0.731	349.20
0.05	0.652	0.655	345.95	0.25	0.742	0.786	349.90
0.05	0.736	0.692	346.70	0.25	0.856	0.878	350.40
0.05	0.845	0.785	347.05	0.25	0.956	0.958	351.75
0.05	0.956	0.923	348.00				

при изучении равновесия жидкость—пар и при определении давления пара в двойных и тройных системах, содержащих нитрат тетрабутиламмония [23], хлорид 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолиния [3], а также 1-гидроксиэтил-2-алкенил-2-имидазолин и его четвертичные соли [4]. Мольные доли растворителей в газовой и жидкой фазах определяли с помощью газовой хроматографии (объем пробы пара 0.5 мкл) на хроматографе Agilent 7890A (условия: пламенноионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м \times 0.25 мм $\times \times$ 0.25 мкм); газ-носитель — аргон, скорость потока 30 см³/мин). Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям растворителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2 приведены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в тройных системах бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния—метилацетат—метанол и бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния этилацетат—этанол.

Установлено, что для разделения азеотропных систем метилацетат-метанол и этилацетат-этанол необходима концентрация бромида 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (в мольных долях) не менее 0.2 и 0.25, соответственно. В табл. 3 для сравнения приведены также литературные данные о минимальных концентрациях ионных жилкостей на основе имидазолиевых солей для разрушения азеотропов в исследуемых системах. Из данных табл. 3 видно, что бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния показал большую эффективность разделения рассматриваемых азеотропных систем на компоненты по сравнению с некоторыми имидазолиевыми солями (с точки зрения минимальной концентрации соли для разрушения азеотропов). Как правило, эффективность разделения



Рис. 1. Равновесие жидкость-пар в системе метилацетат (1)-метанол (2)-бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (3) при 101.3 кПа: - \blacklozenge -, $x_3 = 0; -\bigcirc$ -, $x_3 = 0.05; -+-, x_3 = 0.1; -<math>\blacksquare$ -, $x_3 = 0.2$. Мольная доля метилацетата (x'_1) в пересчете на бессолевую основу.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021



Рис. 2. Равновесие жидкость—пар в системе этилацетат (1)—этанол (2)—бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния (3) при 101.3 кПа: - ϕ -, $x_3 = 0$; - \circ -, $x_3 = 0.05$; -+-, $x_3 = 0.2$; - \blacksquare -, $x_3 = 0.25$. Мольная доля этилацетата (x'_1) в пересчете на бессолевую основу.

объясняется не столько размерами катиона и аниона разделяющего агента, сколько сродством к одному из компонентов азеотропной смеси, высаливающим эффектом (в данном случае по отношению к метилацетату и этилацетату), а также преимущественным образованием за счет водородных связей соответствующих комплексов на основе сольватированных ионов разделяющего агента со спиртом, а не с высаливаемым компонентом азеотропной смеси [5, 12, 17]. Таким образом, впервые для разделения компонентов азеотропных смесей метилацетат—метанол и этилацетат—этанол был использован бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния.

	Азеотроп	Азеотропная смесь			
Ионная жидкость (разделяющий агент)	EtOAc – EtOH	MeOAc –MeOH			
	Мольная доля и	Мольная доля ионной жидкости			
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	0.5 [13]				
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия	0.5 [13]				
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-диметил-3-октилимидазолия		>0.4 [9]			
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия		>0.4 [9]			
Диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия		0.034 [8]			
Диэтилфосфат 1-этил-3-метилимидазолия		0.039 [8]			
Дибутилфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия		0.041 [8]			
Ацетат 1-этил-3-метилимидазолия	>0.1 [14]	>0.087 [10]			
Трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	>0.20 [16]	>0.129 [7]			
Гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия		>0.28 [12]			
Бромид 1,3-диметил-2-фенилимидазолиния	0.25	0.2			

Таблица 3. Минимальные концентрации некоторых ионных жидкостей с имидазолиевыми и имидазолиниевым катионами для разрушения азеотропных смесей этилацетат-этанол и метилацетат-метанол

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 141. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020
- 2. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. Л.: Химия, 1969. 164 с.
- Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Феофанова М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 958.
- Феофанова М.А., Софронова Ю.И., Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия. 2020. № 4. С. 63.
- Dhanalakshmi J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 3. P. 560. https://doi.org/10.1021/je300886k
- Dhanalakshmi J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 379. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.005
- Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 3. P. 915. https://doi.org/10.1021/je600518s
- Cao J., Yu G., Chen X. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 2. P. 816. https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00852
- 9. *Shang W., Cui X., Yu X. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 473. P. 90.
- https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.031
 10. Cai J., Cui X., Zhang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 2. P. 282.
- https://doi.org/10.1021/je100932m
- 11. Winnert J.M., Janakey Devi V.K.P., Brennecke J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 50. P. 22633. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05760
- Cai J., Cui X., Zhang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 6. P. 2884. https://doi.org/10.1021/je2000588

- 13. Andreatta A.A., Charnley M.P., Brennecke J.F. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. № 12. P. 3435. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01175
- Li R., Cui X., Zhang Y. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. № 3. P. 911. https://doi.org/10.1021/je200869q
- 15. Xu Y., Li T., Peng C., Liu H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 36. P. 9038. https://doi.org/10.1021/acs.jecr.5b01325
- 16. Orchilles A.V., Miguel P.J., Vercher E., Martinez-Andreu A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 6. P. 2325. https://doi.org/10.1021/je700322p
- 17. *Dhanalakshmi J., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. № 46. P. 16396. https://doi.org/10.1021/ie402854k
- Li Q., Zhang J., Lei Z. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 2. P. 193. https://doi.org/10.1021/je800175s
- Li Q., Zhang J., Lei Z. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 19. P. 9006. https://doi.org/10.1021/ie8017127
- Zhang Z., Wu K., Zhang Q. et al. // Fluid Phase Equilib. 2017. V. 454. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.09.016
- Jurcik V., Wilhelm R. // Green Chem. 2005. V. 7. № 12. P. 844. https://doi.org/10.1039/b511062a
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. М.: Мир, 1976. 541 с. [А. J. Gordon and R. A. Ford, *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* (Wiley, New York, 1972)].
- 23. *Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 1. P. 207. https://doi.org/10.1021/je700512a

= КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ =

УДК 547.821.3: 544.623.032.73

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ бис-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИХ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2021 г. О. Е. Журавлев^{*a*,*}

^а Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия *e-mail: pifchem@mail.ru Поступила в редакцию 14.10.2020 г. После доработки 28.03.2021 г. Принята к публикации 31.05.2021 г.

Проведены исследования электропроводности ряда ионных жидкостей на основе *бис*-четвертичных солей 3-метилпиридиния с неорганическими анионами в ацетонитриле. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимости (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG) в растворах. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Установлено, что бромиды *бис*-четвертичных солей 3-метилпиридиния более ассоциированы в растворе, чем гексафторфосфаты и тетрафторбораты.

Ключевые слова: ионные жидкости, *бис*-четвертичные соли пиридиния, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721120244

Большой интерес к такому классу соединений как ионные жидкости (ИЖ) вызван тем, что ИЖ обладают целым комплексом таких свойств как низкое давление насыщенного пара, высокая ионная проводимость, негорючесть, хорошая сольватирующая способность [1-3]. В последнее время можно заметить резко возрастающий интерес по использованию ионных жидкостей в области электрохимических исследований, для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. [4-6].

Тенденция к агрегации ионных жидкостей в растворах зависит от молекулярного объема, структуры и природы как катиона, так и аниона, а также от концентрации электролита [7]. На свойства ИЖ и их растворов также оказывают влияние супрамолекулярные структуры, образование которых возможно за счет межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим нелегко предсказать физико-химические свойства каждой конкретной ИЖ, поскольку на них оказывает влияние целый комплекс факторов. Важность знаний о молярной проводимости и ионной ассоциации ионных жидкостей служит мотивом для обширных кондуктометрических исследований ИЖ, в основном в смесях с молекулярными растворителями в широком диапазоне концентраций. Результаты показывают, что структура катиона и аниона в составе ионных жидкостей сильно влияет на ионную ассоциацию и молярную электропроводность при бесконечном разбавлении. Таким образом, на сегодняшний день изучение зависимостей электропроводности от концентрации для растворов ИЖ в молекулярных растворителях — актуальная задача.

Цель данной работы — изучение электропроводности растворов *бис*-четвертичных пиридиниевых ионных жидкостей с неорганическими анионами, а также процессов их ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [8]. Схема синтеза представлена ниже:



где n = 2 - 4.

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler-Toledeo при термостатировании 25 ± 0.1 °C в ацетонитриле. Ацетонитрил марки "ч.д.а." предваосушали путем кипячения рительно И последующей перегонки над Р₄О₁₀. Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (1-3) \times 10^{-8}$ См см⁻¹). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаше всего являются примесями в ионных жилкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°С до постоянной массы. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

Методом Ли–Уитона рассчитывали константы ионной ассоциации, предельную молярную электрическую проводимость (λ_0) и энергию Гиббса ассоциации (ΔG). Зависимость молярной электропроводности от концентрации природы электролита и растворителя в общем случае можно выразить в виде [9]:

$$\lambda = f(c,\varepsilon,\eta,T,K_{\rm a},\lambda_0,R),\tag{1}$$

где c — молярная концентрация электролита, моль/л; ε — диэлектрическая проницаемость среды, R — параметр наибольшего сближения ионов в растворе, Å, K_a — константы ионной ассоциации, л/моль.

В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе ацетонитрила может быть выражен следующими равновесиями:

$$K^{2+}(CH_{3}CN)_{m} + X^{-}(CH_{3}CN)_{n} \xleftarrow{K_{a}^{1}}$$

$$\xleftarrow{K_{a}^{1}} K^{2+}...CH_{3}CN...X^{-} + (n + m - 1)CH_{3}CN,$$

$$K^{2+}...CH_{3}CN...X^{-} + X^{-}(CH_{3}CN)_{n} \xleftarrow{K_{a}^{2}}$$

$$\xleftarrow{K_{a}^{2}} X^{-}...CH_{3}CN...K^{2+}...CH_{3}CN...X^{-} + (n - 1)CH_{3}CN,$$

$$X^{-}...CH_{3}CN...K^{2+}...CH_{3}CN...X^{-} \xleftarrow{K_{a}^{2}}$$

$$\xleftarrow{K_{a}^{2}} X^{-}...K^{2+}...CH_{3}CN...X^{-} + 2CH_{3}CN.$$

Таким образом, константа ассоциации будет равна сумме: $K_a^1 + K_a^2 + K_a^3$.

Для определения константы ионной ассоциации, предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовали уравнение Ли–Уитона [10—12] в модификации Петибриджа [13] и второе приближение теории Дебая—Хюккеля:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3] - \frac{\rho k}{1 + t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{t}{12} \right] \right\},$$
(2)

где λ – молярная электропроводность (ЭП) электролита, См см² моль⁻¹; λ_0 – предельная молярная ЭП, α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q, q$ – критическое расстояние Бьеррума, м;

$$q = \frac{[z_+ z_-]e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT} = 16681.01643 \times 10^{-8} \epsilon T$$
 (3)
(для II–I-электролита).

Значение параметра Дебая для II–I-электролита определяется выражением [13]:

$$k = \sqrt{\frac{2N_{\rm A}e^2c\alpha\sum z_i^2 n_i}{1000\varepsilon\varepsilon_0 kT}} = 123.02544 \times 10^8 \sqrt{\frac{c\alpha}{\varepsilon T}},$$
 (4)

где c — молярная концентрация раствора электролита, моль/л; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 — электрическая

ЖУРАВЛЕВ

1 nooca								
N⁰	Катион	Анион	λ_0	K _a	$-\Delta G$			
1	H ₃ C	PF_6^-	281 ± 4	147 ± 9	12.4			
2	\mathbb{N}^+ (CH ₂) ₂ - \mathbb{N}^+	BF_4^-	356 ± 8	158 ± 7	12.5			
3	CH ₃	Br	255 ± 6	290 ± 5	14.0			
4	H ₃ C	PF_6^-	277 ± 4	105 ± 4	11.5			
5	$N^{+}-(CH_{2})_{3}-N^{+}$	BF_4^-	362 ± 7	131 ± 5	12.1			
6	CH ₃	Br	272 ± 8	483 ± 11	15.3			
7	H ₃ C	PF_6^-	307 ± 4	55 ± 5	9.9			
8	$N^{+}-(CH_{2})_{4}-N^{+}$	BF_4^-	387 ± 6	122 ± 4	11.9			
9	CH ₃	Br ⁻	198 ± 4	214 ± 5	13.3			

Таблица 1. Предельные молярные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), константы ионной ассоциации (K_a , л/моль), энергии Гиббса ассоциации (ΔG , кДж/моль) изученных соединений

постоянная равная $8.85419 \times 10^{-12} \text{ м}^{-3} \text{ кг}^{-1} \text{ c}^4 \text{ A}^2$; k – постоянная Больцмана равная 1.38065×10^{-23} Дж/К; T – абсолютная температура, К;

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0},\tag{5}$$

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η – вязкость растворителя, Па с; $C_n = f(k, R)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [13]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов R учитывали возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [11].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции F и нахождению неизвестных параметров K_a и λ_0 [10]:

$$F = \sum_{i=1}^{n} (\lambda_i^{\text{reop}} - \lambda^{\text{эксп}})^2.$$
 (6)

Задача поиска неизвестных параметров (K_a и λ_0) заключается в решении системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и средних ионных коэффициентов активности.

Для максимальной средней ионной концентрации электролита, предложенной в работе [12], можно записать $C_{\text{max}}^i = 9.1 \times 10^{-15} (\epsilon T)^3$. Исходя из этого, при проведении расчетов использовали кондуктометрические данные в области концентраций 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [10]. Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Квантово-химические расчеты структуры катионов в ионных жидкостях проведены путем оптимизации по всем параметрам на уровне B3LYP в базисе 6-31G(*d*,*p*) с использованием программы GAMESS/Firefly [14, 15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов появляются новые заряженные частицы, участвующие в переносе заряда, и соотношение между различными ионами уже не будет стехиометрическим и кратным. Заложенное в уравнение Ли-Уитона рассмотрение индивидуального распределения ионного окружения относительно центрального иона при расчете релаксационного и электрофоретического эффектов торможения позволяет при описании нестехиометрических смесей различных ионов определить их индивидуальные параметры в соответствии с принятой теоретической моделью электропроводности. В случае адекватности теоретического описания оптимизированные параметры должны соответствовать значениям, найденным другими методами, в частности посредством использования экспериментальных чисел переноса ионов. Для изучения процессов ассоциации в растворах, прежде всего, необходимо установить концентрационные зависимости эквивалентной ЭП от концентрации.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов *бис*-четвер-

том 95

№ 12

2021



Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов *бис*-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25° C; n = 2 (1), 3 (2) и 4 (3).

тичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается (рис. 1). Ионы противоположного знака в растворе ионной жидкости, по-видимому, образуют относительно стабильные агрегаты (нейтральные подсистемы), которые не могут быть проводниками заряда. Аналогичная зависимость наблюдается для водных растворов электролитов. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат *бис*-1,4-(3-метилпиридиний) бутан, а наименьшей — тетрафторборат *бис*-1,3-(3-метилпиридиний) пропан. Значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 150— 310 См см² моль⁻¹.

Для гексафторфосфатов как и для тетрафторборатов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния характерна схожая зависимость эквивалентной ЭП растворов от концентрации (рис. 2). Однако следует отметить, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась незначительно выше, чем тетрафторборатов. При концентрации 6 ммоль/л значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 190–285 См см² моль⁻¹. Такой эффект может быть связан с тем, что электростатические взаимодействия органического катиона с гексафторфосфат-анионом затруднены в связи с достаточно большим радиусом последнего. Кроме того, образование водородных связей при увеличении размера аниона также затруднено. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [16, 17] влиянием размера аниона на прочность образования водородных связей с катионом в ионных жидкостях: при увеличении размера аниона энергия водородных связей уменьшается.



Рис. 2. Зависимости эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов *бис*-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25° C; n = 2 (1), 3 (2) и 4 (3).

Для сравнения нами была изучена электропроводность растворов бромидов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния (рис. 3), которые были прекурсорами для получения ионных жидкостей. Электропроводность их растворов в данном концентрационном интервале значительно ниже по сравнению с гексафторфосфатами и тетрафторборатами.

По результатам молекулярно-динамических исследований [18] было установлено, что апротонные растворители такие как ацетонитрил, сильнее взаимодействуют с легко поляризуемы-



Рис. 3. Зависимости эквивалентной ЭП растворов бромидов *бис*-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25°C; n = 2(1), 3(2) и 4(3).

2021



Рис. 4. ИК-спектры гексафторфосфата (1), бромида (2) и тетрафторбората (3) бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана.

ми ионами (например, PF₆) по средствам ион-дипольных взаимодействий. Напротив, бромидион из-за его меньшего размера и большей плотности заряда, будет обладать более слабыми взаимодействиями с молекулами растворителя и в большей мере проявлять сильные ион-ион взаимодействия с органическим катионом. Таким образом, значения констант ионной ассоциации для галогенидов выше, чем для тетрафторборатов и гексафторфосфатов с одноименным катионом. Данная закономерность хорошо прослеживается в таблице 1. Для гексафторфосфатов, где анион наиболее поляризуем, характерны более сильные ион-дипольные взаимодействия, что приводит к снижению констант ассоциации в растворе. Таким образом, склонность к ассоциации с одноименным катионом убывает в ряду $Br^- > BF_4^- > PF_6^-$. Схожие результаты получены при изучении электропроводности разбавленных растворов имидазолиевых ионных жидкостей в ацетонитриле [7, 19], а также аммониевых ИЖ в других растворителях [20, 21]. Как уже отмечалось выше, бо́льшие значения констант ассоциации для бромидов могут быть следствием образования более прочных межмолекулярных водородных связей между органическим катионом и бромид-анионом, а также с более сильным электростатическим взаимодействием. Для подтверждения данной гипотезы нами были записаны ИК-спектры бромида, гексафторфосфата и тетрафторбората бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана (рис. 4). В области валентных колебаний С-Н-связей ароматического кольца (3100-3020 см⁻¹) наблюдается смещение полосы поглощения в длинноволновую область,

что обусловлено увеличением длин связей С–Н за счет участия атомов Н в водородном связывании с бромид-анионом. Для бромида *бис*-1,3-(3метилпиридиний) пропана это смещение максимально, что указывает на наибольшую энергию водородного связывания. К аналогичным выводам пришли авторы работы [22].

Следует также отметить, что независимо от природы аниона, соединения с мостиком из трех атомов углерода в органическом катионе обладают наименьшей эквивалентной ЭП в изученном концентрационном диапазоне. Такой эффект может быть связан с особенной молекулярной структурой катиона бис-1,3-(3-метилпиридинийпропана, которая снижает его подвижность в растворе. Проведенные квантово-химические расчеты геометрии катионов (рис. 5), входящих в состав изученных ионных жидкостей, показывают, что катион бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана имеет отличное от других пространственное строение, а именно расположение двух циклических фрагментов 3-метилпиридина под углом 115° друг к другу, т.е в цис-конфигурации. Такая структура катиона способствует большему сближению с анионом, что приводит к увеличению энергии взаимодействия ионной пары за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. Из данных табл. 1 видно, что наибольшей константой ассоциации из изученных соединений обладает бромид бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропан.

Для всех исследованных соединений интервал величин энергии Гиббса ассоциации составляет от –9.9 до –15.3 кДж/моль. Сопоставляя значе-



Рис. 5. Оптимизированные структуры катионов *бис*-четвертичного 3-метилпиридиний этана (а), пропана (б) и бутана (в).

ния констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что самая ассоциированная ионная жидкость, из изученных нами бромид *бис*-1,3-(3-метилпиридиний) пропана.

выводы

Таким образом, при исследовании электропроводности ряда ионных жидкостей на основе бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния с неорганическими анионами в ацетонитриле установлено, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась выше, чем тетрафторборатов и бромидов. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Склонность к ассоциации с одноименным катионом в растворах ацетонитрила убывает в ряду $Br^- > PF_4^- > PF_6^-$; наименьшей электропроводностью обладают соединения с бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропанкатионом вследствие особенностей его молекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508. https://www.doi.org/10.1021/cr1003248
- Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K.I., Kuwabata S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. №. 11. P. 1196. https://www.doi.org/10.5772/52597
- 3. *Patel D.D., Lee J.M.* // Chem. Rec. 2012. V. 12. № 3. P. 329. https://www.doi.org/10.1002/tcr.201100036
- Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265. https://www.doi.org/10.1039/B607329H
- 5. *Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122. https://www.doi.org/10.3390/ijms15058122
- Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1048. https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.054

- Kalugin O.N., Voroshylova Iu.V., Riabchunova A.V. et al. // Electrochimica Acta. 2013. V. 105. P. 188. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140
- Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969. https://www.doi.org/10.1134/S1070363216120069
- 9. *Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. //* Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
- 10. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. https://www.doi.org/10.1039/F29787400743
- 11. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. https://www.doi.org/10.1039/F29787401456
- 12. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. https://www.doi.org/10.1039/f29797501128
- Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid.1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368.
- https://www.doi.org/10.1039/F19807600368
- 14. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. https://www.doi.org/10.1002/jcc.540141112

- 15. Alex A. Granovsky, PC GAMESS/Firefly version 8.1, URL: http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
- 16. Sastry N.V., Vaghela N.M., Macwan P.M. et al. // J. Colloid and Interface Science. 2012. V. 137. № 1. P. 52. https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.077
- Jan R., Rather G.M., Bhat M.A. // J. Solution Chem. 2013. V. 42. P. 738. https://www.doi.org/10.1007/s10953-013-9999-4
- Hanke C.G., Atamas N.A., Lynden-Bell R.M. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 107. https://doi.org/10.1039/b109179b
- Журавлев О.Е. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 226. https://www.doi.org/10.1134/S0036024421020308
- 20. *Ramsauer B., Meier M.M., Neueder R. et al.* // J. Acta Chim. Slov. 2009. V. 56. P. 30.
- 21. *Das D., Das B., Hazra D.K.* // J. Solut. Chem. 2003. V. 32. P. 77. https://www.doi.org/10.1023/A:1022648916138
- Gao Y., Zhang L., Wang Y. et al. // J. Phys. Chem. B 2010.
 V. 114. P. 2828. https://www.doi.org/10.1021/jp910528m
_____ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ____ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ ____

УДК 541.138

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2021 г. Ю. Г. Чирков^{*a*,*}, В. И. Ростокин^{*b*}, О. В. Корчагин^{*a*}, В. Н. Андреев^{*a*}, В. А. Богдановская^{*a*,**}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия ^b Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), 115409 Москва, Россия

*e-mail: olga.nedelina@gmail.com; **e-mail: bogdanovsk@mail.ru Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 27.04.2021 г. Принята к публикации 26.05.2021 г.

Представлено упрощенное модельное описание процесса разряда литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Положительный электрод ЛКА представлен как монопористая среда, характеризуемая двумя параметрами – пористостью и радиусом пор, что позволяет изучать процесс образования пероксида лития в отдельной поре. Новизна данной работы, отличающая ее от представленных в литературе модельных представлений, заключается в моделировании разрядной кривой ЛКА в широком интервале значений проводимости электролита, содержащего литий. В качестве основных параметров при описании процесса разряда ЛКА рассмотрены плотность тока и проводимость электролита. Исследованы экспериментальные зависимости разрядной емкости ЛКА и электропроводности электролита от концентрации соли лития в апротонной среде. На основании модельных компьютерных расчетов и экспериментальных данных предположены причины, ограничивающие допустимую плотность разрядного тока ЛКА крайне низкими значениями.

Ключевые слова: разряд литий-кислородного аккумулятора, положительный электрод, монопористая модель активного слоя электрода, компьютерное моделирование, плотность тока, проводимость электролита

DOI: 10.31857/S0044453721120062

Значительный интерес к созданию литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) — перспективного литиевого источника тока нового поколения получил новый импульс в 1996 г. после публикации [1], в которой было предложено заменить водный электролит на неводный. Поскольку литий неустойчив в воде, основное направление развития ЛКА в настоящее время — создание систем с апротонными электролитами.

Теоретическая плотность энергии ЛКА составляет ~3500 Вт ч/кг, что, в частности, значительно превосходит характеристики ставших уже традиционными и получивших широкое распространение литий-ионных аккумуляторов [2–4]. Однако в настоящее время достигаемые величины разрядной емкости и плотности энергии ЛКА далеки от теоретических значений. Ключевая проблема ЛКА – высокие перенапряжения процессов разряда и заряда, что не только ограничивает энергетические характеристики системы, но и ускоряет деградацию электролита и электродных материалов. С целью снижения перенапряжений при работе ЛКА обычно используют крайне низкие величины плотности тока (десятые доли мА/см²) [4—6], что увеличивает время получения требуемой мощности и последующего заряда устройства.

Процесс разряда ЛКА, исследование которого составляет предмет настоящей работы, сопровождается заполнением пор активного слоя (АС) положительного электрода (далее будем называть его катодом) нерастворимым и неэлектропроводным веществом — пероксидом лития Li_2O_2 [3, 7], являющимся конечным продуктом сложной реакции восстановления кислорода в апротонном электролите [8, 9]. Образующийся пероксид лития блокирует поверхность электрода и затрудняет дальнейшее поступление кислорода в поры его АС [10, 11]. В результате этого процесс образования Li₂O₂ осуществляется только в тонком поверхностном слое пор, что приводит к получению низких значений емкости из расчета на единицу поверхности катода. Ввиду малой толщины слоя, в котором совершается генерация пероксида лития, концентрацию ионов лития здесь обычно принято считать практически постоянной [12].

Хотя в качестве основных факторов, лимитирующих разрядные характеристики, обычно рассматриваются пассивация поверхности катода и скорость диффузии кислорода [10], в ряде работ показано, что концентрация электролита также оказывает влияние на параметры ЛКА [13, 14]. Авторы [13], проводившие измерения в электролите LiTFSI/тетраглим, регистрировали увеличение емкости ЛКА с ростом концентрации соли до 0.4 М. Однако дальнейший рост концентрации LiTFSI в тетраглиме сопровождался снижением емкости, несмотря на увеличение электропроводности раствора. В работе [14] отмечалось замедление роста емкости ЛКА с увеличением концентрации электролита от 0.5 до 0.75 М, которое было объяснено снижением коэффициента диффузии кислорода вследствие увеличения вязкости электролита. При этом, как отмечено в [13], в электролите с высокой вязкостью также можно ожидать снижение скорости адсорбции и десорбции ионов лития. Характер зависимости емкости ЛКА от проводимости может изменяться в зависимости от природы соли лития и растворителя и условий проведения разряда. В работе [15] при использовании электролита LiNO₃/диметилацетамид была получена прямая зависимость O(C) в широком интервале концентраций соли (0.5–5 M). По заключению авторов, высокое содержание ионов NO₃⁻ способствует сольватации Li⁺, повышая растворимость интермедиата восстановления кислорода LiO2. Эти эффекты приводят к росту осадка Li₂O₂ в виде крупных торроидальных частиц, которые в меньшей степени блокируют поры по сравнению с осадком пленочной структуры, образующимся при низких концентрациях LiNO₃. Как справедливо отмечают авторы [14], влияние концентрации соли лития и природы растворителя на характеристики ЛКА, – важнейшие факторы, которые в настоящее время исследованы недостаточно глубоко.

В ряде ранних работ по моделированию процесса разряда ЛКА авторы пренебрегали влиянием потерь напряжения, обусловленных транспортом ионов лития [12, 16], поскольку концентра-(обычно ~1 ния лития M) значительно превосходит концентрацию кислорода в апротонном электролите (~10⁻³ М) [17]. Однако в лальнейшем были разработаны модели, напрямую учитывающие параметры, характеризующие транспорт ионов лития [18]. Вместе с тем, до настоящего времени не проводилось моделирования разрядной кривой ЛКА в условиях определяющего влияние концентрации катионов лития на разрядные характеристики. При этом особый интерес представляет анализ взаимосвязи допусти-

мой плотности разрядного тока и проводимости электролита. В настоящей работе предпринята попытка такого анализа в рамках модели монопористой структуры АС катода [11, 17, 19-21]. Принимаем, что в АС имеется набор извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Таким образом, фактически мы имеем возможность рассматривать процессы, идущие в отдельной поре. Кислород (или воздух) поступает в АС с его фронтальной поверхности, граничащей с газовой фазой. С тыльной стороны поверхности АС из межэлектродного пространства в него поступают ионы лития. Для проведения расчеиспользовали предложенный TOB в [22] упрощенный вариант теоретического описания процесса разряда ЛКА, в котором задействованы плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите. Основная цель последующих компьютерных расчетов и экспериментальных исследований — установление ограничений, которые не позволяют проводить процесс разряда ЛКА при величинах плотности тока, превышающих значение ~ 10^{-4} A/см², используемое в большинстве работ по ЛКА [4, 23, 24].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

Рассматривается монопористая структура AC катода, в которой g_0 — начальная пористость, r_0 — начальный радиус пор, L — толщина AC катода. Главные расчетные величины (их зависимость от координат x и времени t_p) — концентрация кислорода в электролите C_{O_2} , радиус пор r и пористость g. Последние две величины, как это уже отмечалось, также меняются со временем, так как поры постепенно заполняются молекулами пероксида лития.

Уравнения с размерными величинами

Проникновение кислорода в устье поры (x = 0) и его постепенный расход на образование пероксида лития описывает уравнение диффузионного типа:

$$d(gC_{0_2})/dt_p = d(DdC_{0_2}/dx)/dx - \pi j/nF.$$
 (1)

В правой части уравнения (1) первый член – приход кислорода за счет диффузии, второй – расход кислорода, идущего на образование пероксида лития. Граничные условия для уравнения (1): при x = 0 (вход кислорода в АС катода) приведенная концентрация $c = C_{O_2}/a = 1$ (a – растворимость кислорода в электролите), при x = L (тыльная сторона АС катода) dc/dx = 0. Предполагается также, что все поры АС катода заполнены электролитом, и при $t_p = 0$ концентрация кислорода в электролите тождественно равна нулю.

В уравнении (1) D коэффициент диффузии молекул кислорода в электролите, $\pi = 2g/r$ –

удельная поверхность поры, расход электронов на образование молекулы пероксида лития n = 2, F – постоянная Фарадея, j – плотность тока образования пероксида лития (электрохимический процесс). Уравнение для j может быть записано в виде уравнения Тафеля:

$$j = i_0 \exp(-\beta' \eta_{\Im\pi} F/RT), \qquad (2)$$

где β' — коэффициент переноса заряда, i_0 — ток обмена, $\eta_{3\pi}$ — электрохимическое перенапряжение процесса, определяемое уравнением:

$$\eta_{\mathrm{PI}} = V - V_0, \qquad (3)$$

где V — значение напряжения, обусловленное электрохимическими потерями, V_0 — значение равновесного потенциала (2.96 В).

Наряду с электрохимическими потерями, общее снижение напряжения при прохождении тока включает транспортную составляющую, а также омические потери, связанные как с сопротивлением электролита, так и с сопротивлением осадка Li₂O₂. По условиям проведения процесса разряда ЛКА, экспериментально задаваемая плотность тока і (из расчета на геометрическую поверхность положительного электрода) полагается постоянной. Согласно [10], в области низких плотностей тока (~0.1 мА/см²), влиянием транспортных потерь можно пренебречь, а основной причиной падения напряжения ЛКА является пассивация поверхности положительного электрода (блокировка электронно-доступных участков) осадком Li₂O₂, что также вызывает рост электрохимического перенапряжения. Особый случай представляет проведение разряда ЛКА при низких концентрациях соли лития в электролите. До настоящего времени этот случай в работах по теоретическому моделированию процесса разряда ЛКА не рассматривался. Вместе с тем, как будет показано в экспериментальной части, в электролитах с низкой концентрацией Li⁺ фактор проводимости становится определяющим для разрядных характеристик ЛКА.

Основные допущения в данной работе — соответствие общего перенапряжения разряда ЛКА величине $\eta_{\mathfrak{II}}$ и возможность ее расчета с использованием уравнения вида:

$$\eta_{\text{PR}} = -(i/\chi[(\Delta - L)/\Delta + (L - \delta)/\Delta\mu + \delta/\Delta\mu\beta], \quad (4)$$

где *i* — плотность тока, χ , См/см² — удельная проводимость электролита, Δ — толщина межэлектродного пространства ЛКА, *L* — толщина АС катода, δ — толщина граничащей с газовой фазой слоя, в котором в основном совершается процесс генерации пероксида лития. Предполагается последовательное соединение сопротивлений трех областей — части межэлектродного пространства ЛКА, заполненной электролитом с проводимостью, и двух областей, приходящихся на АС като-

да. Во второй и третьей областях ионы лития движутся уже по порам, поэтому здесь величина удельной проводимости электролита снижается. Она становится равной произведению $\chi\mu$, где безразмерный параметр $\mu < 1$.

В формуле (4) присутствует также, кроме μ , и другой безразмерный множитель – $\beta < 1$. Его появление связано с тем, что в третьей области толщиной δ происходит постепенное заполнение пор AC катода пероксидом лития, сопровождающееся пассивацией поверхности электрода. Это обусловливает дополнительный рост перенапряжений в той части AC катода, где, собственно, и совершается процесс разряда. В дальнейшем для упрощения проводимых расчетов будем полагать, что в разряде участвует весь AC катода. Это значит, что $L = \delta$.

Полагаем, что извилистость пор

$$\tau = g^{-1/2},\tag{5}$$

поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах

$$D = D^* g / \tau = D^* g^{3/2}, \tag{6}$$

где D^* — коэффициент диффузии в электролите (растворитель плюс соль лития).

Уравнение для процесса изменения пористости со временем имеет вид:

$$dg/dt_{\rm p} = -(j/nF)M_{{\rm Li}_2{\rm O}_2}/\rho_{{\rm Li}_2{\rm O}_2},$$
 (7)

где $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, см³/моль, — молярный объем, $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, г/моль, — мольная масса и $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, г/см³ — плотность Li₂O₂. Начальное условие для уравнения (5): $g = g_0$ при $t_p = 0$.

Можно показать, что имеется следующая связь пористости g с текущим радиусом пор $r_{\rm p}$:

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_0)^2,$$
 (8)

что приводит к наличию очевидных формул:

$$g = g_0 (r_p/r_0)^{4/3}, \quad r_p = r_0 (g/g_0)^{3/4}.$$
 (9)

Уравнения с приведенными величинами

Перейдем к приведенным величинам, удобным для компьютерных расчетов. В их число входят приведенная концентрация кислорода $c = C_{O_2}/a$, приведенное время $t = t_p D^*(g_0)^{3/2}/L^2$, приведенный радиус пор $r = r_p/r_o$ и приведенная координата z = x/L. Тогда удельная поверхность пор

$$\pi = 2g/r = (2g_0/r_0^{4/3})r^{1/3}.$$
 (10)

Далее можно показать, что совокупность двух уравнений относительно двух искомых величин — приведенной концентрации c(x, t) и приведенно-го радиуса пор r(x, t) — имеет следующий вид:

$$g_0 d(r^{4/3}c)/dt = d(r^2 dc/dz)/dz - (11) - \alpha r^{1/3} c \exp(-\beta \eta_{\rm exp} F/RT),$$

где параметр $\alpha = 2L^2 i_0/aD^*(g_0)^{1/2}Fr_0$. Граничные условия для концентрации c(z = 0) = 1, dc/dz (z = 1) = 0. При t = 0 концентрация кислорода c тождественно равна нулю. Другое описывающее процесс разряда уравнение относительно двух функций – c и r – имеет вид:

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\beta' \eta_{\rm exp}(RT)), \qquad (12)$$

где параметр $\Omega = (M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}) (3L^2i_0/2D^*r_0F).$ При t = 0 приведенный радиус пор *r* тождественно равен 1.

В ходе совместного решения системы уравнений (11) и (12) необходимо также провести вычисление зависимости плотности габаритного тока разряда J (количества электронов, затраченных к данному моменту времени на образование пероксида лития) по формуле:

$$J(t) = (4g_0 L i_0 / r_0) \exp(-\beta' \eta_{\Im} F / RT) \int r^{1/3} c dz.$$
 (13)

Затем проводится оценка зависимости удельной емкости катода *C*, Кл/см², от времени:

$$C(t) = \int (\text{or } t = 0 \text{ до } t = t^*) J(\tau) d\tau,$$
(14)

где приведенное время момента окончания разряда имеет вид:

$$t^* = T/(L^2/D^*(g_0)^{3/2}), \tag{15}$$

T — абсолютное время окончания разряда. В этот момент потенциал V по условиям расчета снижается до максимально допустимого по условиям расчетов значения V = 2 В.

В заключение следует отметить, что в данной работе проведено предварительное теоретическое рассмотрение факторов, ограничивающих допустимые значения токов в условиях максимального влияния ограничений, связанных с переносом Li⁺. В дальнейшем принятые допущения будут уточняться для более полного соответствия экспериментально полученным зависимостям.

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

Растворитель. При расчетах в качестве растворителя солей лития был выбран сульфолан. Для сульфолана растворимость кислорода $a = 1.47 \times 10^{-6}$ моль/см³, а коэффициент диффузии кислорода в растворителе $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$ см²/с [25]. Предполагалось также, что рассматриваются электролиты (сульфолан + соль лития) с тремя значениями удельной проводимости $\chi = 0.001$, 0.01 и 0.1 См/см².

Параметры структуры ЛКА и активного слоя. Толщина межэлектродного пространства ЛКА $\Delta = 0.03$ см (300 мкм), толщина АС катода $L = \delta = 0.0006$ см (6 мкм), начальное (равновесное) значение потенциала межэлектродного пространства, $V_0 = 2.96$ В при i = 0.

Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4} \, \text{A/cm}^2$.

Параметры монопористой структуры активного слоя. Начальная пористость АС монопористого катода $g_0 = 0.7$, начальный радиус пор $r_0 = 4 \times 10^{-6}$ см, проводимость АС катода $\chi\mu$, См/см² ($\mu = 0.1$).

Прочие параметры. При комнатных температурах полагаем, что порядок величины $RT/F = 3 \times 10^{-2}$ В, газовая постоянная $R = 8.314 \times 10^7$ эрг/(моль К), число Фарадея F = 96485 Кл/моль, $M_{\text{Li}_2\text{O}_2}/\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$, см³/моль, — молярный объем, $M_{\text{Li}_2\text{O}_2} = 45.8768$ г/моль — мольная масса и $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2} = 2.3$ г/см³ — плотность Li₂O₂.

Электрохимические параметры. Ток обмена в (2) $i_0 = 10^{-3} \text{ A/cm}^2, \beta' \sim 1.$

Параметр β заслуживает особенного рассмотрения. Аналогично тому, как был введен эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах (формула (6)), будем также считать, что в области толщиной δ AC катода эффективная удельная проводимость имеет вид $\chi\mu\beta$, где безразмерная величина β , в согласии с формулой (6), рассчитывается как

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}.$$
 (16)

Мы полагаем, что проводимость пропорциональна размеру площади сечения пор, которая остается не заполненной пероксидом лития. В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому здесь тождественно $r = r_{\rm p}/r_0 = 1$, но в полностью заполненном пероксидом лития сечении поры, очевидно, $r = r_p/r_0 = 0$. Трудность определения величины r* состоит в том, что в порах, в различных их сечениях, заполнение пероксидом лития неравномерное: наибольшее заполнение у устьев пор, наименьшее – у тыльной стороны АС катода. Расчеты показывают, что в основном процесс образования пероксида лития сосредоточен у устьев пор. Поэтому, чтобы не усложнять расчеты, разумно в качестве характерного радиуса *r** положить такую величину:

$$r^{*}(t) = r(t, x = 0).$$
 (17)

Последнего критерия (формула (17)) мы и будем придерживаться в дальнейшем при проведении расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Представленное теоретическое описание процесса разряд ЛКА показало, что плотность тока iвходит только в формулу (4) в виде дроби i/χ , где

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

 χ — удельная проводимость электролита. Параметры *i* и χ оказываются неразрывно связанными. Их отношение и определяет все габаритные характеристики процесса разряда ЛКА. Ввиду этого мы будем проводить модельные расчеты следующим образом. При постоянной плотности тока *i* = 10⁻⁴ А/см² будем варьировать величину удельной проводимости. Выберем три условных значения проводимости χ = 0.001, 0.01 и 0.1 См/см², которые соответствуют диапазону концентраций соли лития от условно низких до высоких значений. Таким образом, отношение *i*/ χ будет принимать значения: 0.1, 0.01 и 0.001 В.

На рис. 1 представлены зависимости потенциалов разряда ЛКА (V) от времени t при различных значениях проводимости электролита. Согласно экспериментальным данным, процесс разряда ЛКА заканчивается, когда потенциал V достигает величины 2 В [4]. Однако, если учесть затруднения по подаче кислорода в зону реакции, процесс образования пероксида лития может завершиться уже в области перехода горизонтального участка V, t-кривой на рис. 1 в вертикальный участок.

Предложенная теоретическая модель пока не позволяет рассчитать точное значение потенциала, при котором разряд заканчивается, но дает возможность оценить его примерное значение. Будем считать, что проводимость электролита в ЛКА $\chi = 0.1$ См/см² (кривая 2 на рис. 1). Предположим теперь, что разряд ЛКА заканчивается не при потенциале V = 2 В, а при V = 2.7 В. В этом случае емкость оказывается равной величине $C = 1.58 \times 10^{10}$ Кл/см², что на много порядков превосходит обычно получаемые на практике (десятки Кл/см²). Если разряд заканчивается при потенциале 2.8 В, емкость снижается до величины C = 418.49 Кл/см², которая представляется уже разумной.

Разброс в оценке величины емкости объясняется особенностями проведения расчетов. Строго говоря, процесс разряда ЛКА должен быть закончен, если прекращается доступ молекул кислорода в поры АС катода из газовой фазы, если, согласно условию (17), r(t = T, x = 0) = 0. При этом следует отметить, что само понятие радиуса поры, меняющегося во времени, достаточно условно. Области объема поры, незаполненные молекулами пероксида лития, при проведении расчетов объединяются и рассматриваются как пустое пространство, ограниченное радиусом, равным произведению rr₀. Эта произвольная операция представляется вполне допустимой, если степень заполнения сечения пор молекулами Li₂O₂ мала. Однако она может оказаться не вполне корректной при приближении процесса разряда ЛКА к завершению, когда близкие к газовой фазе сечения поры на 90% и выше оказываются закрытыми. Поэтому крайне затруднительно точно опре-



Рис. 1. Зависимости потенциалов ЛКА (*V*, B) от времени (*t*, c) при различных значениях проводимости электролита χ : *I* – 0.01, *2* – 0.1 См/см², врезка – 0.001 См/см². Плотность тока *i* = 1 × 10⁻⁴ A/см².

делить время t окончания разряда (фактическое прекращение подачи кислорода в пору), а, следовательно, и конечные значения потенциала V и удельной емкости C.

Далее будем достаточно произвольно полагать, что при любых принятых нами величинах удельной проводимости ионов лития процесс разряда оканчивается при достижении потенциала V = 2.8 В. Соответствующие зависимости габаритного тока разряда ЛКА (*J*) и емкости *C* от времени представлены на рис. 2 и 3. Необходимо отметить, что при увеличении удельной проводимости электролита на порядок (от 0.01 до 0.1) также примерно на порядок увеличивается и продолжительность процесса разряда ЛКА: от 443.77 до 4786 с.

Малость расчетных времен продолжительности разряда в сравнении с реально наблюдаемыми в экспериментах, объясняется тем, что при расчетах в целях убыстрения счета мы выбирали для плотности тока обмена большое значение $i_0 = 10^{-3}$ А/см². При значительно более малых величинах для i_0 качественная картина изменения во времени главных габаритных параметров ЛКА, как мы убедились в пробных расчетах, сохраняется неизменной.

Зависимости плотности габаритного тока разряда J на рис. 2, как и на рис. 1 носят сложный характер — горизонтальный участок сменяет участок вертикальный. Совокупность формул (3), (13), (15)–(17) позволяют объяснить, почему на J,t-кривых рис. 2 возникает столь резкий излом.



Рис. 2. Зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА (*J*) от времени (*t*, c) при различных значениях проводимости электролита χ : *1* – 0.01, *2* – 0.1 См/см², врезка – 0.001 См/см². Плотность тока *i* = 1 × 10⁻⁴ A/см².

Устья пор (при x = 0, с газовой стороны), согласно формуле (17), достаточно быстро "зарастают" пероксидом лития. По формуле (16), "зарастание" идет по квадратичному закону. При условно больших (близких к 1) значениях параметра β перенапряжение $\eta_{\scriptscriptstyle \mathfrak{I} \mathfrak{I}}$ остается долгое время незначительным. В формуле (13) экспоненциальный множитель практически неизменен и мал, и потому наблюдается лишь медленный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА Ј (горизонтальные участки на кривых рис. 2). Однако при достижении условно малых значений параметра β (меньше и много меньше 1), точнее, при некотором критическом значении параметра $\beta = \beta^*$ перенапряжение η_{эл} становится больше 1, и начинается бурный экспоненциальный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА J (наблюдаются вертикальные участки на кривых на рис. 2).

Рассмотрим теперь рис. 3. При увеличении удельной проводимости ионов лития на порядок (от 0.01 до 0.1 См/см²) при условии, что разряд ЛКА в том и другом случае оканчивается при потенциале V = 2.8 В, емкость ЛКА возрастает от C = 52.46 Кл/см² (кривая *1* на рис. 3) до уже упоминавшейся величины 443.77 Кл/см² (кривая *2* на рис. 3).

Параметр i/χ , как мы уже убедились, (см. формулы (2)–(4)) оказывает решающее влияние на характер габаритных характеристик ЛКА при разряде; i/χ представляет собой примерную начальную величину перенапряжения $\eta_{3\pi}$. Стоящий в формуле (2) множитель экспоненциального характера может начать быстро увеличиваться с ростом $\eta_{3\pi}$. Одновременно начинается и резкое снижение потенциала ЛКА.

Из представленных результатов становится очевидной значимость выбора порядка величины



Рис. 3. Зависимости разрядной емкости ЛКА $(C, \text{Кл/см}^2)$ от времени (t, c) при различных значениях проводимости электролита χ : 1 - 0.01, $2 - 0.1 \text{ См/см}^2$, врезка $- 0.001 \text{ См/см}^2$. Плотность тока $i = 1 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$.

 χ (0.1, 0.01 или 0.001 См/см²). Если при $\chi = 0.1$ и 0.01 См/см² в течение продолжительного времени потенциал почти равен начальной величине, близкой к V = 2.96 В, то при $\gamma = 0.001$ См/см² (рис. 1, врезка) потенциал сразу же начинает быстро уменьшаться. Сравним теперь кривые 1, 2 и врезку на рис. 2. На кривых 1, 2 в течение долгого времени плотность габаритного тока разряда ЛКА Ј практически не растет, на втором наблюдается прямо противоположное – уже на участке, близком к горизонтальному, наблюдается заметный рост Ј. Происходит это потому, что в первом случае множитель $\exp(-\beta'\eta_{\mathfrak{I}}F/RT)$ (формула (13)), стоящий перед интегралом на первом этапе разряда ЛКА, тождественно равен 1, во втором же случае он заметно увеличивается.

Значение экспоненциального множителя влияет и на величину времени разряда (4638.4 с для кривой 2 на рис. 1 и считанные секунды на врезке к рис. 1) и величину полученной емкости при разряде (C = 418.49 Кл/см² на рис. 3, кривая 2 и C == 16 Кл/см² на врезке к рис. 3). Следует также отметить, что при расчетах была использована очень малая толщина AC пористого электрода ($L = \delta = 6$ мкм), которая, тем не менее, обеспечивает достаточно высокие величины получаемой емкости ЛКА при разряде.

Из представленного описания модели разряда ЛКА следует необходимость использования малых значений параметра i/χ где i – плотность тока разряда, а χ – удельная проводимость ионов лития. Как уже было отмечено выше, при моделировании предполагалось, что катод имеет идеальную гомопористую структуру, и процесс разряда протекает фактически в отдельной извилистой поре с постоянным радиусом. Возникает право-



Рис. 4. Разрядные кривые ЛКА, записанные при различных концентрациях $LiClO_4$ в тетраглиме: 1 - 0.05, 2 - 0.1, 3 - 0.2, 4 - 0.5, 5 - 1.0, 6 - 1.25 М. Активный материал положительного электрода – VHT_{OH} (0.6 Mr_C/cm^2). Плотность тока 0.12 MA/cm^2 .

мерный вопрос, сохранятся ли рекомендации, полученные для изученной выше отдельной поры, в гораздо более сложно устроенной реальной пористой структуре катода, в которой имеются два типа пор — макропоры и мезопоры. Первые поставляют в катод кислород, вторые обеспечивают объемы для накопления пероксида лития. Соответственно, пористая структура катода сложена из двух кластеров макропор и мезопор [26]. При этом мезопоры, в которых накапливается пероксид лития, могут иметь различные длины, а структура мезопор может быть устроена сложным неординарным образом. Ответ на этот только что поставленный вопрос изложен в следующем разделе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Результаты проведенного моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при разряде ЛКА типа "Swagelok" с жидким апротонным электролитом. В качестве материала положительного электрода были выбраны углеродные нанотрубки, обработанные раствором щелочи (УНТ_{он}), ранее показавшие высокие характеристики при испытаниях в составе ЛКА [5, 6, 24]. В качестве электролита на основании данных [6] использовали раствор LiClO₄/тетраглим, который готовили из перхлората лития (сухой, для батарей 99.99%) в различных концентрациях и тетраглима, предварительно осушенного с помощью молекулярных сит до содержания воды менее 20 ррт. Анодом служила литиевая фольга. Структура УНТ_{он}, методика формирования положительного электрода, сборки и испытаний ячейки ЛКА "Swagelok" подробно описаны в [5, 6, 23].

Перед испытаниями ячейку ЛКА продували кислородом ("ос.ч.") до установления стабильного напряжения разомкнутой цепи, затем измеряли высокочастотное сопротивление системы (R_s), обусловленное преимущественно сопротивлением электролита. Величину R_s определяли с помощью стандартного метода спектроскопии электрохимического импеданса [27]. На основании R_s [Ом] рассчитывали электропроводность χ [См/см²] по следующей формуле:

$$\chi = 1/R_{\rm s}S,\tag{18}$$

где S – геометрическая площадь поверхности положительного электрода (1.13 см²).

Испытания ЛКА проводили путем регистрации разрядной кривой в гальваностатическом режиме, останавливая эксперимент при снижении напряжения до 2 В. На рис. 4, 5 представлены результаты испытаний ЛКА и измерения удельной электропроводности. Как видно, наибольшая емкость достигается при концентрации LiClO₄ 0.5 М и соответствует продолжительности разряда 85 ч. Величина χ растет с увеличением концентрации соли от 0.05 до 1 М и далее практически не изменяется (рис. 4). Разрядная емкость снижается при увеличении концентрации соли от 0.5 до 1.25 М.

Можно отметить определенную близость полученных результатов к экспериментальным данным, описанным в [13, 14]. В цитируемых работах также наблюдалось увеличение разрядной емкости ЛКА с ростом концентрации Li⁺ от 0.1 до 0.4— 0.75 М. Дальнейший рост концентрации сопровождался выходом на плато или снижением разрядной емкости. При этом в отличие от [13], в настоящей работе не наблюдалось снижения проводимости электролита при концентрации Li⁺ выше 1 М (рис. 5). Как показано в [13], при увеличении концентрации литиевой соли выше 1 М не происходит снижения растворимости кислорода, с другой стороны, коэффициент диффузии кислорода уменьшается вследствие возрастания вяз-



Рис. 5. Зависимости разрядной емкости ЛКА и электропроводности от концентрации LiClO₄ в тетраглиме.

кости электролита [14]. Это позволяет предположить, что снижение емкости ЛКА при концентрации Li⁺ выше 1 М (рис. 5) обусловлено транспортными затруднениями по доставке кислорода. Другой возможной причиной снижения емкости, согласно [13], может быть изменение структуры осадка: при низких концентрациях соли образуются крупные сферические частицы Li₂O₂, а при высоких концентрациях — осадок пленочной структуры с более выраженными пассивирующими свойствами.

При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, необходимо еще раз отметить, что описанная модель разряда ЛКА ограничена рассмотрением реакции образования Li_2O_2 как процесса, протекающего в отдельной поре монопористого материала. При этом УНТ_{ОН}, использованные в экспериментах, характеризуются сложной структурой, близкой к бимодальному типу, включающей как крупные, так и мелкие поры [6, 24]. Кроме того, при моделировании не учитывалось возможное изменение структуры Li₂O₂ при варьировании концентрации соли, а также увеличение сопротивления транспорта ионов лития и кислорода в зону образования Li_2O_2 по мере роста осадка. Эти факторы, вероятно, могут объяснить расхождение в значениях продолжительности разряда и напряжения его окончания в расчетных и экспериментальных данных. С другой стороны, увеличение емкости с ростом концентрации LiClO₄ от 0.05 до 0.5 М сопровождается снижением параметра i/χ , что согласуется с результатами моделирования. При концентрации соли 1-1.25 М достигается предельное значение χ и, соответственно, минимальное значение *i*/χ. Согласно разработанной модели разряда ЛКА, в этих условиях емкость должна достигать предельного значения. Однако, как следует из рис. 5, увеличение концентрации соли от 0.5 до 1.25 М приводит к заметному снижению емкости. Очевидно, необходимо дальнейшее совершенствование предложенной модели с учетом влияния природы растворителя, концентрации электролита на скорость диффузии кислорода и структуру осадка Li₂O₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы разработки литий-кислородных аккумуляторов (ЛКА), высокоемких устройств хранения энергии (теоретическая энергоемкость – 3500 Вт ч/кг [4]), привлекают повышенное внимание исследователей. Однако в настоящее время Li–O₂ батареи пока еще находятся на стадии лабораторных испытаний. Реальные величины разрядной емкости и плотности энергии ЛКА остаются далеки от теоретических. Заряд сопровождается резким ростом потенциала положительного электрода, что ускоряет деградацию электролита и катодных материалов. Процессы заряжения и разряда занимают много времени, что обусловлено необходимостью использования крайне малой величины плотности тока (десятые доли мА/см²).

В настоящей работе исследованы факторы, ограничивающие допустимую плотность тока при разряде ЛКА. Ключевым параметром при теоретическом моделировании процесса разряда в области низких значений проводимости оказалось отношение плотности тока к удельной проводимости ионов лития в электролите $-i/\chi$. Модельные расчеты показывают, что добиться высоких характеристик разряда удается лишь при малых значениях параметра i/χ (0.001 В и ниже). Следовательно, для электролита с фиксированной проводимостью χ невозможно увеличивать плотность тока *i* в широких пределах.

Одним из возможных путей решения этой проблемы могло бы стать увеличение концентрации соли лития в электролите. Однако, как было показано в экспериментальной части, при возрастании концентрации солей лития быстро достигается предельная величина проводимости электролита. Другими возможными эффектами роста концентрации соли могут быть торможение диффузии кислорода и образование осадка Li_2O_2 в виде пленки, пассивирующей поверхность электрода. Вследствие одновременного влияния этих факторов на практике обычно используют низкую плотность тока ~ 10^{-4} A/см² и электролиты с концентрацией соли лития, не превышающей 1 М.

Причина выбора при разряде ЛКА плотности тока ~ 10^{-4} A/см² требует дополнительных пояснений. Существует значительное количество работ [10, 28–33], где с помощью модельных расчетов и экспериментов делались попытки проводить разряд ЛКА с плотностями тока, отличными от принятой величины $i^* = 10^{-4} \text{ А/см}^2$. Если брались плотности тока $i > i^*$, то при этом существенно уменьшалась полученная конечная удельная емкость разряда ЛКА. Если же, напротив, рассматривался случай $i < i^*$, то это неожиданно приводило к некоторому возрастанию емкости (причина этого явления была объяснена в [20]), но при этом при дальнейшем уменьшении величины плотности тока і начиналось резкое увеличение продолжительности времени разряда ЛКА. Так что использование величины $i^* = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ на практике представляет собой как бы результат своеобразной оптимизации проведения процесса разряда ЛКА.

Однако на повестке будущих исследований процесса разряда ЛКА остается нерешенным вопрос о том, почему выбирается именно величина $i^* = 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, а не какое-то иное значение плотности тока.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abraham K.M., Jiang Z. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1.
- Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J. et al. // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 19.
- Tran C., Yang X.-Q., Qu D. // J. Power Sources. 2010. V. 195 (7). P. 2057.
- 4. Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
- 5. Богдановская В.А., Корчагин О.В., Тарасевич М.Р. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. С. 232.

6. Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Tripachev O.V. et al. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 209. № 115164.

- Yang X.-h., He P., Xia Y.-y. // Electrochem. Comm. 2009. V. 11 (6). P. 1127.
- Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113 (46). P. 20127.
- Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114 (19). P. 9178.
- Albertus P., Girishkumar G., McCloskey B. et al. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158 (3). P. A343.
- 11. Chirkov Y.G., Korchagin O.V., Andreev V.N. et al. // Advances in Intelligent Systems and Computing. 2019. P. 52.
- 12. Sandhu S., Fellner J., Brutchen G. // J. Power Sources. 2007. V. 164 (1). P. 365.
- 13. Jingwen Chen, Chunguang Chen, Tao Huang et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 20708.
- Mohazabrad F, Fangzhou Wang, Xianglin Li // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. A2623.
- Eunjoo Yoo, Yu Qiao, Haoshen Zhou // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 18318.
- Williford R.E., Zhang J. // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 1164
- 17. *Read J., Mutolo K., Ervin M. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1351.
- Peng Tan, Wei Kong, Zongping Shao et al. // Progress in Energy and Combustion Science. 2017. V. 62. P. 155.
- Dabrowski T., Struck A., Fenske D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162 (14). P. A2796.
- Чирков Ю.Г., Андреев В.Н., Ростокин В.И. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2018. № 4-6. С. 95.
- Богдановская В.А., Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 549.
- Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021 (в печати).
- Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 345.
- Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Radina M.V. et al. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 873. № 114393.
- 25. Louis C., Benoit R.L. // Electrochimica Acta. 1973. V. 18 (1). P. 7.
- 26. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Андреев В.Н. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 3. С. 246.
- 27. Nelson R., Weatherspoon M.H., Gomez J. et al. // Electrochem. Comm. 2013. V. 34. P. 77.
- 28. Andrei P., Zheng J.P., Hendrickson M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157 (12), A1287.
- 29. *Jie Li, Zipeng Su, Tianyu Zhan et al.* // J. Electrochem. Soc.2019 V. 166 (15). P. A3606.
- 30. Yun Wang // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 239.
- Girishkumar G., McCloskey B., Luntz A.C. et al. // J. Phys. Chem. Letters. 2010. V. 1. P. 2193.
- Jung C.Y., Zhao T.S., An L. // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 440.
- 33. Read J. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. A1190.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 12 2021

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 721.534.13:678:746.522

СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФОТОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТАХ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИИМИДОВ С КРАСИТЕЛЯМИ РИЛЕНОВОГО РЯДА

© 2021 г. Б. М. Румянцев^{*a*}, В. И. Берендяев^{*a*}, С. Б. Бибиков^{*a*,*}

^а Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия *e-mail: sbb.12@yandex.ru

> Поступила в редакцию 29.01.2020 г. После доработки 17.05.2021 г. Принята к публикации 18.05.2021 г.

При сенсибилизации слоев фотопроводящих полиимидов смесью двух красителей риленового ряда с целью получения панхроматической чувствительности обнаружено значительное (в 5–6 раз) усиление фотоэлектрической чувствительности (до $300 \text{ м}^2/\text{Дж}$) и квантового выхода фотогенерации заряженных носителей в полосе поглощения длинноволнового красителя с поглощением в области 600-720 нм в присутствии коротковолнового – с поглощением в области 400-600 нм (синергический эффект). Установлено, что в условиях синергического эффекта наблюдается также увеличение дрейфовой длины носителей. В сэндвич-ячейках с (Al, ITO)-электродами (Indium Tin Oxide(ITO)) обнаружен и исследован фотовольтаический эффект. Предложен возможный механизм эффекта.

Ключевые слова: сенсибилизация, фотоэлектрическая чувствительность, полиимиды, красители, синергический эффект, фотогенерация, заряженные носители тока **DOI:** 10.31857/S0044453721120177

Ранее [1, 2] было обнаружено, что производные красителей риленового ряда (N,N'-бис(2фенилэтил)-3,4,9,10-периленбис(дикарбоксиимид) (Д1) в агрегированной форме и N,N'бис(2.6-диизопропилфенил) террилен-3.4.11.12тетракарбоксидиимид (Д2)) являются эффективными допантами-сенсибилизаторами активных слоев фотовольтаических ячеек и электрофотографических слоев на основе композитов растворимых фотопроводящих полиимидов (ПИ) в спектральной области 400-620 (Д1) и 620-720 нм (Д2). При использовании смеси двух красителей (Д1 + Д2) с целью получения композитов с панхроматической фотоэлектрической чувствительностью (ФЭЧ) (400-720 нм) обнаружено значительное усиление ее и квантового выхода фотогенерации носителей тока в полосе поглошения Д2, обусловленное присутствием красителя Д1 (синергический эффект (СЭ), состоящий во взаимном усилении действия двух допантов-сенсибилизаторов). Исследование СЭ для ряда ПИ на основе производных дифенилбензидина с отличающимися диимидными фрагментами показало, что эффект наиболее сильно выражен в случае полимеров, склонных к частичной кристаллизации. В этом случае спектральная зависимость ФЭЧ совпадает с характерным молекулярным спектром поглощения красителя в разбавленном растворе [3]. Сделан вывод, что главный вклад в эффективность фотогенерации носителей обусловлен неагрегированными молекулами Д2 в смешанных микрокристаллах красителей, образование которых вызвано кристаллизацией полимерной матрицы. Предположено, что механизм СЭ состоит в эффективном последовательном переносе электрона с донорного фрагмента ПИ на возбужденную молекулу Д2 через микрокристалл Д1. Обнаружено, что в условиях СЭ наблюдается также увеличение дрейфовой длины носителей и улучшение генерационных параметров ион-радикальных пар (начального разделения и выхода пар) при возбуждении в полосе Д2. Получены рекордные значения ФЭЧ (до 300 м²/Дж) и квантового выхода фотогенерации носителей в видимой области спектра. Слои обладают остаточной ФЭЧ (1-10 м²/Дж) в ближней ИК-области. На основе разработанных слоев изготовлены фотовольтаические ячейки с (Al, ITO)-электродами (Indium Tin Oxide(ITO)) и исследованы их характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оригинальные растворимые фотопроводящие полиимиды на основе N,N'-бис(*n*-аминофенил)-N,N'-дифенилбензидина [4]:



где X = O (ПИ1); - (ПИ2); CO (ПИ3); S (ПИ4).

Синтез и их характеристики даны в [4], MM == 30000-60000. Полиимиды ПИ1-ПИ4 отличаются величиной сродства диимидного (акцепторного) фрагмента цепи Е_а и его стерическим фактором, определяющим способность ПИ к частичкристаллизации, характер ной силу И (межцепной или внутрицепной) электронного донорно-акцепторного (ЭДА) взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) [5]. Последнее определяет фотоэлектрические и оптические свойства ПИ [5]. В качестве допантов-сенсибилизаторов ФЭЧ синтезированы и использованы красители риленового ряда:

 N,N'-бис(2-фенилэтил)-3,4,9,10-периленбис(дикарбоксиимид) (краситель Д1) [1];

– N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)террилен-3,4,11,12-тетракарбоксиимид (краситель Д2) [3, 6].

Красители обладают взаимно дополняющими длинноволновыми полосами поглощения 400– 620 нм с максимумом 530 нм (краситель Д1) и 620–720 нм с максимумом 655 нм (краситель Д2), а также высокими коэффициентами экстинкции и выходом люминесценции в растворе и в инертной полимерной матрице, близким к 1. Красители склонны к агрегированию при достаточно высокой концентрации. Спектр люминесценции Д1 в агрегированном состоянии хорошо перекрывается со спектром поглощения Д2, так что возможен эффективный безызлучательный перенос энергии (БПЭ) от возбужденных состояний агрегата Д1* к Д2.

Так как все компоненты отличаются высокой фото-, термо- и радиационной стойкостью, слои готовили путем полива совместного раствора полимера и красителей в тетрахлорэтане на предварительно прогретые до $60-100^{\circ}$ С проводящие стеклянные подложки (покрытие ITO) в обычных условиях с последующей сушкой при температуре $80-110^{\circ}$ С в течение нескольких часов на воздухе. Толщина слоев d = 2-3 мкм.

ФЭЧ образцов измеряли электрофотографическим способом [7] при зарядке полимерного слоя в поле положительного или отрицательного коронного разряда и разрядке возникающего поверхностного потенциала, индуцированном монохроматическим светом лампы накаливания. Величину ФЭЧ определяли следующим образом:

$$S_{\lambda} = (I_{\lambda}t_{1/2})^{-1},$$

где ($I_{\lambda}t_{1/2}$) — величина экспозиции полуспада, необходимой для разрядки слоя под действием света с интенсивностью I_{λ} до половины его начальной величины, $t_{1/2}$ — соответствующее время полуспада начального потенциала.

Квантовый выход фотогенерации заряженных носителей тока β измеряли также в электрофотографическом режиме и определяли по формуле:

$$\beta = \frac{dU}{dt}\Big|_{t=0} \frac{k}{dI\lambda\Pi} f^{-1}\left(\frac{l_D}{d}\right),\tag{1}$$

где $\frac{dU}{dt}\Big|_{t=0}$ — начальная скорость фотоиндуцирован-

ного спада потенциала под действием света с интенсивностью *I*, k - коэффициент, учитывающийдиэлектрическую постоянную полимера и размер $ности всех величин, <math>\Pi - доля$ поглощенного слоем света, $f(l_D/d) - коэффициент сбора генерирован$ $ных носителей, <math>l_D = \mu E \tau$ – дрейфовая длина носителей в электрическом поле *E*, μ – подвижность носителей, $\tau - их$ время жизни. Вид функции $f(l_D/d)$ дается в [7], из него следует, что при $l_D/d > 1$ значение $f \approx 1$, а при $l_D/d < 1$ значение $f \approx l_D/d$.

Сэндвич-ячейки готовили путем вакуумного напыления Al-электрода на свободную поверхность полимерного слоя, толщина которого в этом случае составляла 0.25-1.0 мкм. Фотовольтаические характеристики (фототок короткого замыкания J_{K3} , напряжение холостого хода U_{XX} и фактор заполнения FF) и стационарную фотопроводимость ячеек измеряли с помощью установки с вакуумируемой камерой. Установка позволяла исследовать влияние внешнего магнитного поля H < 1 кЭ (при температуре T = 293 - 350 K), а также атмосферы различных газов на фотопроводимость и люминесценцию образцов. При исследовании люминесценции красителей в качестве инертной матрицы использовали синтезированные полиалканэфиримиды (ПАЭИ) - [8]. отличающиеся высокой прозрачностью в видимой области, отличными пленкообразующими свойствами и диэлектрическими характеристиками. Интегральную интенсивность люминесценции измеряли при помощи фотоумножителя ФЭУ-79Б со световодом при возбуждении монохроматическим светом (спектральные линии газоразрядной ртутной лампы среднего давления ДРК-120) или лампой накаливания со стеклянными светофильтрами. Эффективность люминесценции определяли следующим образом:

$$F = \frac{L\Pi_0}{L_0\Pi},\tag{2}$$

где L и Π — интенсивность люминесценции и доля поглощенного света, L_0 и Π_0 — то же для образца сравнения с известным выходом.

При исследовании спектров люминесценции использовали спектрофлуориметр "Панорама".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные зависимости ФЭЧ в полиимидных матрицах

Рисунок 1 иллюстрирует СЭ, состоящий в значительном усилении ФЭЧ в полосе поглощения красителя Д2 (600-720 нм) в слоях композитов ПИЗ со смесью красителей Д1 + Д2 (с соотношением масс 2:3 и общим содержанием 50 мас. %) (кривая 1) по сравнению с композитом ПИЗ с отдельным красителем Д2 (кривая 2) при том же содержании, что и в смеси. При этом в полосе поглощения Д1 (400-600 нм) (рис. 1, кривая 3) СЭ выражен слабее или вообще отсутствует. СЭ наблюдается и при других соотношениях компонентов Д1 и Д2 в смеси (4:1, 1:1) при том же обшем содержании. Исследование ФЭЧ композитов при различных соотношениях масс компонентов и общим содержанием показало, что максимальный СЭ наблюдается при примерно равном их соотношении и общем содержании 40-50 мас. %. При таком содержании оба красителя находятся в слое в агрегированном состоянии. Для Д1, у которого отсутствует значительное концентрационное тушение люминесценции, этот вывод подтверждается исследованием концентрационной деформации спектра люминесценции в матрице ПАЭИ [8], для Д2 – значительным концентрационным ее тушением.

При поливе композитов на нагретые подложки с последующей сушкой при $80-100^{\circ}$ С возможно образование микрокристаллов, в том числе смешанных. Исследование СЭ для композитов ряда ПИ1, ПИ2, ПИ3, ПИ4 с одинаковым оптимальным соотношением красителей Д1 и Д2 в смеси (2:3) и общим содержанием 50 мас. % показало, что наибольший эффект (с отношением величин ФЭЧ в максимуме Д2 (655 нм) ~ 10^5-10^6) наблюдается в случае ПИ2, меньше (2–3 раза) для ПИ1 и ПИ3, а в композитах на основе ПИ4 – СЭ отсутствует. Поскольку именно в этом ряду (ПИ4 – ПИ1 – ПИ3 – ПИ2) возрастает способность по-



Рис. 1. Спектральные зависимости ФЭЧ для слоев композитов: *1* – ПИЗ + 20 мас. % Д1 + 30 мас. % Д2 (синергическая смесь); *2* – ПИЗ + 30 мас. % Д2; *3* – ПИЗ + 20 мас. % Д1. Положительная зарядка свободной поверхности.

лимерной матрицы к частичной кристаллизации [9], можно сделать вывод, что имеется корреляция величины СЭ с этой способностью. Следует отметить, что ряд возрастания интенсивности межцепного ЭДА-взаимодействия отличается от приведенного выше: ПИ1 – ПИ4 – ПИ2 – ПИ3, так что корреляции СЭ с этим взаимодействием не наблюдается. Таким образом, образование упорядоченных (кристаллических) областей в полимерной матрице и агрегирование (микрокристаллизация) красителей-допантов, вероятно, являются условиями возникновения СЭ.

Другая особенность проявления СЭ – подобие спектральной зависимости ФЭЧ молекулярному спектру поглощения красителей в разбавленном растворе, особенно для Д2 (максимумы 600 и 655 нм [3]), и значительное отличие ее от спектра поглощения слоя композита, для которого характерна сильная концентрационная деформация, обусловленная агрегированием красителей и рассеянием, так как оптическая плотность слоев в максимуме поглощения превышает 1. В случае отсутствия СЭ (композиты ПИ4) наблюдается подобие спектра ФЭЧ деформированному спектру поглощения объема слоя. Отсюда следует, что в условиях наблюдения СЭ основной процесс фотогенерации носителей (дырок при положительной зарядке поверхности) происходит с участием изолированных молекул Д2 в приповерхностном слое Δ , составляющем некоторую долю от общей толщины слоя (2-3 мкм). При этом высокая величина $\Phi \Theta \Psi$ (до 300 м²/Дж) свидетельствует о том, что генерированные в слое Δ носители

транспортируются через слой толщиной d = 2 -3 мкм к отрицательно заряженному ITO-электроду, так что их дрейфовая длина в поле *E* равна $l_D =$ $= \mu E \tau > 2 - 3$ мкм (μ и τ – подвижность и время жизни носителей). Эта оценка при $E = (2-3) \times$ $\times 10^{5}$ B/см и $\tau < 10^{-5}$ - 10^{-6} с означает, что подвижность дырок в данном случае довольно высока: $\mu^+ > 10^{-4} \, \text{см}^2 / (\text{B c})$. Так как транспорт лырок происходит путем прыжков по донорным фрагментам ПИ, такая подвижность возможна за счет частичной упорядоченности (образование кристаллических областей) полимерной матрицы и образования микрокристаллов красителей. Ранее в [10] было показано, что, несмотря на собственную проводимость *n*-типа частиц красителя Д1, композиты ПИ1 – ПИ4 с этими частицами имеют выраженный *р*-характер фотопроводимости. Только в случае полимеров с более высоким потенциалом ионизации донорного фрагмента ($I_D \ge$ ≥ 7.43 эВ) (полиэфиримиды, карбазолилсодержащие полимеры) композиты с частицами Д1 имеют *п*-тип проводимости [11]. В случае кристаллизующейся матрицы (ПИ2) введение красителя Д2 и образование его частиц (микрокристаллов) приводят к улучшению транспорта дырок и суще-

ственному росту темновой проводимости слоев композитов ПИ2 + Д2, наблюдаемому по снижению максимального потенциала зарядки с ростом содержания красителя. В случае композитов ПИ1, ПИ3 и ПИ4 такого влияния не наблюдается.

Особенностью СЭ является также примерно одинаковая величина максимумов в спектре ЭФЧ в полосах поглощения Д1 (530 нм) и Д2 (655 нм), что обусловлено возможным безбарьерным переносом электронов (БПЭ) от возбужденного состояния частиц Д1* к Д2.

Следует отметить, что слои композитов, сенсибилизированные синергической смесью красителей, на спаде полосы поглощения имеют чувствительность ~1–10 м²/Дж в ближней ИК-области спектра (до 800–900 нм). ФЭЧ в ИК-области, вероятно, обусловлена образованием КПЗ красителя с донорными фрагментами ПИ, так как край полосы поглощения самого Д2 находится при 720 нм [3]. Известно, что красители из класса терриленимидов и периленимидов служат эффективными электронными акцепторами с высоким сродством $E_a \ge 2$ эВ, способными принять и стабилизировать более одного электрона. Образование КПЗ усиливается в синергической смеси, так как оба красителя являются акцепторами.

Квантовый выход фотогенерации носителей

Квантовый выход фотогенерации носителей β и его полевую зависимость определяли по формуле (1) в электрофотографическом режиме, считая функцию сбора $f \approx 1$, так как дрейфовая длина

 $l_D > d$, как было показано выше. Обнаружено, что в композите ПИ2, допированном синергической смесью красителей, квантовый выход фотогенерации в максимуме поглощения Д2 (655 нм) выше, чем для простого композита ПИ2 + Д2, в то время как в максимуме Д1 (530 нм) отличие гораздо меньше. Степенная полевая зависимость

 $\beta(E) \sim E^n$ (n > 1) свидетельствует о том, что фотогенерация носителей происходит в результате термополевой диссоциации ион-радикальных пар (ИРП). В рамках модели Онзагера [12] можно оценить величину начального разделения в ИРП (r₀) и их выход Φ_0 . Эти оценки показывают, что СЭ проявляется не только в росте величин ФЭЧ и β в максимуме поглощения Д2 (655 нм), но и начального разделения r₀ (до 4.7-5.0 нм). В то же время величины r_0 и Φ в максимуме поглощения Д1 (530 нм) мало отличаются от соответствующих величин для композита ПИ2+Д1. Максимальная величина β для композитов с синергической смесью красителей составляет $\beta = 10^{-1}$ ($E = 2.4 \times$ $\times 10^5$ В/см). Однако, если учесть, что фотогенерация происходит в поверхностном слое $\Delta < d$, как было указано выше, квантовый выход фотогенерации в этом слое будет в несколько раз выше (в d/Δ раз) и приближается к значению $\beta = 0.5 - 0.6$, что указывает на почти предельную эффективность фотоэлектрического преобразования в этом слое.

Фотовольтаический эффект и фотопроводимость

Для сэндвич-ячеек с (Al, ITO)-электродами и активным слоем на основе композитов ПИ2 с синергической смесью красителей Д1 и Д2 обнаружен и исследован фотовольтаический (ФВ) эффект. В отличие от ячеек на основе композитов ПИ2 + Д1 наблюдается панхроматическая чувствительность ячеек во всей видимой области спектра 400-700 нм. Взаимное усиление действия двух красителей (СЭ) наблюдается и для ФВ-ячеек, хотя в этом случае величины максимумов ФЭЧ (J_{K3}/I , где J_{K3} – фототок короткого замыкания, І – энергетическая интенсивность возбуждения) для двух красителей (530 и 655 нм) не равны, и их соотношение зависит от способа возбуждения: при возбуждении через прозрачный ІТОэлектрод максимум 530 нм (Д1) выше, а при возбуждении через частично прозрачный Al-электрод (с пропусканием $T \approx 1-3\%$) – выше максимум при 655 нм (Д2). Такое перераспределение (асимметрия) связано с дополнительным вкладом фотогенерации на интерфейсах электродов с активным полимерным слоем в ФВ-эффект (электродные реакции). Как показывает рассмотрение взаимного расположения НВМО Д1 и Д2, ВЗМО для ПИ2 и работ выхода для электродов

(энергетической диаграммы) при возбуждении через ІТО-электрод выгоден процесс фотогенерации электронов на частицах Д1 с последующей нейтрализацией образовавшейся дырки электроном из ІТО-электрода (электродная реакция). При возбуждении через Al-электрод выгодна фотогенерация дырок при возбуждении в полосе Д2 в результате перехода фотоэлектрона с Д2* на Alэлектрод (тоже электродная реакция). Разумеется, в обоих случаях имеется и объемная фотогенерация носителей путем термополевой диссоциации ИРП, о которой упоминалось выше. Поскольку, в отличие от электродных реакций, диссоциация ИРП – магниточувствительный процесс (магнитный спиновый эффект сверхтонкого диапазона [13]), наблюдение влияния магнитного поля (*H* < 1 кЭ, *T* = 293–350 К) на фотопроводимость слоев композитов при различных условиях возбуждения позволяет оценить вклад объемных и электродных механизмов фотогенерации. Действительно, при возбуждении через ITО-электрод влияние магнитного поля наблюдается только в полосе Д2 (когда главным является вклад объемной фотогенерации) и отсутствует в полосе Д1, когда главный механизм фотогенерации – электродная реакция, как указано выше.

При возбуждении через ІТО-электрод в полосе Д1 (400-620 нм) максимальная величина J_{K3}/I составляет 2.5 мА/Вт, при возбуждении через Аlэлектрод в полосе Д2 (620-720 нм) величина $J_{\rm K3}/I \approx 0.2 - 0.3$ мА/Вт, а при учете пропускания Аl-электрода (T = 1.2%), соответственно $J_{K3}/I =$ = 16.7–25 мА/Вт. Измеренные значения фактора заполнения (FF = 0.25) и напряжения холостого хода $U_{xx} = 1.2$ В (полярность +Al, –ITO) позволяет определить максимальную энергетическую эффективность конверсии в видимой области $\eta = (J/I) \times FF \times U \approx 0.07 - 0.08\%$ при возбуждении через ІТО-электрод в полосе Д1 (450-550 нм) и $\eta \approx 0.5 - 0.7\%$ при возбуждении через Al-электрод в полосе Д2 (620-720 нм) (с учетом пропускания Al-электрода).

Обнаружен значительный (на порядок величины) рост фототока короткого замыкания при умеренном нагреве (на 30–40 К) (в том числе за счет неактиничного ИК-света источника – лампы накаливания) с энергией активации 0.8–1.2 эВ. Так как цикл нагрев—остывание приводит к частичному необратимому снижению исходной величины фототока (как это происходит при наблюдении кинетики термостимулированных токов [14]), есть основание полагать, что наблюдаемый термостимулированный фототок также частично обусловлен фото- и термополевым стимулированием пуль-френкелевских пар, образующихся на границе частиц красителей с полимером, как и в [15].

Механизм синергического эффекта

Обнаружено, что концентрационное тушение выхода люминесценции Д2 сопровождается аналогичным снижением квантового выхода фотогенерации носителей тока в композитах ПИ + Д2, причем обе зависимости коррелируют с вычисленным концентрационным снижением числа изолированных молекул. Так как в композитах ПИ + Д2 наблюдается полное тушение люминесценции красителя, ее концентрационное тушение изучено в композитах инертного (нефотопроводящего) полимера (полиалканэфиримида (ПАЭИ [8]). Это позволяет связать концентрационное тушение L и β с образованием агрегатов красителя. В композитах ПИ с синергической смесью красителей при образовании смешанных агрегатов концентрационное снижение величины β устраняется. Таким образом, в смешанных агрегатах красителей изолированные молекулы Д2 участвуют в процессе фотогенерации дырок в ПИ, даже несмотря на то, что они отделены от донорных фрагментов полимера ПИ молекулами Д1. Это означает, что перенос электрона к Д2* от ПИ происходит с участием молекул Д1 агрегата с последующей перезарядкой образующегося заряженного состояния Д1⁺ и выходом его к поверхности частицы, граничащей с полимером (интерфейсу):

$$\Delta 2^* + \Delta 1 \to \Delta 2^{-\bullet} + \Delta 1^{+\bullet} \tag{3}$$

(перенос электрона в объеме агрегата),

$$\exists l^{+\bullet} + \exists l \to \exists l + \exists l^{+\bullet} \tag{4}$$

(транспорт заряда и перезарядка на и интерфейсе),

$$\mathcal{A}l^{+\bullet} + \Pi \mathcal{U} \to \mathcal{A}l + \Pi \mathcal{U}^{+\bullet} \tag{5}$$

(генерация дырки в полимере).

Процессы (3)-(5) представляют собой схему последовательного переноса электрона от ПИ к Д2* через молекулы Д1, который и является механизмом синергического эффекта. Выигрыш при этом состоит в устранении концентрационного тушения выхода фотогенерации при высоком содержании красителя Д2. Для доказательства наличия процесса переноса электрона от Д1 к Д2* (3) изучены тушение люминесценции Д2 и фотогенерация носителей в композитах ПАЭИ со смесью красителей. Обнаружено тушение люминесценции Д2 для различных его концентраций (от самых низких, когда агрегирование отсутствует, до самых высоких) в присутствии постоянной концентрации молекул Д1 (20 мас. %), обусловленное процессом переноса электрона (3). Это тушение растет с ростом содержания Д2, но зна-

чительно превосходит концентрационное тушение для композитов ПАЭИ + Д2. Процесс фотопереноса электрона (3) приводит и к фотогенерации носителей тока и ФЭЧ для этих композитов как в полосе Д1, так и в полосе Д2 с гораздо более низкими значениями величин, чем для композитов ПИ. При этом меняется и тип проводимости: вместо дырочной для композитов ПАЭИ наблюдается электронная (*n*-тип), причем для синергической смеси дрейфовая длина электронов, определяемая из полевых зависимостей $\beta(E)$ (1) возрастает. Это позволяет предположить, что в смешанных агрегатах происходит эффективный безбарьерный транспорт электронов не только между одинаковыми, но и разными молекулами красителей:

$$\mathcal{A}2^{-\bullet} + \mathcal{A}1 \to \mathcal{A}2 + \mathcal{A}1^{-\bullet}.$$
 (6)

Смешанный транспорт электронов, вероятно, определяется особенностью смеси красителей, имеющих практически одинаковые значения сродства: первые потенциалы электрохимического восстановления для Д1 и Д2 составляют -0.85 В и -0.83 B, соответственно [3]. Это объясняется тем, что, несмотря на различную степень сопряжения в них, величина сродства определяется одними и теми же дикарбоксиимидными группами, стабилизирующими перенесенный электрон. Следовательно, перенос электрона между ними (3) происходит без энергетического барьера ($\Delta E = 0.02$ эВ, что меньше единиц kT), а стало быть, возможен эффективный транспорт электронов в смешанных агрегатах. Таким образом, в композитах ПИ с синергической смесью подвижны не только дырки в частично кристаллизующейся полимерной матрице, но и электроны вдоль проводящей цепочки агрегатов. Это, в свою очередь, приводит к улучшению и дырочного транспорта, так как неподвижные электроны на интерфейсе агрегатов с полимером служат эффективными центрами захвата дырок (кулоновские ловушки). Следует отметить, что в схему превращений (3)–(5) не включен процесс переноса электрона от полимера к возбужденным частицам (агрегатам, молекулам) Д2* ввиду его невысокой эффективности. Отдельное исследование этого процесса по тушению люминесценции Д2^{*} донорными фрагментами ПИ в тройном композите ПАЭИ + Д2 + ПИ с варьируемым содержанием ПИ и постоянном содержании Д2 (C = 0.5 мас. % и C = 50 мас. %) показало, что величина тушения следует закону Перрена (не Штерна-Фольмера) от содержания ПИ с расстоянием переноса $R \sim 1.0$ нм. что намного меньше начального разделения в ион-радикальных парах (ИРП) в условиях наблюдения СЭ ($r_0 = 4.7-5.0$ нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сенсибилизации (допировании) слоев фотопроводящих ПИ смесью двух красителей риленового ряда с целью получения панхроматической чувствительности обнаружено значительное (в 5–6 раз) усиление ФЭЧ (до 300 м²/Дж) и квантового выхода фотогенерации заряженных носителей в полосе поглощения длинноволнового красителя Д2 (с поглощением 600–720 нм) в присутствии коротковолнового Д1 (с поглощением 400–600 нм) (синергический эффект (СЭ)). Установлено, что в условиях СЭ наблюдаются также увеличение дрейфовой длины носителей и улучшение генерационных параметров ион-радикальных пар (начального разделения r_0 до 4.7–5.0 нм и выхода Φ_0) в полосе поглощения Д2.

Показано, что появление СЭ связано с участием в процессе фотогенерации изолированных (неагрегированных) молекул Д2, образующихся в результате частичной кристаллизации полимерной матрицы и возникновения смешанных агрегатов (микрокристаллов) красителей. При этом отдельные молекулы Д2 изолированы внутри частиц Д1 (система гость—хозяин) или чередуются с молекулами Д1 в смешанных микрокристаллах (стопкообразная упаковка). Выявлена высокая эффективность фотогенерации носителей в условиях СЭ (квантовый выход до 0.5—0.6 в узком генерационном слое).

Сделан вывод, что механизмом СЭ является эффективный последовательный перенос электрона с донорного фрагмента ПИ на возбужденную молекулу Д2* через частицы Д1 в качестве промежуточного звена, в то время как прямой перенос электрона с ПИ на Д2* малоэффективен (расстояние переноса не превышает 1 нм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegel'skaya A.Yu., Kotov B.V. // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 2002. V. 384. C. 61.
- 2. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И. //* Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 48.
- 3. *Holtrup F.O., Muller G.R.J., Quante H. et al.* // Chem. Eur. J. 1997. V. 3. P. 219.
- Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М. и др. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
- 5. *Котов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.

- 6. Langhals H., Demmig S. // Chem. Ber. 1988. V. 121. P. 225.
- 7. Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.Г. Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 63 с.
- Нурмухаметов Р.Н., Берендяев В.И., Волкова Л.В. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 2010. Т. 77. № 4. С. 563.
- 9. *Котов Б.В., Капустин Г.В., Чвалун С.Н. и др.* // Высокомол. соед. сер. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 1972.
- 10. Rumyantsev B.M., Berendyaev V.I., Tsegel'skaya A.Yu. et al. // Synth. Metals. 2005. V. 152. P. 85.
- 11. Kuvshinsky N.G., Komko V.M., Kosijung S.E. // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 4. P. 805.
- 12. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 5. P. 554.
- 13. *Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М.* Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 294 с.
- 14. *Поуп М., Свенберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах, т. 1, пер. с англ. М.: Мир, 1985. С. 503–512.
- 15. *Румянцев Б.М., Берендяев В.И. //* Хим. физика. 2012. Т. 31. № 5. С. 18.